



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

JOSÉ MIRANDA DA SILVA FILHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ELÉTRICAS DAS MATRIZES
 $Mg_4Nb_2O_9$ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA
E MICRO-ONDAS

FORTALEZA

2017

JOSÉ MIRANDA DA SILVA FILHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ELÉTRICAS DAS MATRIZES
 $Mg_4Nb_2O_9$ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E
MICRO-ONDAS.

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA
2017

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)

S58e Silva Filho, José Miranda da.

Estudos das propriedades dielétricas e elétricas das matrizes Mg₄Nb₂O₉ para aplicação de componentes de rádio frequência e micro-ondas / José Miranda da Silva Filho. – 2017.
128 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Antenas Dielétricas Ressonadoras Cilíndricas. I. Título.

CDD 621.38

JOSÉ MIRANDA DA SILVA FILHO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ELÉTRICAS DAS MATRIZES
 $Mg_4Nb_2O_9$ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E
MICRO-ONDAS.

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

Aprovado em: 30 / 11 / 2017

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira
Universidade Federal do Pará (UFPA)

Prof. Dr. Glauco Fontgalland
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Teleinformática da UFC pela oportunidade de realizar o doutorado nesta instituição e em especial aos professores da pós-graduação que muito contribuíram para minha formação ética e profissional.

Ao professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra pela orientação, amizade e dedicação a este trabalho.

A todos os colegas do laboratório do LOCEM que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização satisfatória de todos os resultados aqui apresentados.

A minha Família pelo apoio.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos parceiros do laboratório LOCEM.

À Força aérea dos Estados Unidos (USAF).

RESUMO

As propriedades elétricas e dielétricas de micro-ondas das cerâmicas $Mg_4Nb_2O_9$ foram aqui estudadas e analisadas visando melhorar seus principais parâmetros constituintes: permissividade relativa (ϵ_r), fator de qualidade (Q) e coeficiente de temperatura na frequência de ressonância (τ_f) para a aplicação em dispositivos na faixa de microondas e radio frequência. No intuito de alcançar melhores valores das propriedades elétricas e dielétricas foram realizadas adições de V_2O_5 para uma comparação qualitativa e quantitativa através da análise de espectroscopia de impedância. As amostras com as melhores propriedades elétricas e dielétricas foram usadas para produzir as antenas ressonadoras dielétricas (DRA). Os parâmetros das (DRA) foram então usados para resolver os campos eletromagnéticos e gerar parâmetros de espalhamento para prever melhor desempenho dos dispositivos na faixa de microondas e rádio frequência utilizando software simulador HFSS baseado no método de elementos finitos.

Palavras-chave: Antenas Ressonadoras Dielétrica. Espectroscopia de Impedância Complexa. Frequência Micro-ondas.

ABSTRACT

The electrical and dielectric properties of microwave ceramics $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ were studied and analyzed to improve its main constituent parameters: relative permittivity (ϵ_r), quality factor (Q) and temperature coefficient of resonance (τ_f) for implementation in microwave and radio frequency devices. In order to achieve best values of electrical and dielectric properties, V_2O_5 additions in different percentages were carried out for a qualitative and quantitative comparison through analysis of complex impedance spectroscopy. The preparation and fabrication of resonator dielectric antennas (DRAs) using the samples with the best electrical and dielectric properties was also accomplished. The parameters of the (DRAs) were then used to solve the electromagnetic fields and generate scattering parameters to better predict performance of devices in a microwave and radio frequency range using HFSS simulator software based on the finite elements method.

Keywords: Dielectric Resonator Antennas. Complex Impedance Spectroscopy. Microwave Frequency.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	– Estrutura cristalina do sal de pedra (MgO).....	21
Figura 1.2	– Estrutura cristalina do Nb ₂ O ₅	21
Figura 1.3	– Estrutura molecular do óxido de magnésio com óxido de nióbio resultando niobato de magnésio.....	23
Figura 2.1	– (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica.....	26
Figura 2.2	– Representação de ε' e ε'' em função de 1/T.....	32
Figura 2.3	– Variação da parte real (ε_1) e imaginária (ε_2) da constante dielétrica (ε) em função da frequência de onda aplicada (Hz).....	34
Figura 2.4	– Diagrama de Argand para material com somente um tempo de relaxação baseado na equação de Debye.....	36
Figura 2.5	– O esquema de ε'_r e ε''_r , e $\tan \delta$ em função de ω baseado na equação Debye.....	37
Figura 2.6	– Esboço da curva de Cole – Cole para material dielétrico com um conjunto de tempo de relaxação baseado na equação de Cole – Cole..	38
Figura 2.7	– Ilustração do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).....	39
Figura 2.8	– Ilustração do dispositivo utilizado na medida de Micro-ondas pelo método Hakki-Coleman.....	49
Figura 2.9	– DRA alimentada através de sonda coaxial externa sobre plano terra...	52
Figura 2.10	– Modelo da DRA no software simulador HFSS.....	53
Figura 2.11	– Esquema do aparato de Courtney para medidas da constante dielétrica.....	55
Figura 3.1	– Fluxograma para produção das Cerâmicas Mg ₄ Nb ₂ O ₉	56
Figura 3.2	– Procedimentos para produção das Cerâmicas Mg ₄ Nb ₂ O ₉	58
Figura 3.3	– Etapas para a produção das Amostras.....	63
Figura 3.4	– Amostra de RDA para as medidas de micro-ondas usando técnica de monopólo.....	64
Figura 3.5	– Equipamentos para coleta de dados em rádio frequência variando a temperatura.....	65
Figura 3.6	– Pedestal de suporte das amostras.....	66
Figura 3.7	– Modelos de Relaxação Dielétricas.....	67
Figura 3.8	– Determinação das constantes de dispersão iniciais α e τ	67
Figura 4.1	– Difratomogramas padrão e o obtido através da moagem mecânica por 1h (CoK_{α} , $\lambda=1.789405$).....	68
Figura 4.2	– Refinamento para padrões de difração do observada e calculada da amostra de Mg ₄ Nb ₂ O ₉	70
Figura 4.3	– Padrões de difração das amostras após a sinterização.....	71
Figura 4.4	– Micrografias das amostras: (a) MN00 (b) MN02 (c) MN05 (d) MN10 escala de x1000 e $ \pm 2\mu\text{m}$	72
Figura 4.5	– Parte real da permissividade elétrica em função da frequência para as amostras MN00, MN02, MN05 e MN10 em temperatura ambiente....	74
Figura 4.6	– Perda dielétrica em função da frequência para as amostras MN00, MN02, MN05 e MN10 em temperatura ambiente.....	74

Figura 4.7 – Parte real da condutividade (σ_{dc}) em função da frequência para as amostras MN00, MN02, MN05 e MN10 em temperatura ambiente....	75
Figura 4.8 – Parte imaginária da permissividade versus frequência com diferentes temperaturas das amostras: MN00, MN02, MN05 e MN10.....	78
Figura 4.9 – Parte imaginária da permissividade versus a frequência com diferentes temperaturas das amostras: (a)MN00, (b)MN02, (c)MN05 e (d)MN10.....	80
Figura 4.10 – Variação da parte real da impedância elétrica Z_{Re} em função da frequência para diferentes temperaturas: (a) MN00 (b) MN02 (c) MN05 (d) MN10.....	83
Figura 4.11 – Variação da parte imaginária da impedância elétrica Z_{Im} para as amostras em diferentes temperaturas: MN00, MN02, MN05 e MN10, respectivamente.....	85
Figura 4.12 – Nyquist para as amostras em diferentes temperaturas: (a) MN00 (b) MN02 (c) MN05 e (d) MN10.....	87
Figura 4.13 – Ajuste dos dados experimentais para Z_{im} versus Z_{Re} da amostra MN02 para (a) 305°C; (b) 330°C; (c) 355°C e (d) 405°C	88
Figura 4.14 – Ajuste dos diagramas de Bode (a) 330°C; 380°C; 405°C e (d) Circuito Equivalente para MN02	89
Figura 4.15 – Ajuste dos dados experimentais para Z_{im} e Z_{Re} em função da frequência para amostra MN02 para (a-b) 430°C; (c-d) 405°C; (e-f) 380°C; (g-h) 355°C e (i-j) 330°C e (l-m) 305°C.....	91
Figura 4.16 – Condutividade em função da frequência para diferentes temperaturas: (a) MN00 (b) MN02 (c) MN05 e (d) MN10.....	93
Figura 4.17 – Energia de Ativação para a série de $Mg_4Nb_2O_9$: MN00, MN02, MN05 e MN10.....	94
Figura 4.18 – Parte real do modules para vários valores de frequência das amostras: (a) MN00; (b) MN02; (c) MN05; (d) MN10 para temperaturas diferentes temperaturas.....	96
Figura 4.19 – Parte complexa do modulo para vários valores de frequência das amostras: a) MN00 b) MN02 c) MN05 d) MN10 para temperaturas diferentes.....	97
Figura 4.20 – Variação da tangente de perda para vários valores de adição de vanádio.....	100
Figura 4.21 – Variação da constante dielétrica relativa à quantidade adição de vanádio.....	101
Figura 4.22 – Variação do fator de qualidade com a adição de vanádio.....	102
Figura 4.23 – Variação do coeficiente de temperatura na frequência de ressonância com a quantidade de pentaóxido de vanádio.....	102
Figura 4.24 – Perda de retorno experimental e simulada para a amostra pura MN00.....	103
Figura 4.25 – Perda de retorno experimental e simulada para a amostra pura MN00.....	105
Figura 4.26 – Perda de retorno da amostra de MN02.....	106
Figura 4.27 – Perda de Retorno para MN05.....	107
Figura 4.28 – Impedância de entrada (Z) Experimental e Simulada da amostra MN00.....	107

Figura 4.29 – Parte real da Impedância experimental e simulada para amostra MN02...	108
Figura 4.30 – Parte imaginária impedância em função da frequência para amostra MN05.....	109
Figura 4.31 – Reatância Experimental e simulação da amostra MN02.....	109
Figura 4.32 – Impedância em função da frequência para amostra MN05.....	110
Figura 4.33 – Padrões de Radiação Simulada de (a) E_{θ} ($\varphi=0^{\circ}$) e E_{θ} ($\varphi=90^{\circ}$); (b) E_{φ} ($\theta = 0^0$) e E_{φ} ($\theta = 90^0$) da amostra MN00.....	111
Figura 4.34 – Padrões de Radiação Simulada de (a) E_{θ} ($\varphi=0^{\circ}$) e E_{θ} ($\varphi=90^{\circ}$); (b) E_{φ} ($\theta = 0^0$) e E_{φ} ($\theta = 90^0$) da amostra MN02.....	112
Figura 4.35 – Padrões de Radiação Simulada de (a) E_{θ} ($\varphi=0^{\circ}$) e E_{θ} ($\varphi=90^{\circ}$); (b) E_{φ} ($\theta = 0^0$) e E_{φ} ($\theta = 90^0$) da amostra MN05.....	113
Figura 4.36 – Carta de SMITH da impedância de entrada experimental e HFSS para a amostra pura de MNM00.....	113
Figura 4.37 – Carta de SMITH da impedância de entrada experimental e HFSS para a amostra pura de MNM02.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 –	Figuras de mérito para o refinamento Rietveld.....	68
Tabela 4.2 –	Parte real da permissividade e tangente para diferentes valores de frequência em temperatura ambiente.....	74
Tabela 4.3 –	Valores de TCC para as amostras.....	75
Tabela 4.4 –	Valores dos parâmetros de aproximação da função Cole-Cole com os dados experimentais.....	89
Tabela 4.5 –	Valores de Z_{Re} e σ_{dc} para MN00, MN02 e MN02 em 1 Hz.....	91
Tabela 4.6 –	Medidas de micro-ondas obtidas pela técnica Hakki-Coleman, onde Q_d é o fator de qualidade.....	97
Tabela 4.7 –	Medidas de Monopólo usadas para as simulações e os respectivos espaços da superfície e a antena.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

MNM	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ -MgO
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database.</i>
JCPDS	<i>Joint Committee of Powders Diffraction Studies.</i>
FWHM	<i>Full Width at the Half Maximum</i> - Largura total à meia altura.
R _{wp}	Erro residual ponderado.
R _{exp}	Valor esperado para R _{wp} .
S	Qualidade do refinamento.
d _{WD}	Estatística de <i>Durbin-Watson</i> .
V	Volume da célula.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
C	Capacitância.
E _a	Energia de ativação.
TCC	Coefficiente de variação da capacitância com a temperatura.
Ps	Polarização de saturação.
Pr	Polarização remanescente.
E _C	Campo coercitivo.
ε' _r	Componente Real da Permissividade Relativa.
ε ₀	Permissividade livre no vácuo.
tg δ _E	Tangente de perda dielétrica.
Q	Fator de qualidade.
τ _f	Coefficiente de Temperatura na Frequência de Ressonância.
ω	Frequência Angular.
σ _{ac}	Condutividade dielétrica AC.
RL	Perda de Retorno.
k	Constante de <i>Boltzmann</i> .
σ ₀	Fator pré-exponencial ou fator de frequência.
T	Temperatura.
T _c	Temperatura de <i>Curie</i> .
a	Raio do Ressonador.

D	Diâmetro.
h	Altura.
f_r	Frequências de ressonância.
PVA	Álcool Polivinílico.
RF	<i>Radio Frequency.</i>
M^*	Módulo Complexo
M_{Re}	Componente Real da Função Modulus
M_{Im}	Componente Imaginário da Função Modulus
Z^*	Impedância Elétrica Complexa
Z_{Re}	Componente Real da Impedância
Z_{Im}	Componente Imaginário da Impedâncias
DRA	Antena Dielétrica Ressonadora

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Escolha dos Precursores para Formação das Cerâmicas Mg₄Nb₂O₉	20
1.2	Justificativas e Objetivos	22
1.3	O Sistema Niobato de Magnésio (Mg₄Nb₂O₉)	23
2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	24
2.1	Processamento de materiais	24
2.1.2	<i>Moagem em moinho planetário</i>	25
2.1.3	<i>Pesagem e sinterização</i>	27
2.2	Materiais Dielétricos	28
2.2.1	<i>Resposta Dielétrica</i>	28
2.2.2	<i>Espectroscopia Dielétrica</i>	30
2.2.3	Os Dielétricos sob Vários Regimes	31
2.2.4	<i>Relaxação Dielétrica</i>	35
2.3	Difração de Raios-X	38
2.3.1	<i>Método de Rietveld para o Refinamento</i>	41
2.3.2	<i>Análise quantitativa de fases</i>	43
2.3.3	<i>Crítérios de Ajuste</i>	44
2.4	Microscopia de Varredura Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	47
2.5	Técnicas de Hakki-Cokenan	48
2.6	Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)	49
2.6.1	<i>Ressonadores Dielétricos Cilíndricos</i>	51
2.6.2	<i>Distribuição de modos dos Campos</i>	52
2.7	Métodos de Elementos Finitos	53
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	56
3.1	Síntese da Matriz Cerâmica Mg₄Nb₂O₉	57
3.2	Preparações das Amostras	58
3.3	Difração de raios-X por policristais e refinamento pelo método de Rietveld	60
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	61
3.5	Medidas Dielétricas na Região de Microondas	61
3.5.1	<i>Antena Monopólo Temperatura Ambiente</i>	62
3.5.2	<i>Antena Monopólo Temperatura Variável</i>	63
3.6	Medidas Dielétricas na Região Faixa de Rádio Frequência	64
3.7	Ajuste das Medidas de Rádio Frequência com Modelo de Relaxação	66
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	68
4.1	Difração de Raios-X	68
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	71
4.3	Estudos Elétricos e Dielétricos	73
4.3.1	<i>Análise Dielétrica em Rádio Frequência em Temperatura Ambiente</i>	73
4.3.2	<i>Análise Dielétrica em Rádio Frequência Variando a Temperatura</i>	76
4.3.3	<i>Análise de Impedância Elétrica</i>	81
4.4	Modelo de Relaxação Cole-Cole para Dados Experimentais	88
4.4.1	<i>Uso de Software Livre para Simulação</i>	89

4.4.2	<i>Uso de Programa Elaborado para Simulação</i>	89
4.4.3	<i>Análise de Condutividade</i>	92
4.4.4	<i>Análise do Módulo Complexo</i>	95
4.5	Estudo Dielétrico em Micro-ondas	98
4.5.1	<i>Método de Ressonância (Hakki-Coleman)</i>	98
4.5.2	<i>Coefficiente de Temperatura na Frequência de Ressonância</i>	103
4.6	Antenas Dielétricas Ressonadoras	104
5	COCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	114
	REFERÊNCIAS	116
	APÊNDICE A – ARTIGOS RELACIONADOS À TESE, OUTRAS PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSO	123
	APÊNDICE B - TRECHO DE CÓDIGO DE SIMULAÇÃO	125

1 INTRODUÇÃO

Os materiais dielétricos na faixa de rádio frequência e micro-ondas têm tido papel importante no processo de globalização, pois constituem matéria prima para o desenvolvimento de dispositivos e componentes com aplicações desde a comunicação terrestre até a comunicação por satélite incluindo radar, GPS e D.B.S. (televisão por satélite de difusão direta) para monitoramento ambiental, etc. No intuito de reunir as especificações dos sistemas atuais e futuros tem havido uma busca incessante por melhorias através da produção de componentes na faixa de rádio frequência e micro-ondas baseadas em materiais dielétricos dedicados o que vem impulsionando cada vez mais novos projetos. O progresso recente nas telecomunicações nas faixas de rádio frequência e micro-ondas por meio do processo de difusão têm resultado em uma procura crescente por ressonadores dielétricos (DR), que são *pucks* cerâmicos de baixa perda usados principalmente em dispositivos de comunicações sem fio. Com a recente revolução no sistema de comunicações por satélite e telefonia móvel que faz uso de micro-ondas como portadoras, a pesquisa e o desenvolvimento no campo da miniaturização de dispositivo tem sido um dos grandes desafios na ciência dos materiais contemporâneos (RAGHAVAN; 2004.) Esta revolução é notada diariamente pelo número sempre crescente de usuários que fazem uso da telefonia móvel. As recentes vantagens no desenvolvimento de materiais tais como baixa perda, processo simples de miniaturização têm possibilitado avanços na tecnologia das comunicações sem fio. Cerâmicas dielétricas baseadas em óxidos têm tido uma grande aceitação na indústria das comunicações móveis na faixa de micro-onda pelo fato de apresentarem uma grande possibilidade na redução do tamanho e do custo dos componentes como filtros, osciladores e antenas em aplicações que vão desde telefones celulares a sistemas de posição global (GPS). A tecnologia de comunicação sem fio exige materiais que tenham suas próprias exigências e funções específicas. A importância da miniaturização não pode ser a principal meta em qualquer aplicação das comunicações mesmo sabendo que tal melhoria pode ser vista na diminuição dramática no tamanho e peso dos dispositivos tais como os telefones celulares. A constante necessidade para a miniaturização fornece um impulso para a descoberta e o desenvolvimento de materiais altamente sofisticados para realizar a mesma função ou melhorada como o tamanho e o

peso reduzidos.

Um DR é um componente eletromagnético que exhibe ressonância com propriedades úteis para uma faixa estreita de frequências. A ressonância é similar aquela de um guia de ondas metálico exceto pelas condições de fronteira definidas por uma grande mudança na permissividade bem diferente do que é encontrado em um condutor. Os ressonadores dielétricos geralmente consistem de uma peça cerâmica que tem uma permissividade elevada e um fator de dissipação baixo. A frequência de ressonância é determinada pelas dimensões da DR, a permissividade do material e suas vizinhanças imediatas. O fator de qualidade elevado (Q), a permissividade relativa elevada (ϵ_r) e o coeficiente da temperatura na frequência de ressonância (τ_f) são parâmetros a ser melhorado na busca por aplicações efetivas para um DR. Um DR que satisfaz essas três propriedades simultaneamente é difícil de realizar para qualquer material dielétrico, porém, é sempre possível chegar a uma negociação entre esses parâmetros de forma que eles possam alcançar conjuntamente valores que não limitem os demais parâmetros essenciais da DR.

Nos sistemas de micro-ondas anteriores, as cavidades metálicas foram usadas como ressonadores, porém eram enormes e sem conformidade com circuitos integrados de micro-ondas (MIC). Por outro lado, os ressonadores baseados em micro-fita possuem um fator de qualidade muito baixo e uma estabilidade térmica que deixa a desejar resultando em instabilidade do circuito. Conseqüentemente, a impedância dos DR é facilmente integrada com MIC por conta da baixa perda e do coeficiente de temperatura na frequência de ressonância estável, em especial para comprimentos de onda milimétricos. Os ressonadores dielétricos cerâmicos têm a vantagem de poder miniaturizar mais efetivamente se comparados com as cavidades micro-ondas tradicionais, além de possuir um fator de qualidade elevado. Os ressonadores dielétricos têm substituído os ressonadores de cavidade na maioria das aplicações de micro-ondas e na faixa de ondas milimétricas por vários fatores tais como custo, dimensão, massa, estabilidade, eficiência, tenacidade, robustez e facilidade de uso (MOULSON; 1990). Além disso, a variação de temperatura da frequência de ressonância dos ressonadores dielétricos pode ser projetada por processo de engenharia para um valor desejado reunindo as exigências do projetista de circuito. Funcionando como importante componente nos circuitos de comunicação, a DR pode criar e filtrar frequências em osciladores, amplificadores e sintonizadores. De modo a responder a exigência para a

capacidade crescente de canal em comunicações de satélite e terrestre, novos dispositivos com desempenho superior estão sendo projetados e desenvolvidos. O desempenho do sistema está diretamente relacionado com as propriedades do material. Nas comunicações de micro-ondas, os filtros de ressonadores dielétricos são usados para discriminar entre as frequências de sinais desejáveis e indesejáveis oriundos dos sinais transmitidos e recebidos. A frequência desejada é extraída e detectada para manter uma razão de sinal e ruído forte. Em resumo, é também crítico que as frequências de sinais necessários não sejam afetadas pelas mudanças sazonais de temperatura.

As cerâmicas com baixa permissividade podem ser usadas para comunicações por ondas na ordem de milímetros e também como substratos para circuitos integrados de micro-ondas. As cerâmicas de permissividade (ϵ_r) relativa na faixa de 25–50 são usadas para comunicações por satélites e em estações base para telefônica celular. Os materiais com ϵ_r elevado são usados em telefonia móvel, onde a miniaturização do dispositivo é muito importante. Por outro lado, para aplicação em substrato e em comunicações por ondas milimétricas onde são exigidas transmissões de sinal de alta rapidez e atenuação mínima é necessário uma permissividade baixa, estabilidade térmica e fator de qualidade elevado Q (perda baixa).

O termo ressonador dielétricos surgiu pela primeira vez na Universidade de Stanford para denominar uma peça dielétrica apropriadamente moldada para funcionar como um ressonador de micro-ondas (RICHMEYER; *et al.*, 1939, p. 391-398). Com tudo, isso levou mais de 20 anos para gerar interesses futuros nos ressonadores dielétricos e para testar experimentalmente. Materiais de elevada permissividade foram relatados (~1000 ou mais) na década de cinquenta e suas aplicações como capacitores em baixas frequências RF (SCHLICKE; *et al.*, 1953, p. 187-191). No começo dos anos sessenta, na Universidade de Columbia redescobriram a DR enquanto trabalhavam com cristais únicos de rutilo (OKAYA; BARASH, 1960, p. 2081–2092) onde foi medido a permissividade (ϵ_r) e o fator de qualidade (Q) do óxido TiO_2 em temperatura ambiente abaixo de 50kΩ na faixa de frequência de micro-ondas, usando a técnica de linha de transmissão de igual medida ou extensão (KAJFEZ; GUILLON, 1998 pp. 2557–2566). Outros trabalhos resultaram no uso real dos ressonadores dielétricos como componentes de microondas. O número de trabalhos científicos publicados e patentes no âmbito da ciência e tecnologia dos ressonadores

dielétricos tem a cada ano aumentado consideravelmente.

No presente trabalho, foi escolhido como material base o composto $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ puro sem qualquer impureza detectada pela análise de difração de raios X (SREEDHA; PAVASKAR, 2002, p. 452). A busca pelas melhorias das propriedades dielétricas e conseqüentemente uma possível melhoria nos parâmetros de funcionamento dos componentes na faixa de radio frequência e micro-ondas tem sido investigado em trabalhos recentes (GUO; *et al.* 2015, p. 134-137). Estudos anteriores (KAN; OGAWA, 2003, p. 6154) mostraram que as cerâmicas $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ produzidas pelo processo convencional de reação de estado sólido tiveram um valor elevado de $Q \times f_o$ compatível com da alumina (Al_2O_3). Embora a temperatura de sinterização do $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ seja mais baixa do que a da Al_2O_3 , a temperatura ainda se mostrou elevada para comercializar o material.

Há diversas maneiras de reduzir a temperatura de sinterização das cerâmicas dielétricas microondas: a adição de compostos de ponto de fusão baixa tais como B_2O_3 , Bi_2O_3 , e V_2O_5 , e estudo dos efeitos dos métodos de moagem e condições de calcinação dos pós $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. A maioria dos materiais microondas está sendo produzidas pelo processo convencional de reação de estado sólido por razão práticas tais como a fácil preparação dos materiais, o tempo do processo comparado com métodos químicos que requerem preparação de soluções tais como sol-gel e processos que envolvem precipitação. Em geral, a produção de $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ fase única não é direta, já que concentrações menores de MgNb_2O_6 e/ou inclusão de MgO são às vezes formadas juntamente da fase majoritária $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (CHOI *et al.*, 2007). Portanto, a fase de estrutura coríndon de niobato de magnésio $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ com alto valor do fator de qualidade (Q_f), foi considerado como um tipo de material apropriado para aplicações em micro-ondas.

O desenvolvimento das cerâmicas $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, não tem sido tão extenso quanto da MgNb_2O_6 . Muito do trabalho que tem sido realizado com o composto $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ se concentra em determinar sua característica luminescente (YOU; PARK, 1994, p. 1682) ou suas propriedades dielétricas microondas e fabricação de cristal único de $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (PAGOLA; CARBONIO, 1997, p. 76). A obtenção de fase única $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ utilizando o método de reação de estado sólido inicialmente se concentrou no parâmetro tempo de moagem, pois a literatura não informava com detalhes precisos como fora obtido $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ puro (KUMADA; TAKI, 2000, p. 1017). Os resultados nos indicaram que o

aumento da moagem nos distanciava da fase única e apontavam para o parâmetro tempo de exposição ao forno onde trouxe melhorias consideráveis até chegarmos à fase única o que mostrou esse ser o parâmetro a ser variado para obtenção de fase única em nosso caso.

Niobato de Magnésio, $Mg_4Nb_2O_9$, é um dos quatro óxidos baseado em nióbio e magnésio que foram reconhecidos (NORIM; ARBIN, 1972, p. 3389.). Ele possui uma estrutura do tipo coríndon hexagonal e tem sido investigado como um candidato potencial para síntese de materiais dielétricos microondas de baixas perdas e como materiais de camada de memória para fabricação de dispositivos de memória ferroelétricos (YOKOI; OGAWA, 2005, p. 2871.) É também um material importante que mostra fotoluminescência auto-ativa em temperatura ambiente (WACHTEL; *et al.*, 1964, p. 534-538).

Outra utilização que pode ser explorada é a possibilidade de usar $Mg_4Nb_2O_9$ para aplicação de cerâmicas conjuntamente calcinadas (com vidro) de baixa temperatura (LTCC) (SEBASTIAN; JANTUNEN, 2008; KAMBA *et al.*, 2006) onde foi testada a compatibilidade de $Mg_4Nb_2O_9$ com Ag para a aplicação em dispositivos de microondas de múltipla camada usando Ag como eletrodo.

1.1 Escolha dos Precursores para Formação das Cerâmicas $Mg_4Nb_2O_9$

Para a formação das cerâmicas $Mg_4Nb_2O_9$ (MN) foram escolhidos pós dos que foram pesados e misturados homogeneamente de acordo com a composição estequiométrica das cerâmicas MN. Os pós de niobato, tipo coríndon de magnésio $Mg_4Nb_2O_9$ foram sintetizados pelo processo convencional de estado sólido. As misturas de MgO e Nb_2O_5 foram calcinadas da temperatura variando de 900°C a 1200°C para cristalização em atmosfera de ar. A formação da fase $Mg_4Nb_2O_9$ foi investigada em função das temperaturas de calcinação por XRD. A composição morfologia e fase foram determinadas através de uma combinação de técnicas de MEV e. Os resultados mostraram que o $Mg_4Nb_2O_9$ monofásico pode ser obtido a 1050°C durante 4h.

Formato de estaca hexagonal bem empacotada de íons de oxigênio ao longo do eixo *c*. É uma estrutura do tipo coríndon ($\alpha-Al_2O_3$), com cátions ocupando dois terços dos sítios interiores da estrutura oxigênio. A estrutura de $Mg_4Nb_2O_9$ é bem similar aquela de $Mg_4Ta_2O_9$, (SUN; SENZ, 2006, pp. 3181–3190) com uma leve diferença nos parâmetros do

sítio de difração. Devido a este fato os resultados obtidos sobre $Mg_4Nb_2O_9$ e $Mg_4Ta_2O_9$ são mais similares um do outro. Assim os resultados são apresentados neste trabalho para as cerâmicas MN. As estruturas cristalinas dos precursores MgO e Nb_2O_5 são mostradas nas figuras 1.1 e 1.2.

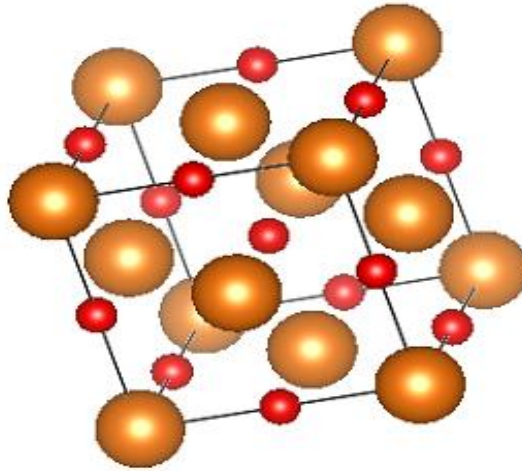


Figura 1.1: Estrutura cristalina do sal de pedra (MgO) onde as esferas menores são magnésio e as maiores são oxigênio

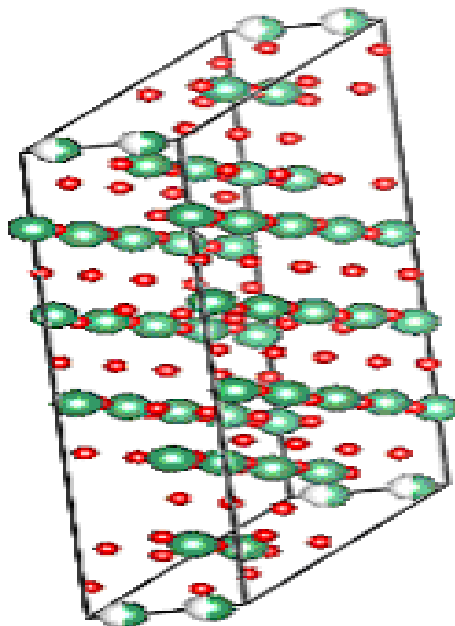


Figura 1.2: Estrutura cristalina do penta-óxido de nióbio (Nb_2O_5).

Fonte: (Próprio autor)

1.2 Justificativas e Objetivas

Reconhecendo a importância estratégica do domínio do conhecimento obtido decorrente da pesquisa e desenvolvimento de materiais avançados desempenha papel importante no presente trabalho. O presente trabalho tem como objetivo obter e caracterizar matrizes cerâmicas e compósitas produzidas para aplicações em dispositivos de rádio frequência (RF) micro-ondas (MO) através da seleção das propriedades elétricas e dielétricas para serem usados em simulações que apontaram os fatores de melhoria do desempenho de tais dispositivos. Os requisitos necessários (SEBASTIAN, 2008) para o uso destes materiais como componentes em RF e MO são diversos e dependentes do tipo de aplicação. Entretanto, na necessidade de obter um material que possua baixa perda dielétrica ($\tan \delta$) e alta permissividade dielétrica (ϵ) pode levar a uma busca por valores dessas propriedades dielétricas que resultem conjuntamente em um melhor desempenho para um futuro dispositivo. Outros fatores fundamentais para a aplicação tecnológica seriam a estabilidade térmica próximo da frequência de ressonância (τ) e capacitância elétrica (KUMADA; TAKI, 2000, p. 1017). No caso das cerâmicas $Mg_4Nb_2O_9$ foi também relatado ser um candidato potencial para síntese de materiais dielétricos micro-ondas de baixa perda (YOKOI; OGAWA, 2005, p. 2871) e como materiais de camada de *buffer* para fabricação de dispositivos de memória ferroelétricos (WACHTEL; *et al.*, 1964, p. 534-538).

As reações de estado sólido para cerâmicas de óxidos estão sendo largamente estudadas devido a sua importância tanto para a pesquisa em matérias condensada e como para uso prático. Embora, as propriedades dielétricas para micro-ondas são úteis, a compatibilidade com os materiais de eletrodo precisa ser investigada para o uso prático. Portanto, uma análise minuciosa das propriedades e suas melhorias foi aqui o principal foco visando o uso prático nas telecomunicações em especial para antenas dielétricas serem utilizadas em TV digital na faixa de micro-ondas e RF através de uma série de modelagem em que os parâmetros dos melhores resultados obtidos das amostras foram usados para as simulações. Tais simulações foram realizadas fazendo uso de software que utiliza o método de elementos finitos onde os parâmetros geométricos e os parâmetros elétricos e dielétricos são usados para realizar as simulações.

O processo de fabricação das cerâmicas $Mg_4Nb_2O_9$ também objetivou aprimorar as técnicas já conhecidas através de uma série de tentativas para tornar o processo viável e aplicável. Além disso, a busca incessante pela melhoria dos parâmetros elétricos e dielétricos das cerâmicas MN possibilitou dimensionar o campo de aplicação de dispositivos e componentes para telecomunicações em faixas de microondas e radio frequência.

Através de várias técnicas de caracterização e métodos de medidas tais como: difração de raios X, espectroscopia Raman e infravermelha microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância, Picnometria, método Hakki e Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960, pp. 402-410) para medidas da permissividade complexa foi possível traçar sistematicamente, se não os melhores procedimentos, os mais adequados para atingirmos os objetivos de adquirir *know-how* numa área da tecnologia de grande relevância e valor estratégico.

O desenvolvimento do presente trabalho teve como principal objetivo produzir composto cerâmico derivado de precursores óxidos através de um componente na faixa de rádio frequência e micro-ondas para inseri-lo num âmbito da engenharia de telecomunicações como também na combinação do mesmo com outro composto para criação de um futuro compósito.

1.3 O sistema Niobato de Magnésio ($Mg_4Nb_2O_9$)

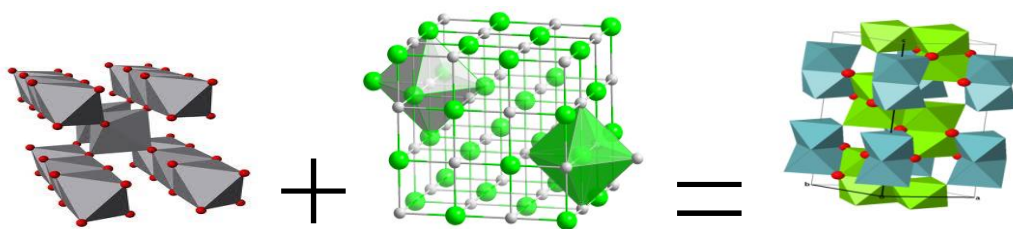


Fig. 1.3. Estruturas moleculares do elemento nióbio e magnésio resultando em niobato de magnésio ($Mg_4Nb_2O_9$).

Fonte: (Próprio autor)

Os efeitos da adição de V_2O_5 sobre as propriedades dielétricas micro-ondas da cerâmica $Mg_4Nb_2O_9$ (MN) foram investigados. Com adição de diferentes percentagens de V_2O_5 , o valor da permissividade relativa (ϵ_r), do coeficiente de temperatura próximo de

zero da frequência de ressonância (τ_f) e do fator de qualidade (Q) das cerâmicas MN00 sintetizada a 1100°C foi comparado aos parâmetros medidos para cerâmica MN00. Os bons resultados em particular para a adição de dois por cento (2%) de V_2O_5 resultaram em redução (1050°C) na temperaturas de sinterização e um aumento no valor do fator de qualidade (Q) decorrente da diminuição da tangente de perda. O presente trabalho analisou os efeitos da adição de V_2O_5 sobre as propriedades elétricas e dielétricas como também das propriedades de micro-ondas das cerâmicas $Mg_4Nb_2O_9$. Com relação aos valores dos parâmetros na faixa de micro-ondas ($\tan(\delta)$, ϵ_r , τ_f , Q), os mesmos foram utilizados para resolver os campos eletromagnéticos e gerar os parâmetros otimizados usando o método de elementos finitos com ajuda de uma software simulador de estrutura de alta frequência (HFSS).

2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Uma vez que se pretenda caracterizar estruturalmente as amostras dos materiais investigados, bem como elucidar a relação existente entre processamento, micro-estrutura e propriedades elétricas faz-se necessário o emprego de técnicas experimentais adequadas. Isto também envolve técnicas que possam caracterizar o material para uso em dispositivos de micro-ondas. A fundamentação teórica dos princípios que governam as técnicas utilizadas neste trabalho é o propósito deste capítulo.

2.1 Processos de Reação de Estado Sólido (RES)

Freqüentemente, o processamento de materiais cerâmicos policristalinos envolve a seleção e homogeneização dos reagentes em pó para passarem por uma calcinação onde se espera a formação de fase única, se assim for, o material calcinado será utilizado para produção de uma série de amostras através da sinterização.

A síntese de materiais cerâmicos quando consiste de um processo de moagem mecânica da mistura de óxidos para serem calcinada e posteriormente submetida à sinterização em elevadas temperaturas, é denominada de processo de Reação de Estado Sólido (RES) ou método cerâmico convencional (RAO, 1993, p. 1-21). Neste caso, o

conhecimento do diagrama de fases é em geral um bom auxílio na fixação da composição desejada e das condições para a síntese. A maioria das preparações cerâmicas requer temperatura relativamente alta, não comum, superiores a 1000°C, em regra, alcançadas por meio de fornos resistivos (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004).

O exercício desse processo implica na adoção de determinadas providências (RAO; *et al.*, 1993, p. 1-21). Uma vez que, em geral, não ocorre fusão, 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. Destarte, a reação pode ser acelerada em certa extensão pela moagem mecânica entre ciclos de tratamento térmico (FREIRE, 2008).

2.1.1 Moagem em Moinho Planetário

A compreensão dos mecanismos do processo de moagem foi alcançada em nível fenomenológico (ZHANG, *et al.*, 2004), no entanto, há carência técnica quanto à quantificação precisa (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2001), assim como à modelagem desta operação, apesar das tentativas realizadas por vários grupos de pesquisa em prol da sua elucidação (DELOGU; ORRÙ; CAO, 2003)

Empregando-se moinhos planetários, o material é misturado e sofre redução de tamanho num recipiente que, além dos reagentes, comporta certa quantidade de esferas, as quais devem ser, preferencialmente, do mesmo material do recipiente. A escolha de agentes de moagem (recipiente e esferas) do mesmo material tem como razão a prevenção de 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. Sob as esferas e os materiais inseridos no recipiente, posicionado na estação de moagem, agem forças centrífugas originadas devido à rotação do recipiente sobre seu próprio eixo (e translação em relação ao suporte), e ainda

devido à rotação (sobre seu próprio eixo) do suporte que o sustenta, conforme ilustrado na Figura 2.1(a) (daí a terminologia moinho planetário). O recipiente e o suporte giram em direções divergentes, de forma que as forças centrífugas atuam alternadamente nas mesmas direções e em direções opostas aos movimentos experimentados pelos recipientes. Isto resulta num efeito de atrito, 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 2.1(b).

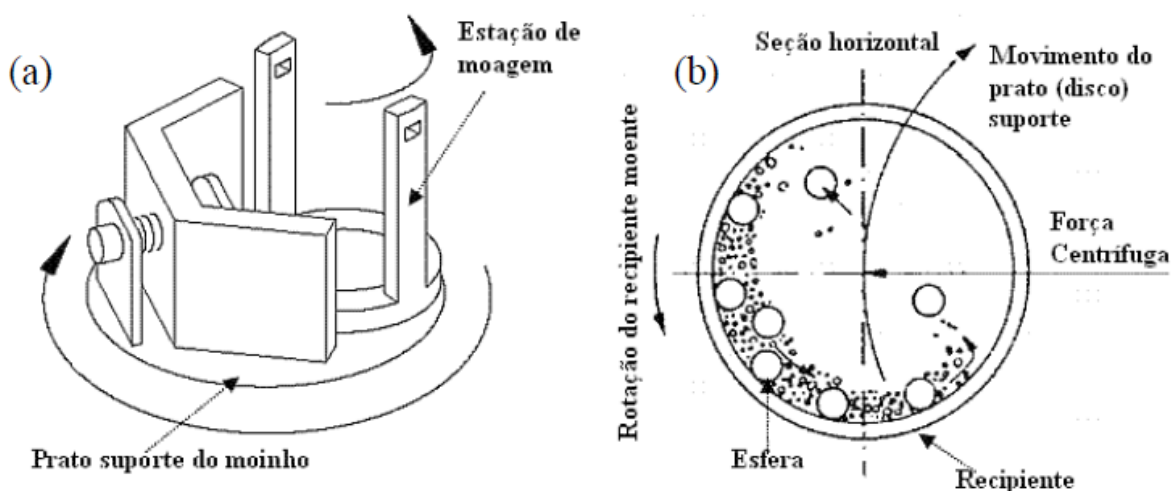


Figura 2.1 A estrutura do suporte dos recipientes (a) e a disposição das esferas e da amostra em pó (b).

Fonte: (FRITSCH, 2005)

Não há uma forma simples de realizar o monitoramento do progresso de uma reação em estado sólido. Apenas por tentativa-e-erro, pelo emprego de uma técnica de caracterização para realização de mensurações periódicas, é que se pode decidir a respeito das condições adequadas para confirmar o término de uma reação. Essa dificuldade é refletida freqüentemente quando ocorre a presença de reagentes nos produtos, ou ainda precipitações de outras fases devido a reações laterais. A separação entre produto final e seus reagentes e/ou produtos “erráticos” é em muitos casos impraticável. Conforme ressaltado, por vezes é difícil obter um produto de composição uniforme por meio dessa técnica, porém, o seu favor, a técnica do estado sólido conta com fato do método ser de relativa simplicidade operacional.

Anterior à próxima etapa, os materiais (na disposição de pós) devem ser conformados mecanicamente. Daí resulta o que se denomina corpo a verde, material em pó, prensado e conformado, devido a uma pressão aplicada, compondo massa coesas, cujas

partículas encontram-se justapostas prontas para o tratamento térmico subsequente. A compressão uniaxial apresenta-se como uma técnica para conformação mecânica adequada à produção de formas com secção uniforme, consistindo basicamente em comprimir, por meio de uma prensa, o pó contido numa matriz rígida.

2.1.2 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).

Por causa da plasticidade necessária para dar forma às novas cerâmicas não normalmente baseadas em um mistura aquosa, a etapa de secagem tão comumente exigida para remover água da cerâmica inicial pode ser omitida no processo de produtos de novas cerâmicas. A etapa de sinterização, todavia, se faz necessária para obter tensão máxima e rigidez. As funções de sinterização são as seguintes: (1) ligar os grãos individuais em uma massa sólida, (2) aumentar a densidade, e (3) reduzir ou eliminar a porosidade. Em geral, as temperaturas em torno de 80% a 90% do ponto de fusão do material são utilizadas para o processo de sinterizações das cerâmicas. Mecanismos de sinterização podem diferir de uma cerâmica para outra, pois algumas são constituídas predominantemente de um único composto, por exemplo, alumina (Al_2O_3) e enquanto os compósitos usualmente consistem de diversos compostos tendo pontos de fusão distintos. No caso das novas cerâmicas, o mecanismo de sinterização é a difusão de massa através das superfícies de partículas em contato, provavelmente acompanhadas por algum fluxo plástico. Este mecanismo faz com que os centros das partículas movam-se mais próximas e juntas, resultando em densificação do material final. Nas cerâmicas tradicionais, esse mecanismo é complicado pelo processo

de fundição de alguns componentes e a formação de uma fase vídrica que atua como um aglutinador entre os grãos.

Em geral, o acabamento das peças obtidas após o estágio de sinterização se faz simplesmente pelo polimento das suas superfícies.

2.2 Materiais dielétricos

Materiais com um grande intervalo *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução, não têm elétrons nesta banda, logo, são isolantes elétricos (REZENDE, 2004, p. 547; KAO, 2004). Os isolantes têm grande importância para a eletrônica, pois são necessários para montar ou isolar fios e partes de dispositivos e de circuitos. Os materiais, mais usados nestas aplicações, são cerâmicas derivadas de óxidos inorgânicos e resinas de uma grande variedade de materiais poliméricos comumente chamados plásticos. Entretanto, os elétrons livres não são os únicos responsáveis pela resposta dos materiais a um campo elétrico externo. Em geral, os isolantes têm íons ou moléculas que, sob ação de um campo externo, sofrem pequenos deslocamentos ou reorientações. Desta forma, mesmo sem produzir corrente elétrica, esses materiais apresentam uma resposta ao campo elétrico. Eles são chamados materiais dielétricos, e encontram várias aplicações específicas na eletrônica.

2.2.1 Resposta Dielétrica

A resposta dielétrica de uma substância submetida a um campo elétrico externo pode ser descrita mediante uma função dielétrica definida (Naves dos Reis, 2005). Essa função é comumente conhecida como permissividade dielétrica e, usualmente, é obtida a partir da resposta de um capacitor de placas planas e paralelas sob o qual atua um campo elétrico aplicado à amostra. O maior interesse reside em considerar campos alternados, incluindo ondas eletromagnéticas que variam no espaço e no tempo. Nesses casos, é importante definir uma função dielétrica complexa que leve em conta a diferença de fase entre o campo aplicado e a resposta do material, ou seja, que considere a polarização induzida, assim como as perdas do material dielétrico.

Em um dielétrico ideal, a polarização ou polarizabilidade dielétrica total é o resultado de todas as contribuições no dielétrico e pode-se, de forma geral, separar em termos dos diferentes mecanismos de polarização: eletrônica, atômica ou iônica e dipolar.

Destarte, a polarização total será determinada pelo somatório das contribuições devidas a cada mecanismo observado. O aporte à polarização nos mecanismos eletrônico e iônico é fundamentalmente devido ao deslocamento relativo das partículas participantes, enquanto que no mecanismo dipolar é devido à rotação dos dipolos presentes no material (GUERRA, 2004).

Cada uma dessas contribuições pode ser analisada em separado mediante análise espectroscópica caso seja considerado o comportamento do material sob um campo elétrico alternado. Estudando a resposta elétrica do sistema em função da frequência é possível acompanhar cada mecanismo que ocorre em uma faixa de frequência característica. Aquelas regiões onde a permissividade dielétrica varia fortemente com a frequência são denominadas regiões de dispersão e cada uma está associada a um mecanismo de polarização. O termo dispersão dielétrica significa a variação da permissividade de um material com as frequências (JONSCHER; 1996 p. 380; RAMOS, 2003 150 f.). Sendo a condutividade elétrica dependente da frequência, esta pode ser correlacionada com a variação da permissividade (RAMOS, 2003 150 f.). Vias de regra, existem dois mecanismos gerais responsáveis pela dispersão dielétrica: relaxação e ressonância (RAMOS, 2003 150 f.).

Em dielétricos polares, os quais possuem moléculas desprovidas de centro de simetria, além da contribuição da polarização por deslocamento (iônica e eletrônica), os processos de polarização são caracterizados por processos típicos de relaxação (orientacional), em que a destruição de cargas polarizadas está associada ao movimento vibracional dos dipolos permanentes (DEBYE; 1929) associado a um determinado tempo de reação à perturbação de corrente de , conhecido como tempo de relaxação τ . Define-se, portanto, relaxação como o atraso da resposta de um sistema devido à variação das forças sob o qual está sujeito (ROBERT; 2004 p. 237-240). O movimento das partículas microscópicas possui tempos característicos. Se o campo elétrico aplicado é estático, a polarização após certo tempo chegará a um novo valor de equilíbrio. Caso o campo elétrico varie com o tempo, a polarização não necessariamente ficará em equilíbrio com o campo elétrico, ficando assim defasado em relação ao campo elétrico. O intervalo de tempo necessário para que os mecanismos respondam ao campo elétrico aplicado é chamado de tempo de relaxação. Sendo que o tempo de relaxação depende da cinética do deslocamento

das cargas que estabelecem a polarização do meio (RAMOS, 2003 150 f.). A polarização orientacional é primariamente devida às variações na orientação de dipolos livres ou fracamente correlacionados, assim como a polarização devido ao movimento de íons fracamente ligados. Esses dois tipos de polarização estão relacionados com o movimento térmico das partículas, sendo comumente denominadas polarização térmica orientacional e polarização térmica iônica, respectivamente (RAMOS, 2003 150 f.).

Dielétricos que exibam polarização orientacional (dielétricos dipolares) podem apresentar perdas extremamente elevadas em rádio frequências, devido ao tempo para o estabelecimento da polarização (RAMOS, 2003 150 f.). No entanto, devido ao movimento térmico dos dipolos, a situação torna-se mais complicada em dielétricos polares, pois a frequência de dispersão é destacadamente dependente da temperatura (RAMOS, 2003 150 f.).

2.2.2 Espectroscopia Dielétrica

A espectroscopia dielétrica, terminologia técnica sucedânea à espectroscopia de impedância, mede as propriedades dielétricas de um meio em função da frequência do sinal (f) ou frequência angular (ω), num amplo intervalo de frequências (SMYTH; 1955; KRAUSE; 2001). Trata-se de um formalismo que pode ser medido ou derivado da impedância. É baseada na interação de um campo externo com os momentos de dipolos elétricos da amostra investigada (BEHERA; NAYAK; CHOUDHARY, 2007).

Sendo a diferença de potencial aplicada V_0 um sinal alternado a uma frequência ω , então a capacitância mensurada é uma quantidade complexa cuja parte real e imaginária correspondem às componentes reais $\varepsilon'(\omega)$ e imaginária $\varepsilon''(\omega)$ da permissividade complexa (JONSCHER; 1996 p. 380):

$$C(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) = (A/d)\{\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)\}. \quad (2-1)$$

$C'(\omega)$ corresponde à capacitância “clássica”, enquanto o componente $C''(\omega)$ representa o componente de perda dielétrica, sendo “ A ” a área da placa do capacitor e “ d ” a distância entre as placas plano-paralelas.

A diferença de fase δ , chamada ângulo de perda, que mede a defasagem entre o vetor deslocamento elétrico (ou densidade de fluxo elétrico) $\mathbf{D}(\omega)$ e campo elétrico $\mathbf{E}(\omega)$, pode ser obtida pelo quociente entre as componentes imaginária e real da permissividade dielétrica, dada por (GUERRA, 2004):

$$D = \tan \delta = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega). \quad (2-2)$$

Essa relação é denominada tangente de perda dielétrica ou fator de dissipação do material e está diretamente relacionada com a potência média dissipada no dielétrico. Uma vantagem prática da $\tan \delta$ como figura de mérito de um material dielétrico consiste na sua independência em relação à geometria da amostra – esta sendo a razão entre dois parâmetros, os quais possuem o mesmo fator geométrico (JONSCHER; 1996 p. 380).

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

$$C_0 = \varepsilon_0 A/d. \quad (2-3)$$

Então, a razão entre a capacitância medida e a capacitância geométrica fornece a razão da permissividade complexa real do vácuo, conhecida como permissividade dielétrica relativa:

$$\varepsilon_r(\omega) = C(\omega)/C_0 = \{C'(\omega) - iC''(\omega)\}/C_0 = \varepsilon'(\omega)/\varepsilon_0 - i\varepsilon''(\omega)/\varepsilon_0. \quad (2-4)$$

Cuja parte real é conhecida como constante dielétrica.

2.2.3 Os Dielétricos sob Vários Regimes

Como foi visto acima a presença de um termo imaginário na permissividade leva em conta uma corrente que está em fase com a tensão e não faz qualquer referência à origem dessa corrente, a sua condução, e a qualquer perda associada. De fato, um número grande de fenômenos pode ser responsável por essa absorção dielétrica:

1. Absorção devido à condução de carga livre, por exemplo, portadores térmicos gerados na banda permitida presentes em densidades muito baixas nos isolantes devido à grande banda proibida limitando sua geração, e íons condicionados ao aparecimento de condução iônica em baixas frequências;
2. Efeito Maxwell-Wagner devido à acumulação de carga em descontinuidades no dielétrico, por exemplo, aquelas encontradas notoriamente em pó;

3. Absorção de dipolo Debye devido aos portadores presos e dipolos elétricos;
4. Anomalias em ε' e ε'' devido às orientações mudadas pelas impurezas tais como água na superfície do sólido;
5. Anomalias em ε' e ε'' causadas pelas mudanças de fase; e
6. Absorções devido às ressonâncias.

Cada fenômeno acima enumerado pode ser classificado em função de seu aparecimento em uma faixa ou intervalo de frequências e temperaturas específicas como indicado na representação de Freymann, mostrado na Figura 2.2 na qual também se pode ter uma representação mais clássica dos componentes reais e imaginário da permissividade ε' e ε'' em funções somente da frequência.

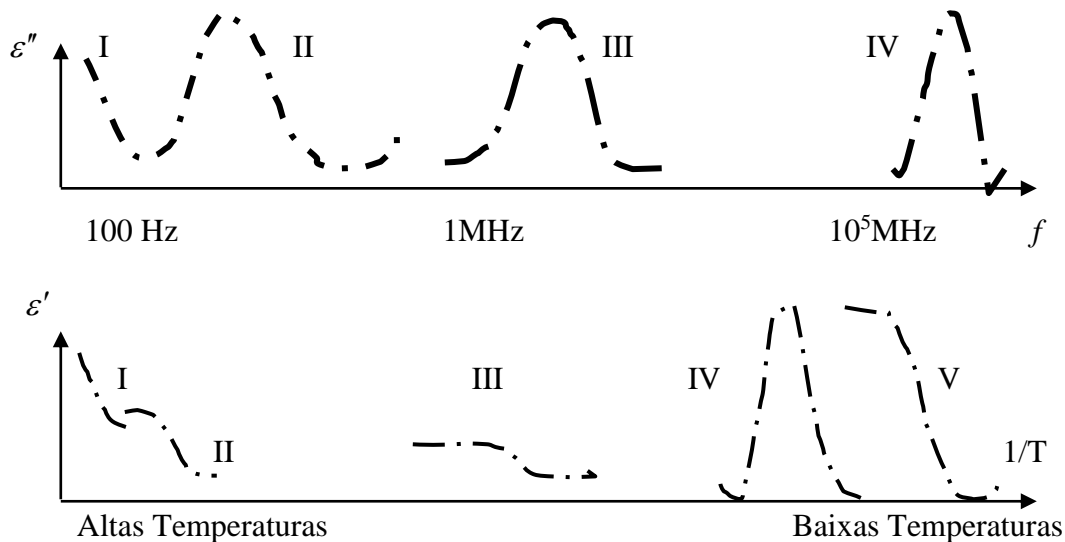


Figura 2. 2. Representação de ε' em função da frequência e ε'' em função da temperatura. .

Fonte: (MOLITON, 2007)

As figuras acima representam o mesmo fenômeno correspondente à parte real e imaginária das permissividades em função da frequência e em função da temperatura. Assim, é possível observar simultaneamente o perfil das curvas das partes reais e imaginárias em função da frequência e em função da temperatura.

O fenômeno I (curvas parte real e imaginária) é causado somente por correntes de fuga de cargas livres, esse número de cargas pode ser aumentado pela introdução de impurezas nas por sua vez introduzem simultaneamente os níveis de aprisionamento para dentro das grandes bandas dielétricas proibidas.

O fenômeno II (parte real e imaginária) corresponde a uma acumulação de cargas dos elétrons em torno das descontinuidades no material dielétrico. Este problema pode ser representado como um condensador consistindo de diversas camadas de dielétrico.

O fenômeno III (parte real e imaginária), absorção dipolar Debye (DDA), é geralmente o resultado de duas cargas de dipolos presos indissolúvelmente e vizinhos (+ e -), de outra forma chamada de portadores de cargas presos. É causada pela relaxação dielétrica associada à orientação dos dipolos excitados pelo campo. Esta orientação é atrasada por um tempo de relaxação devido a uma inércia no movimento do dipolo causada por atritos viscosos no material. Todo esse mecanismo mostra como uma única carga saltando sobre uma barreira potencial pode ser caracterizada como do mesmo tipo de relaxação.

O fenômeno IV (parte real e imaginária) pode corresponder a uma condutividade superficial causada por “materiais semicondutores” tais como poeira, terra, água (que tem uma constante dielétrica muito elevada de quase 80 e é um condutor quando impura), etc., depositada sobre a superfície do isolante. Esta é a razão porque as superfícies dielétricas deveriam ser bem polidas e limpas a priori para o estudo (notavelmente com álcool ou acetona para remover qualquer umidade e então com um solvente não polar como benzeno assim como para remover todas as moléculas polares que possam perturbar as medidas) e porque as mediadas deveriam ser afetadas sobre uma atmosfera seca.

O fenômeno V corresponde a uma evolução em ε'

A permissividade está diretamente relacionada com o fenômeno de polarização onde podemos citar os quatros principais, como segue:

1. **Polarização Eletrônica:** O campo elétrico causa o deslocamento da nuvem de elétrons mais externa do núcleo positivo mais interno na Figura 2.3-2.3(a). O tempo de resposta é em torno de $10^{-14} \sim 10^{-16}$ s;
2. **Polarização Iônica:** A resposta Iônica para um campo elétrico com uma mudança na distância relativa espalhada entre os elétrons Figura 2.3-2.3 (b) e a o tempo de resposta varia de 10^{-12} a 10^{-13} s;
3. **Polarização por Orientação:** Se houver dipolos no material, o campo elétrico gera um torque sobre cada dipolo, que faz com que os dipolos alinhem-se ao longo da direção do campo. Que é chamada de polarização por orientação

mostrada na Figura 2.3.

4. **Polarização de Carga de Espaço:** Quando a carga de espaço aparece no dielétrico, o campo elétrico gera uma força sobre os portadores de carga, que separam as cargas positivas das cargas negativas como é mostrada na Figura 2.3 (d). O tempo de resposta que é fortemente dependente de T é aproximadamente 10^{-4} s. Se a frequência $\ll 1/t$ (t : tempo de resposta) em uma polarização, o mecanismo de polarização correspondente resultaria em um $\varepsilon_r'' \approx 0$ e ε_r' que é permissividade estática (mostrada na Figura 2.3).

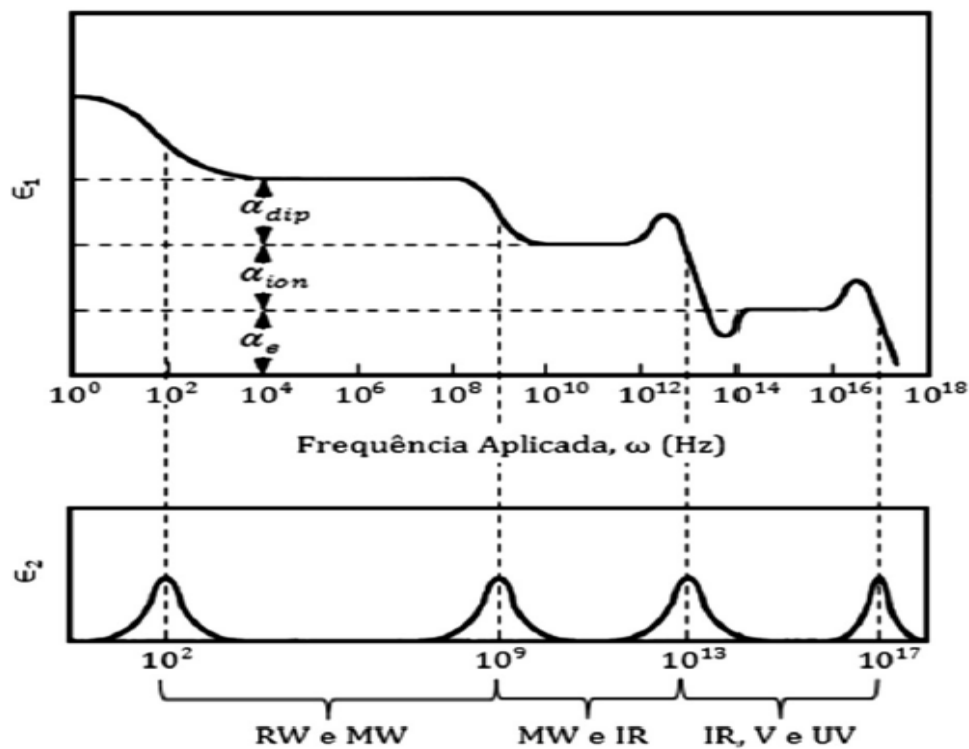


Fig. 2.3 Variação da parte real (ε_1) e imaginária (ε_2) da constante dielétrica (ε) em função da frequência de onda aplicada (Hz).

Fonte (BARSOUM, 1997)

2.2.4 Relaxação Dielétrica

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

sido aplicada em diferentes sistemas.

A relaxação Debye é a resposta da relaxação de uma população sem interação ideal dos dipolos para um campo elétrico externo alternado. A equação Debye assume que a condutividade do material é zero, livre de orientação dos dipolos que não interagem e todos os dipolos exibem um único tempo de relaxação. Assim, sua permissividade dielétrica pode ser escrita como:

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau_0} \quad (2-5a)$$

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (2-5b)$$

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_{r\infty} + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} \quad (2-5c)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty} + \omega^2\tau_0^2} \quad (2-5e)$$

em que ε_{rs} é a permissividade estática, $\varepsilon_{r\infty}$ é a permissividade no limite de alta frequência, τ_0 o tempo de relaxação característico e $(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})$ reflete a intensidade do processo de relaxação.

As equações 2-5a através 2-5c são geralmente denominadas como equações de Debye para polarização dinâmica com apenas um tempo de relaxação τ_0 (DEBYE; 1945; DEBYE; RAMM, v. 28, 1937 p. 28). Essas equações são baseadas na suposição que a função de decaimento é exponencial. Similar à situação para a polarização estática, as equações de Debye são satisfatórias somente para condição $\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty} < 1$, que pode somente satisfazer dentro de soluções diluídas por causa da derivação das equações 2-5a através 2-5c que não levam em conta as interações entre partículas. ε e ε_r são dependentes da temperatura pela dependência da temperatura de $(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})$ e τ_0 .

Encontrar o valor da frequência em que ε_r' e $\tan \delta$ alcançam seus valores máximos pode ser facilmente determinado fazendo $\frac{d\varepsilon_r'}{d\omega} = 0$ e $\frac{d(\tan \delta)}{d\omega} = 0$. Onde o valor máximo de ε_r' ocorre em ω_0 quando:

$$\omega_0\tau_0 = 1 \quad (2-6)$$

Nessa frequência, $\tan \delta$, ε_r' , ε_r são dados por

$$\varepsilon_r |_{\omega=\omega_0} = \frac{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty}}{2}. \quad (2-7a)$$

$$\varepsilon_r' |_{\omega=\omega_0} = \varepsilon_r'(máx) = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2}. \quad (2-7b)$$

$$\tan\delta |_{\omega=\omega_0} = \frac{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty}}{2}. \quad (2-7b)$$

Todavia, o valor de $\tan\delta$ não é máximo em ω_0 . O valor máximo de $\tan\delta$ ocorre em ω_δ quando

$$\omega_\delta \tau_0 = (\varepsilon_{rs} / \varepsilon_{r\infty})^{1/2} > 1. \quad (2-8)$$

A $\tan\delta$ alcança seu valor máximo em ω_δ :

$$\tan\delta |_{\omega=\omega_0} = \tan\delta |_{(máx)} = \frac{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty}}{2(\varepsilon_{rs} \varepsilon_{r\infty})^{1/2}}. \quad (2-9)$$

Combinando as equações (2-5b) e (2-5c) apropriadamente eliminando $\omega_0 \tau_0$ podemos escrever:

$$\left(\varepsilon_r' - \frac{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty}}{2} \right)^2 + \varepsilon_r''^2 = \left(\frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} \right)^2. \quad (2-10)$$

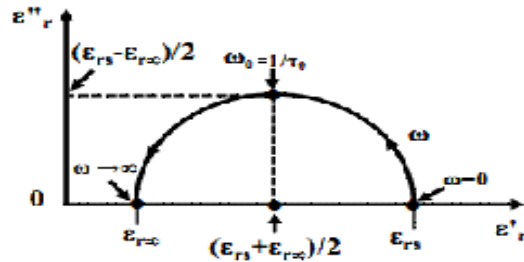


Figura 2.4, Diagrama de Argand para material com somente um tempo de relaxação Debye.

Fonte: (KWAN, 2004).

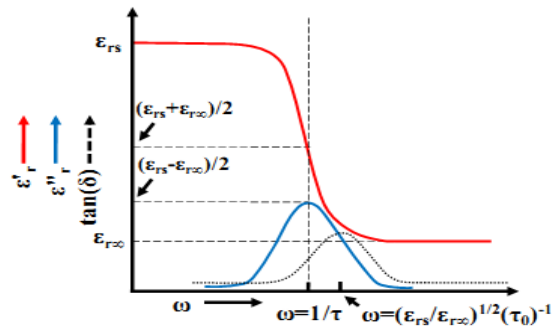


Figura 2.5 O esquema de ε_r' e ε_r'' , e $\tan\delta$ em função de ω baseado na equação de Debye

Fonte: (KWAN, 2004).

A equação Debye não se ajusta aos resultados experimentais para a maioria dos materiais possuem mais de um tempo de relaxação. Portanto, há muitas equações empíricas de relaxação que tem sido apresentada para descrever o fenômeno de relaxação dielétrica. Por exemplo, a equação Cole – Cole que é mostrada a seguir (COLE; COLE, 1941, p. 341):

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (2-11)$$

, em que α varia $0 < \alpha < 1$, e a máxima perda em $\omega\tau_0 = 1$. Alguns resultados experimentais concordam bem com a equação de Cole – Cole com $\alpha > 0$. Depois de eliminar $\omega_0\tau_0$ da

equação (2-11), é uma equação de um círculo com centro em $\left[\frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2}, -\frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2} \right]$

e raio de $\left[\frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} \sec \frac{\alpha\pi}{2} \right]$ como mostrado na Figura 2.6. Aplicando a equação do círculo

resulta na seguinte forma:

$$\left(\varepsilon_r' - \frac{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty}}{2} \right)^2 + \left(\varepsilon_r'' + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2} \right)^2 = \left(\frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} \sec \frac{\alpha\pi}{2} \right)^2. \quad (2-12)$$

As equações de Cole – Davidson e Havriliak Negami são dadas por²⁵:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta}. \quad (2-13)$$

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{\left[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha} \right]^\beta}. \quad (2-14)$$

Em que $0 < \alpha < 1$ e $0 < \beta < 1$. Se escolhermos os parâmetros apropriados α e β , a modificação da equação de Cole – Cole pode melhorar os resultados experimentais.

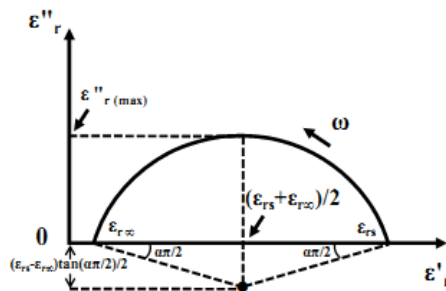


Figura 2.6 Esboço da curva de Cole – Cole para material dielétrico com um conjunto de tempo de relaxação baseado na equação de Cole – Cole. Fonte: (KWAN, 2004).

2.3 Difração de raios-X

Os raios-X são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda são da ordem de 1 \AA . O fenômeno da 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.

Em 1912, ocorreu ao físico alemão Max Von Laue que um sólido cristalino constituído como é por um arranjo regular de átomos, poderia ser uma “rede de difração natural” tridimensional, para os raios-X. Essa idéia resultou do fato de que num cristal, há uma unidade básica de átomos, as chamadas celas (ou célula) unitárias, que se repetem por todo o arranjo.

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 interferências destrutivas, 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.

Embora o processo de difração de raios-X por um cristal seja complexo, 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 refletos paralelos, ou planos cristalinos, que passam pelos átomos do cristal.

Em algumas direções as ondas espalhadas sofrem interferências destrutivas, 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 refletos paralelos, ou planos cristalinos, que passam pelos átomos do cristal (FREIRE, 2008).

Destarte, a técnica da difração de raios-X é fundamentada na incidência da radiação em um espécime e na detecção dos fótons difratados, constituintes do feixe difratado (GOBBO, 2003). Em materiais cristalinos, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg, ilustrada na Figura 2.7.

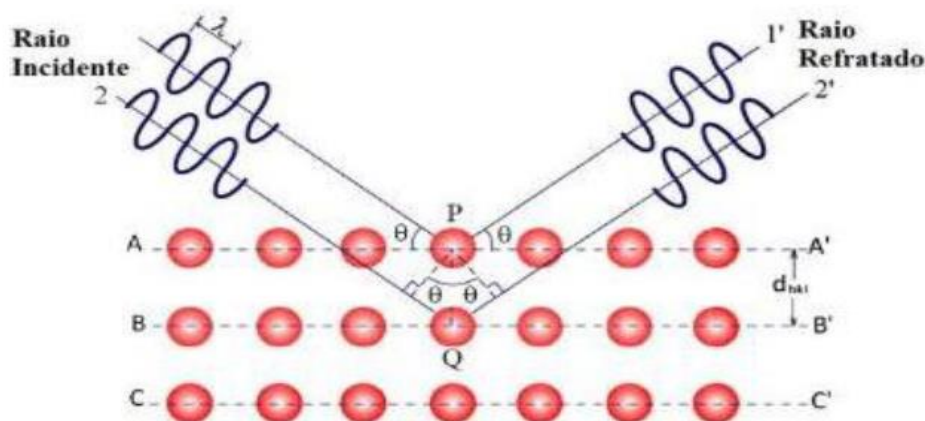


Figura 2.7: Ilustração do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).

Fonte: (SOUSA, 2012)

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado ângulo de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2-15)$$

,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). A Equação (2-9) é a expressão matemática que descreve a Lei de Bragg.

No estudo de agregados policristalinos através do método em pó, cada partícula de pó sob investigação irão 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).

Um instrumento tradicional de medida pelo método de pó é o difratômetro. Nesse equipamento, a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector, disposto de acordo com um arranjo geométrico. (OLIVEIRA, 2005).

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas (ou padrões difratométricos), correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl). O padrão difratométrico representa uma

coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular e largura que decai gradualmente à medida que se distancia da posição de altura máxima do pico (FREIRE, 2008).

Presentemente, os difratômetros permitem a coleta de difratogramas na forma digitalizada, o que viabiliza seu armazenamento no computador, possibilitando à identificação, o refinamento de estruturas cristalinas e à quantificação de compostos polifásicos (GOBBO, 2003).

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

2.3.1 Método de Rietveld para o Refinamento

Desenvolvido por H. Rietveld (1969, p. 65-71), o método que leva seu nome 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. Talvez a análise micro-estrutural ainda não tenha a precisão do método Double-Voigt ou de Warren-Averbach, mas há no método potencialidade para que o mesmo seja futuramente mais empregado (RIETVELD, 1969, p. 65-71).

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros de estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade (SANTOS, 2002).

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 e 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.

Os parâmetros de intensidade compreendem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométricos às do difratograma.

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométricos (registrado na forma digitalizada) adequado à(s) fase(s) que se pretende(m) estudar, o qual é comparado com todo o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada refinamento estrutural (SANTOS 2002).

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 mais próximos do estado cristalino e das estruturas simétricas (GOBBO, 2003; PRINCE, 1995). A quantidade a ser minimizada no refinamento é a função residual S_y dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2-16)$$

em que:

$w_i = 1/y_i$, 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.

Observa-se que os pesos w_i são definidos como o inverso das intensidades observadas e multiplicam o termo interno da somatória (2 – 6) refletindo apenas o erro de contagem aleatória nas intensidades observadas, não sendo considerado o erro nas intensidades calculadas. Caso o modelo estrutural não seja adequado, ou ainda, a forma do pico não esteja bem definida, a intensidade calculada estará errada. É importante, todavia, lembrar que o método Rietveld exige um modelo de uma estrutura cristalina. (VITALIJ; ZAVALIJ, 2009)

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 (OLIVEIRA, 2005):

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{Pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2-17)$$

em que:

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:

$$y_{ci} = \sum_k S_t \sum_k L_{Pk,t} |F_{k,t}|^2 \phi_t(2\theta_{i,t} - 2\theta_{k,t}) P_{k,t} A_t + y_{bi} \quad (2-18)$$

, em que o índice “ t ” refere-se às fases em questão (OLIVEIRA, 2005).

2.3.2 Análise Quantitativa de Fases

Com os resultados das análises de Rietveld de amostras contendo várias fases, é possível obter-se as proporções relativas das fases presentes (BONETTO *et al.*, 2003; HILL; HOWARD, 1987, p. 467-474).

A análise quantitativa de fases baseia-se em duas características simples (OLIVEIRA, 1998): se (i) cada material cristalino produz um difratograma característico, as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra; e (ii) o fator de escala é proporcional à intensidade do difratograma de cada fase, significando que as quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala resultantes do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (HILLIER, 2000).

Se todas as fases estão identificadas e são cristalinas, a fração em massa *weight fraction* de cada fase (W) pode ser determinada através da equação relatada por Hill e Howard (BISH; HOWARD, 1988, p. 86-91; HILL; HOWARD, 1987, p. 467-474).

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_i S_i (ZMV)_i \quad (2-19)$$

em que p é o valor de i para uma fase particular entre as “ N ” fases presentes, e S , Z , M e V , são, respectivamente, o fator de escala, o número de fórmula unitária por cela unitária, a massa da fórmula unitária (em unidades de massa atômica) e o volume de cela unitária. Esta é a base de um método que promove a análise quantitativa de fases sem a necessidade de padrões ou procedimentos de calibração laboriosos.

A aplicação da análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld apresenta algumas vantagens sobre os métodos tradicionais, como por exemplo, (OLIVEIRA, 1998):

(a) todas as reflexões do perfil são explicitamente incluídas, independentemente de superposições;

(b) a radiação de fundo é mais bem definida, uma vez que uma função contínua é ajustada para todo o perfil;

(c) os efeitos de orientação preferencial e extinção são minimizados ao longo de todo o padrão de difração, para todas as fases consideradas no refinamento; e

(d) parâmetros estruturais e de perfil de pico podem ser refinados, simultaneamente, para as fases particulares na amostra.

2.3.3 Critérios de Ajuste

O ajuste depende de quão adequado é o modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina, bem como do alcance de um mínimo global (e não local) (OLIVEIRA, 2005).

Um refinamento chegou ao seu final quando os parâmetros não variam mais e a função de minimização atingiu o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem um subsídio ao usuário para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento (SANTOS, 2002).

A avaliação do ajuste ou refinamento do difratograma é dada pela expressão:

$$R_{WP} = \sqrt{[(\sum w_i (y_i - y_{ci})^2) / (\sum w_i (y_i)^2)]} \quad (2-20)$$

, em que:

R_{WP} é o “índice R ” ponderado.

Do ponto de vista matemático, este é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado (GOBBO, 2003). A convergência do refinamento é verificada pela análise deste índice. Um refinamento bem sucedido se expressa quando da observação de que R_{WP} está diminuindo ao final de cada ciclo do ajuste.

O índice de qualidade do refinamento é dado pela expressão:

$$S = R_{WP}/R_{exp} = \sqrt{[(\sum w_i (y_i - y_{ci})^2) / (n - p)]} \quad (2-21)$$

, em que:

S é chamada de qualidade de ajuste;

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

n é o número de pontos considerados, i.e., o número de pontos sendo utilizados no refinamento; e p é o número de parâmetros refinados.

Em geral, valor de $S < 1$ indica ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Já valor de $S > 1,5$ indica inadequação do modelo ou a existência de mínimo local (OLIVEIRA, 2005). Finalmente, 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 medida (SANTOS, 2002).. O R_{exp} é dado por

$$R_{exp} = \sqrt{[(n - p) / (\sum w_i (y_i)^2)]} \quad (2-22)$$

Pode-se fazer o uso da estatística “ d ” (DURBIN; WATSON, 1950, p. 409-428; DURBIN; WATSON, 1951, p.159-178; DURBIN; WATSON, 1971, p.1-19; HILL; FLACK, p.356-361, 1987) para verificar a existência de correlação própria nos erros de um modelo de regressão serial, ou entre resíduos adjacentes obtidos pelo método dos mínimos quadrados utilizado no refinamento (OLIVEIRA, 2005). A correlação própria significa que

os erros de observações adjacentes são correlacionados. Se os erros estiverem correlacionados, a regressão de mínimos quadrados pode subestimar o erro padrão dos coeficientes. Os erros padrão subestimados podem fazer com que seus preceptores pareçam significativos quando eles não são (SAVIN; WHITE, 1977, 1977, p. 1989-1996). Dois valores críticos d_1 e d_2 são tabelados para diferentes números de parâmetros no modelo. Com eles, são testadas as hipóteses de correlação serial entre resíduos adjacentes, $\rho_{i,i-1}$: $H_0: \rho_{i,i-1} = 0$ contra $H_1: \rho_{i,i-1} \neq 0$, a partir do seguinte procedimento:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^n \Delta y_i^2} \quad (2-23)$$

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

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

Pode-se observar que sob H_0 o somatório do produto, uma vez desenvolvido o quadrado da Equação 2-17, tem valor esperado igual a zero; isso implica que quando as correlações não são estatisticamente significativas (OLIVEIRA, 2005). $d = 2$. O valor dessa estatística revela apropriadamente a qualidade do ajuste, da forma e da área entre as funções de perfil calculadas e observadas.

Liu e Kuo (LIU; KUO, 1996 p. 171-175) justificam a existência de correlação serial positiva em todos os refinamentos devido à predominância dos erros do modelo sobre a contagem estatística.

Fancio (FANCIO, 1999) aponta como fontes de correlação serial “deficiências nas coordenadas atômicas e modelos de parâmetros térmicos para as intensidades integradas; variações nas intensidades devido à orientação preferencial; modelos inadequados para forma e largura de picos; erros no modelo do parâmetro de cela para as posições dos picos; variações não sistemáticas nas posições dos picos, forma e largura devido ao tamanho de cristalito e micro-deformação; parâmetros instrumentais e da amostra incoerentes”.

Os indicadores numéricos (confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar certos problemas. Durante o refinamento, é essencial que sejam observadas as diferenças entre os padrões calculados e observados, buscando detectar

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

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X

O termo microestrutura é utilizado para descrever as características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos). As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção e composição das fases presentes, e pela forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos (CALLISTER, 2010)

No estudo dos materiais cerâmicos, a análise da microestrutura é empregada na tentativa de explicar diferentes propriedades e, conseqüentemente, diferentes aplicações para os materiais. Uma amostra de um material de mesma composição química pode apresentar uma determinada propriedade bem superior à outra, mesmo que ambas tenham se submetido aparentemente ao mesmo processamento. Esse fato bastante comum na análise dos materiais, quase sempre encontra explicação ao estudar-se a microestrutura, observando-se, por exemplo, o tamanho de grão, quantidade de fase vítrea, forma do poro, características essas acessíveis às técnicas de análise menos complexas. (SHACKELFORD, 1996).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) (EGERTON, 2005). é uma ferramenta poderosa devido à alta capacidade de resolução de imagens, permitindo-se observar imagens com excelente nitidez (GOLDSTEIN, 2003). A utilização do MEV assistido por microsonda EDX (*Energy Dispersive X-ray*) possibilita a análise química elementar pontual, representando, portanto, um recurso de grande valia na investigação da microestrutura (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004 p.291-299).

A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o micro volume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004 p.291-299).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários e de elétrons retro-espalhados, ao passo que na microsonda eletrônica o sinal de maior interesse corresponde aos raios-X característico,

resultante do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes (GOLDSTEIN, 2003).

A versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se a diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Estas interações, avaliadas por diferentes detectores, fornecem informações sobre a composição, topografia, cristalografia, potencial elétrico e campos magnéticos locais, dentre outras (GOLDSTEIN, 2003).

As interações entre os elétrons e a amostra podem ser divididas em duas classes (GOLDSTEIN, 2003). :

- i. Espalhamento elástico: afeta a trajetória dos elétrons dentro da amostra sem, no entanto, alterar a energia cinética dos mesmos. É responsável pelo fenômeno de elétrons espalhados ricochetados;
- ii. Espalhamento não elástico: diferentes interações em que há perda da energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra, propiciando a geração de elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X contínuo e característico, e catodo luminescência.

2.5 Técnica Hakki-Coleman

A técnica baseia-se no princípio da emissão de micro-ondas (HAKKI; COLEMAN, 1960, pp. 402-410) a partir de uma antena situada a poucos milímetros da amostra (localizada transversalmente à mesma) a qual se deseja caracterizar, enquanto que do outro lado da amostra encontra-se também a poucos milímetros, outra antena que funcionará como receptor das micro-ondas que atravessassem a amostra. Mediante esses sinais um analisador de rede interpreta os sinais detectados e com auxílio de um *software* é possível determinar a permissividade dielétrica, a frequência ressonante, a perda dielétrica e o espectro característico da amostra. A figura 2.8 mostra a disposição espacial, numa visão lateral das antenas e da amostra para o uso desta técnica.

As medidas realizadas na faixa de micro-ondas têm o objetivo de caracterizar as amostras obtidas pelo uso do método Hakki-Coleman com o auxílio de um analisador de rede e especificando o modo para aplicação em dispositivos de micro-ondas em telecomunicações (TE_{011}).

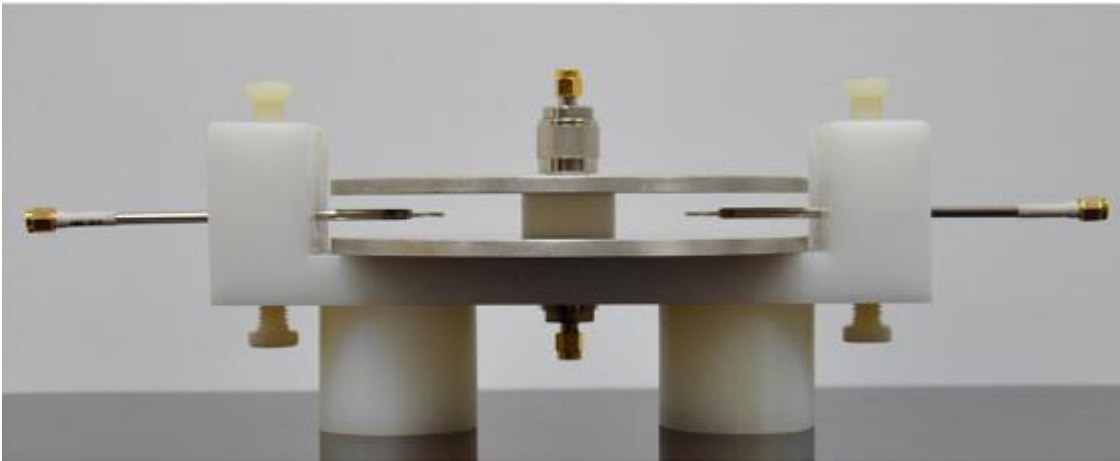


Figura 2.8: Ilustração do dispositivo utilizado na medida de micro-ondas pelo método Hakki-Coleman.

Fonte: (CHENG, *et al.*, 2012)

O dispositivo utilizado é ilustrado acima e está interligado com o analisador de rede (HP8716ET) onde são armazenados os dados transferidos para um computador. A Figura 2.8 mostra que o material a ser caracterizado é colocado entre duas sondas as quais transmitem sinais de micro-ondas através do dielétrico (amostra). O sistema apresenta ainda duas hastes que seguram as sondas e dois pratos metálicos de cobre, colocados um abaixo em contato com a amostra (dielétrico) e a outra sobre em contato com a amostra (dielétrico). Dessa forma o dielétrico deve estar com uma superfície bem polida, para evitar oclusões de ar o qual poderá interferir no resultado obtido. Na maioria das vezes essa oclusão é desprezível face às dimensões da amostra.

2.6 Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)

Durante muitos anos os ressonadores dielétricos foram usados primariamente como dispositivos de micro-ondas, assim como osciladores e filtros, (KAJFEZ, 2001, p. 2663–2667) em que o ressonador dielétrico é normalmente feito com materiais de elevada permissividade, com constante dielétrica $\epsilon_r > 20$ (RICHMEYER; *et al.*, 1939, p. 391-398; LUK, 2003). . O fator de qualidade Q desejado tem valores entre 50 e 500, mas pode alcançar valores de 10.000. Por causa dessas aplicações tradicionais, os ressoadores dielétricos foram tratados como dispositivos armazenadores de energia e pouco como radiadores. Embora os ressoadores dielétricos já fossem utilizados para irradiar alguns anos atrás (RICHMEYER; *et al.*, 1939, p.391-398; SAGER, 1968, 1968, p.1593-1594), a idéia

de usar ressoadores dielétricos como antena não tinha sido largamente aceita até o trabalho original sobre antenas ressoadoras dielétricas cilíndricas publicadas em 1983 (FREIRE, 2008). Foi observado que as antenas feitas com condutores metálicos, comumente utilizados, tinham sua eficiência diminuída consideravelmente à medida que a frequência aumentava. De modo contrário, a perda dielétrica só depende das imperfeições do material dielétrico tais como protuberâncias na superfície, rachaduras, em geral essas imperfeições podem ser pequenas na prática. Dessa forma torna-se bastante proveitoso o uso das antenas dielétricas na faixa de micro-ondas (LONG, 1983, p.406-412). Quanto à geometria das antenas é possível operar com geometrias cilíndricas (FREIRE, 2008) , retangulares (MCALLISTER, 1983, p. 18-219), hemisféricas (MCALLISTER, 1984, pp.657-659) dentre outras.

A DRA quando comparada com as antenas *microstrip* têm largura de banda maior, isto ocorre porque as antenas *microstrip* irradiam apenas em duas direções, enquanto nas DRA irradiam em todas as direções, com exceção da superfície que está em contato com o plano de terra. O fator de miniaturização segue a mesma regra para todos os dispositivos que possam ser utilizados em micro-ondas ou em rádio frequência, ou seja, $1/\sqrt{\epsilon_r}$ quanto maior o valor da permissividade dielétrica (ϵ_r) menor o tamanho da antena. No caso das antenas ressoadoras dielétricas a permissividade dielétrica é uma característica do próprio material em estudo.

A antena ressoadora dielétrica cilíndrica trabalha no modo $HE_{11\delta}$, o qual a frequência ressonante pode ser aproximada pela equação 2-18(KAJFEZ, 1986; LUK, 2003):

$$f_0 = \frac{2,997}{2a\sqrt{\epsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{1,841}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2h}\right)^2} \quad (2-24)$$

em que a é o raio da amostra (DRA) e h é a altura da amostra (figura 2.9)

A equação 2-24 foi obtida com a hipótese que a lateral e a superfície do dielétrico são condutores perfeitamente magnéticos.

A eficiência da antena é calculada pela equação 2-25 (LUK, 2003):

:

$$\eta = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{dis}} = 1 - \frac{Q_0}{Q_{dis}} \quad (2-25)$$

Esse método baseia-se no fator Q da antena, que está associado à potência irradiada P_{rad} e a potência dissipada P_{dis} . Sendo que Q_0 e Q_{dis} são determinados experimentalmente pelo método da perda de retorno de uma antena com e sem blindagem.

2.6.1 Ressonadores Dielétricos Cilíndricos

A antena ressoadora dielétrica cilíndrica é caracterizada por um raio a , uma altura h e uma permissividade relativa ϵ_r . A razão do espectro e seu inverso determina a frequência de ressonância e o fator de qualidade respectivamente (KAJFEZ, 1986; LUK, 2003). Dois ressoadores dielétricos de diferentes formatos talvez tenham a mesma frequência de ressonância, porém não o mesmo fator de qualidade, o que permite que dois graus de liberdade (raio e razão de espectro) comparada com o ressonador dielétrico hemisférico o qual só tem um raio como um grau de liberdade. A sonda está instalada de forma que passe através de uma abertura na placa condutora conectada através de um cabo coaxial no analisador e por sua vez, essa está conectada com um computador em que os dados coletados das medidas são dispostos em uma planilha. O analisador tem a incumbência de gerar uma onda senoidal que irá interagir com a amostra e gerar uma resposta a esse estímulo. A idéia aqui é entrar em frequência de ressonância com a amostra. Na procura da melhor resposta é necessário localizá-la movendo a amostra para uma posição favorável ou distância adequada da sonda. Encontrada a posição mais favorável da amostra com relação à sonda basta no analisador congelar o pico de ressonância correspondente para determinar a perda de retorno e outros parâmetros relevantes tais como perda dielétrica, fator de qualidade e constante dielétrica.

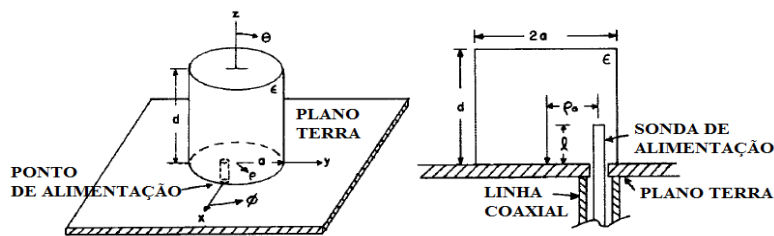


Fig. 2.9 DRA alimentada por sonda coaxial externa sobre plano terra.

Fonte: (LUK, 2003)

2.6.2 Distribuição dos Modos dos Campos

Os modos do ressonador dielétrico foram estudados por Kobayashi (1980, p.1077) e de acordo com seu trabalho os modos de uma DR cilíndrica isolada podem ser divididos em três tipos distintos: *TE* (transversal elétrico na direção z), *TM* (transversal magnético na direção z) e os modos híbridos (de dependência azimutal). Com os estudos de Snitzer (1961, p.491), os modos híbridos foram subdivididos em dois grupos: *HE* e *EH*. Foram adicionadas as representações dos modos, *TE*, *TM*, *HE* e *HM*, subscritos que denotam as variações de campo internas na DR ao longo das direções z , radial e azimutal. Desta forma, os modos no ressonador dielétrico podem ser classificados como: $TEO_{mp+\delta}$, $TMO_{mp+\delta}$, $HE_{nmp+\delta}$ 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 ($p = 0, 1, 2, 3, \dots$) diz respeito à variação dos campos ao longo da direção z . Outras representações foram criadas, algumas porque sugeriram inconsistências quando se referiam a ressoadores dielétricos em ambientes metálicos fechados, porém a representação acima é bem consistente com a idéia de um ressonador dielétrico isolado 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 freqüentemente 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).

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).

2.7. Método de Elementos Finitos

No intuito de resolver os campos eletromagnéticos e gerar parâmetros de espalhamento para prever o desempenho elétrico de diversos dispositivos e componentes de telecomunicação na faixa de microondas e radio frequência utilizou-se o método numérico conhecido com elementos finitos através do simulador de estrutura de alta frequência (*HFSS*). Tal simulador é um software interativo para simular o comportamento de uma estrutura que incluir também comando de pós-processamento para analisar o comportamento de uma estrutura com mais detalhe. Usando o *HFSS* podemos calcular as quantidades básicas do campo eletromagnético para problemas de fronteira aberta e campos de radiação perto e longe, impedância característica de porta, ressonância de uma estrutura. A Figura 2.10 mostra o modelo da RDA para a simulação dos dados experimentais.

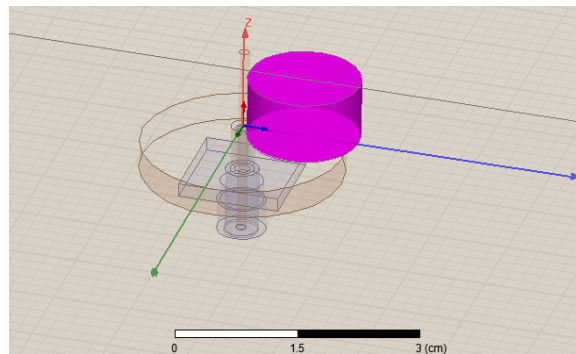


Figura 2.10 Modelo da DRA no software simulador HFSS.

Fonte: (Próprio autor)

2.8 O Método de Hakki-Coleman

Muitas técnicas foram desenvolvidas para medir a permissividade complexa de materiais em frequências de micro-ondas, estas foram revisadas por Courtney (1970, p.476) em seu trabalho. Em seus estudos Courtney, analisou vários métodos, dentre eles 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, em geral são adequados apenas para medidas de constante dielétricas menores que 10, porém a desvantagem do método é que requer amostras precisamente preparadas e depende muito dos parâmetros do ressoador, principalmente dos *gaps* de ar.

Courtney elegeu em seus estudos, a técnica chamada “Hakki-Coleman” como a melhor técnica 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 *gaps* 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 *gaps* 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 *gaps* de ar, visto que apenas para *gaps* de ar maiores que $100\mu\text{m}$ era que a permissividade decrescia. 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. O esquema dos aparatos de Courtney para a medição de materiais cerâmicos dielétricos usando a técnica Hakki-Coleman é mostrado na Figura 2.11 a seguir:

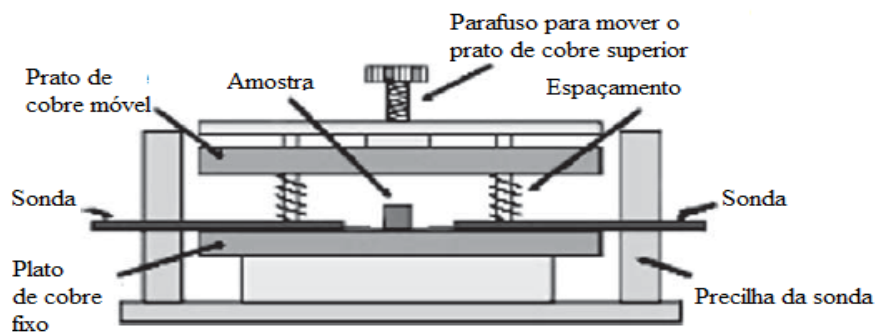


Figura 2.11 Esquema do aparato de Courtney para medidas da constante dielétrica.

Fonte: (SEBASTIAN, 2008).

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 ($\tan\delta$) e o fator de qualidade do material ($Q = 1/\tan\delta$).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais praticados neste trabalho. São descritos, portanto, materiais, equipamentos e métodos empregados para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos sob investigação, bem como a metodologia de preparação dos espécimes para cada tipo de medição. O fluxograma ilustrado na Figura 3.1 apresenta as etapas da metodologia experimental utilizada para produção do material, caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico sob rádio frequência e micro-ondas. Alguns procedimentos que foram realizados no processo de preparação do material escolhido para ser a matéria prima de produção da cerâmica de niobato de magnésio.

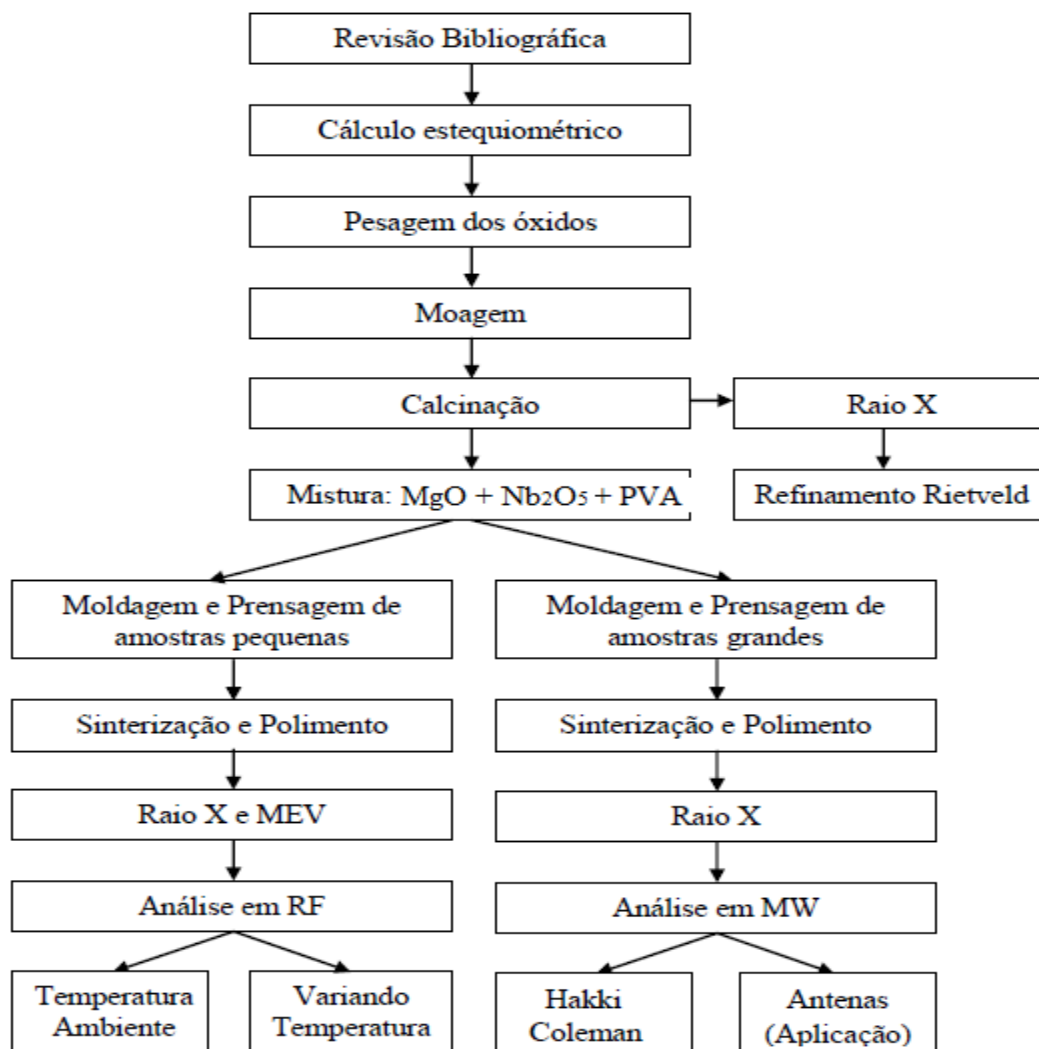


Fig. 3.1 Fluxograma das atividades realizadas para a produção e análise das amostras

Fonte: (Próprio autor)

3.1 Sínteses da Matriz Cerâmica $Mg_4Nb_2O_9$

Os materiais de partida para formação do composto $Mg_4Nb_2O_9$ (MN) usados no presente estudo foram óxido de magnésio, MgO e óxido de nióbio Nb_2O_5 comercialmente disponíveis (99% de pureza). Os óxidos precursores foram pesados de acordo com a composição estequiométrica para formação de fase única da cerâmica MN como é mostrado da reação química (3-1). Os óxidos precursores foram misturados e moídos em um recipiente de polietileno com esferas de zircônia usando álcool isopropanol como meio, e então a mistura foi secada a 120°C por 2h, várias condições de calcinação, isto é, faixa de

temperatura de 550 a 1100°C e tempo de estadia no forno de 2 a 5h com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 a 10°C/min foram aplicadas de maneira que pudéssemos investigar a formação da fase única $Mg_4Nb_2O_9$ em pó da moagem.



O pó calcinado foi subseqüentemente examinado pela difração de raios-X a temperatura ambiente usando radiação $CoK\alpha$ para identificar as fases formadas e as condições de calcinação ideais para a produção do pó $Mg_4Nb_2O_9$. Após a identificação da fase seguiu a etapa de produção de mais material para a fabricação das amostras cilíndricas de espessura fina para serem submetidas à análise elétrica e dielétrica através do uso de um analisador de impedância devidamente conectado a um computador e a uma câmara térmica na qual as amostras foram submetidas à variação de temperatura. É importante ressaltar que todo o processo de confecção do material seguiu minuciosamente o método de reação de estado sólido que se mostrou ser mais prático e menos incisivo ao longo do processo de fabricação. Na Figura 3.2 é mostrado todo o processo realizado na produção do MN como também os instrumentos e aparatos utilizados de forma sistemática. As etapas de produção do material em pó foram realizadas sistematicamente para reproduzir o material desejado e posteriormente após a identificação e classificação para efeito de caracterização várias técnicas de identificação tais como Raios-X, MEV, etc. É importante ressaltar que todas essas etapas de produção da matéria primam para produzir as amostras de antenas ressonadoras dielétricas.

A produção das duas serie de amostras para análise de raios X e rádio frequência respectivamente diferem pelas suas alturas e espessura. O pó dos precursores é previamente aquecido em estufa a uma temperatura de 130°C para retirar do material qualquer excesso de água que é absorvido no ar.

O uso do álcool tem como objetivo o aumento do processo da formação de fase única. Uma rampa de temperatura foi elaborada de maneira com os platôs da rampa ficam entre cada subida da temperatura. A rapidez é programada através da escolha da razão graus por minuto. Tanto o processo de aquecimento quanto o processo de esfriamento serão iguais e podem influenciar no resultado final.

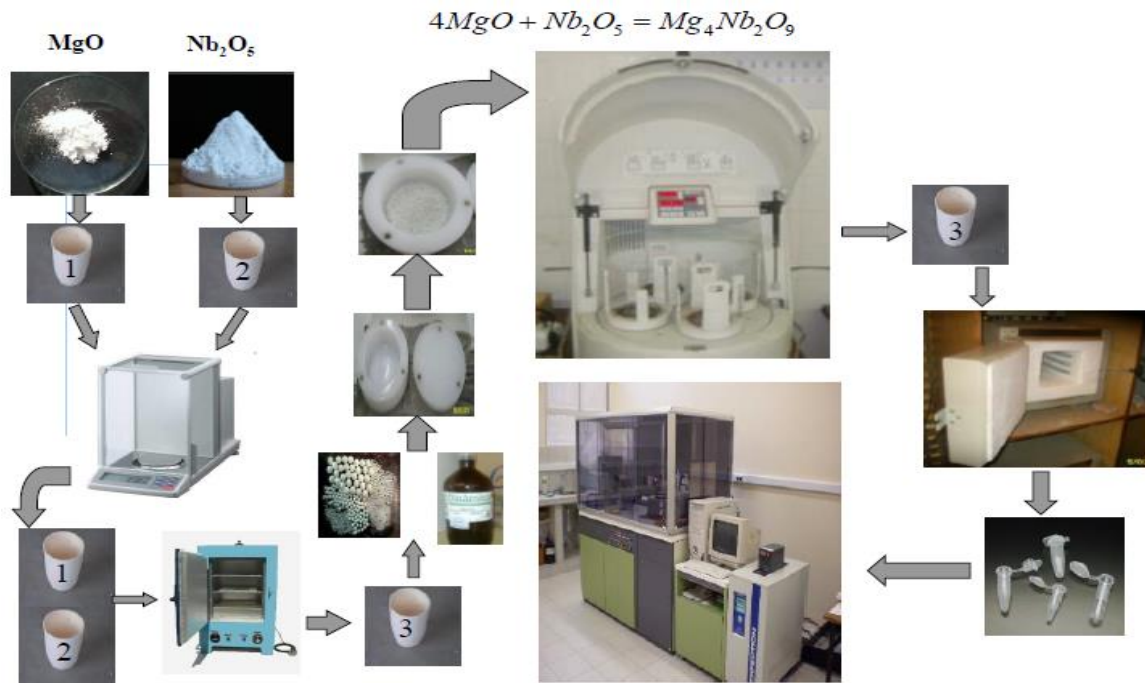


Fig. 3.2 Procedimentos para a produção das cerâmicas $Mg_4Nb_2O_9$.

Fonte: (Próprio autor)

3.2 Preparações das Amostras

Antes da preparação das amostras cilíndricas de menores e de maiores espessuras foi decidido por uma pequena adição de pentaóxido de vanádio (V_2O_5) (YOKOI, *et al.*, 2004) no propósito de baixar a temperatura de sinterização do material e de aproximar o coeficiente de temperatura de frequência de ressonância (τ_f) (YOKOI, *et al.*, 2004) próximo de zero (KAJFEZ, 2001, p.2663–2667; KAJFEZ; GUILON, 1998). A escolha pelo óxido de vanádio cujo valor da temperatura de fusão é elevado e possuir um τ_f negativo podem quando combinados com os da matriz cerâmica $Mg_4Nb_2O_9$ melhorar as propriedades da DRA tais como aumento do valor da constante dielétrica (ϵ), diminuição da tangente perda dielétrica ($\tan\delta$) conseqüentemente elevar o fator de qualidade (Q). Para investigar as melhorias foi preparada uma série da matriz $Mg_4Nb_2O_9$ de 0%, 2%, 5%, 10%, 15% de adição de vanádio. Foram pesadas dez amostras de um grama de MN devidamente separadas em recipientes conformes. As adições de V_2O_5 foram pesadas para serem misturadas com as porções de um grama de MN00. As amostras puras e as amostra que

receberam adições de vanádio passaram por um processo de homogeneidade para acelerar as reações esperadas. Os diâmetros das partilhas em média foram de aproximadamente 15.94 mm e espessura de 1.17 mm sob uma pressão uniaxial de aproximadamente cinco (5) toneladas usando uma prensa hidráulica. Álcool polivinil (PVA) foi usado como aglutinador para reduzir a dureza das partilhas. O aglutinador evaporou durante a sinterização das partilhas em 1050°C por 5h em atmosfera e não influenciou as propriedades físicas dos compostos. As partilhas sinterizadas forma polidas com lixa fina para tornar ambas as superfícies planas e paralelas e pintadas com solução de prata de elevada pureza para as medidas elétricas e dielétricas.

As amostras cilíndricas de espessura maior (antenas dielétricas ressonadoras) foram produzidas segundo uma altura e um diâmetro em proporção 1:2. Essas amostras são constituídas da mesma seqüência de séries das amostras de menor espessura, isto é, duas amostras puras, duas seriem de amostras adicionadas com vanádio e duas amostras sem adição de vanádio para efeito de simulação das antenas dielétricas ressonadoras e outras técnicas como microscopia de varredura eletrônica (MEV), raios-X após a sinterização e etc. Na Figura 3.2 mostra todo o processo de fabricação das amostras cilíndricas.



Figura 3.3: Etapas para produção das amostras.

Fonte: (Próprio autor)

3.3. Difração de raios-X por policristais e refinamento pelo método de Rietveld

Os dados difratométricos foram obtidos por um difractômetro de raios-X *Rigaku* modelo *D/Max-B* na geometria parafocal Bragg-Brentano, composto por um monocromador (grafite), um tubo convencional de raios-X (alvo de cobalto) ajustado para operar numa voltagem de aceleração e corrente de filamento iguais a 40 kV e 25 mA, respectivamente, um goniômetro (raio = 185 mm), um conjunto de fendas e um sistema de detecção. Foi utilizada radiação das linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ (dubleto K_{α}) do cobalto, as quais possuem comprimentos de onda muito próximos, aproximadamente iguais a 1.788965Å e 1.792850Å, respectivamente, e que nem sempre podem ser individualizados em picos separados, sendo responsáveis pela assimetria dos picos.

As amostras pulverizadas foram fixadas a uma porta amostra (de silício) por colagem (com pasta de silício) e submetidas à incidência de um feixe de raios-X. Completam as condições experimentais empregadas: temperatura de 21°C, passo angular ($^{\circ}2\theta$) igual a 0,02°, ângulo inicial ($^{\circ}2\theta$) com 20°, ângulo final ($^{\circ}2\theta$) igual a 90°, e velocidade angular do feixe ($^{\circ}2\theta/\text{min}$) igual a 0,25 no modo contínuo

As fases foram identificadas pelo programa *Philips X'pert Highscore*, em conjunto com o programa DWTOOLS para o processo de refinamento utilizando o método de Rietveld com auxílio do banco de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), através da comparação do difratograma com padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados neste banco de dados.

No arquivo de controle de entrada de dados (ICF) para o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld, fazendo uso do programa *Size2003d* (versão desenvolvida no LabCACC do Instituto de Química de Araraquara/UNESP do programa DBWS-9807a²), através da interface gráfica “M4”³, foram selecionadas as seguintes instruções no modelo de refinamento:

- “Raios-X” (0);
- Função perfil pseudo-Voigt (5);
- Número de fases igual a um para as soluções sólidas isoladas e não superior a dois para os compósitos;
- Modelo de background representado por polinômio de 5ª ordem (0);

- Nenhuma região excluída (0);
- Nenhum conjunto de fatores de espalhamento atômico adicionados manualmente (0);
- Difratorômetro de raios-X (0);
- Função March-Dollase como modelo de orientação preferencial (1);
- Modelo de assimetria de Riello (1);
- Modelo de rugosidade combinado (1);
- Formato livre para arquivo de entrada contendo os dados de difração observados (1);
- Nenhuma correção ou utilização de padrão interno para absorção (0).

A maioria dos parâmetros instrumentais e estruturais foi refinada. Para execução do refinamento, as informações indispensáveis acerca da estrutura do(s) material(is) contidas no arquivo de entrada foram coletadas no banco de dados do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

As análises morfológicas e de composição química elementar das amostras sólidas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em um microscópio eletrônico *Philips*, modelo *XL30*, com detector de Energia Dispersiva de raios-X (EDX), modelo *EDAX-CDU Leap Detector*, operando com tensão de aceleração igual a 20 kV.

A fixação das amostras sólidas no porta-amostra foi feita com tinta prata condutora. Anterior a sua observação, as amostras foram recobertas (metalizadas) por finíssima camada de carbono (*BAL-TEC Carbon Thread*), em um depositador de camada condutora por evaporação *BAL-TEC* modelo *SCD050 Sputter Coater*.

3.5 Medidas Dielétricas na Região de Micro-ondas

As características dielétricas na região de frequência de microondas foram medidas pelo método de ressonador dielétrico primeiramente apresentado B. W. Hakki e P. D. Coleman em 1960. Este método emprega um espécime ou amostra em formato cilíndrico posicionada entre duas placas de cobre, que favorece os modos TE e TM. O modo TE_{011}

tem sido usado pelo fato de que ele tem se mostrado o mais apropriado para as aplicações aqui ressaltadas e pela facilidade de ser identificado.

Nesta configuração as sondas são posicionadas em lados opostos com relação à amostra e a frequência de ressonância e o fator de qualidade é determinado pelo uso de um analisador conectado.

No presente trabalho, as medidas na região de microondas foram realizadas usando as amostras cilíndricas puras, e adicionadas com 2%, 5%, 10% e 15% de óxido de vanádio apresentando os resultados para as propriedades elétricas e dielétricas.

As equações que permitem o cálculo da permissividade são resolvidas com ajuda de um programa. O experimento é realizado com acoplamento fraco de modo que ele não afeta os valores medidos. Este é um dos métodos mais precisos disponíveis onde as perdas condutivas das placas condutoras são baixas ou seus efeitos podem ser corrigidos.

Com relação às amostras, elas devem ter dimensões apropriadas e precisas e as medidas têm de ser feitas cuidadosamente com conhecimento de suas limitações. Levando em conta esses fatos, o método Hakki-Coleman é capaz de determinar a permissividade com precisão elevada ($\sim 0.1\%$). É importante ressaltar que para essa primeira abordagem da frequência de micro-ondas, as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Mais tarde foi feita medidas utilizando a sonda com variação de temperatura.

3.5.1 Antena Monopólo Temperatura Constante

Uso de uma antena ou sonda monopólo montada no centro de uma placa condutora conectada a uma fonte de sinal gera uma onda eletromagnética. A amostra (DRA) é manualmente posicionada próxima à sonda fonte e através da tela do analisador procura-se o maior pico de sinal. As medidas coletadas são para determinar perda de retorno (RL), perda dielétrica, constante dielétrica na faixa de micro-ondas utilizando a técnica de monopólo. Esses dados coletados do monopólo e as dimensões geométricas da antena ressonadora dielétrica foram utilizados para serem inseridos em um software que simula o casamento dos dados experimentais com os dados teóricos de forma a aperfeiçoar todo o processo de fabricação da antena estudada. Na Figura 3.4 temos o aparato utilizado para a realização das medidas de monopólo com a DRA posicionada próxima da sonda.



Figura 3.4 Amostra de RDA para as medidas de micro-ondas usando técnica de monopólo.

Fonte: (LUK, 2003)

3.5.2 Antena Monopólo Temperatura Variável

As medidas da dependência de temperatura da frequência de ressonância, τ_f , foram também realizadas utilizando as amostras cilíndricas devidamente posicionadas em um recipiente feito de cerâmica onde se encontrava instalada uma sonda perpendicular na parte central do chão do recipiente feito de metal como é mostrado na Figura 3.5. O recipiente de argila é equipado com tampa de mesmo material onde a placa de metal forma o fundo do recipiente. Ambos a sonda quanto à placa metálica estão conectadas com um analisador que indica as curvas de perda de retorno para cada temperatura devidamente programada para cada temperatura. No presente trabalho, as amostras foram analisadas para um intervalo de 30°C–100°C. A fonte de potência que fornece calor para dentro do recipiente de argila possui mostrador digital em que se verifica a estabilização da temperatura dentro do recipiente de argila para só assim iniciar as medidas. As amostras aqui relacionadas fazem parte da série que inclui as antenas ressoadoras dielétricas que foram previamente utilizadas usando a técnica de monopólo em temperatura ambiente. O intervalo de temperatura aqui disponível dista de uma temperatura ambiente de aproximadamente 27°C até 100°C. Um analisador está conectado à sonda que se localiza dentro do recipiente de argila perpendicular à placa de material condutor como é mostrada na Figura 3.5.

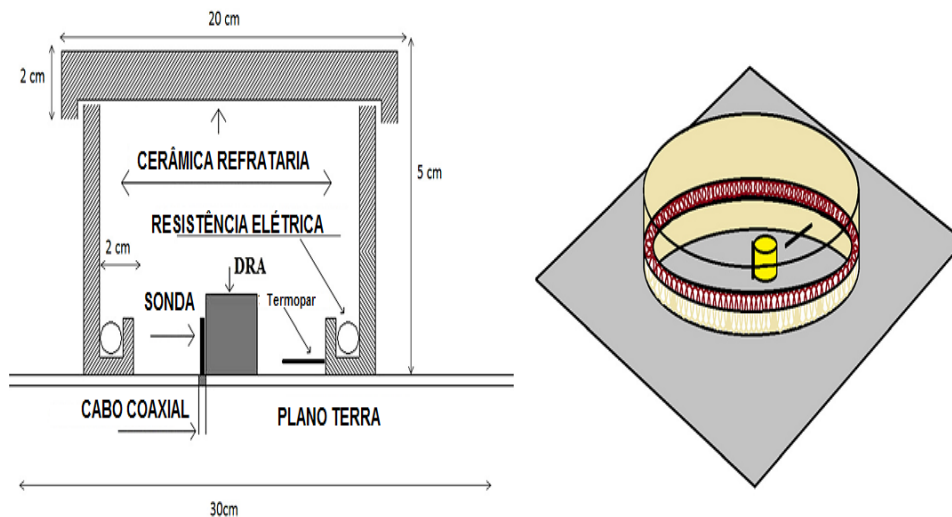


Figura 3.5 Recipiente de argila para receber as amostras, analisador e a fonte de calor.

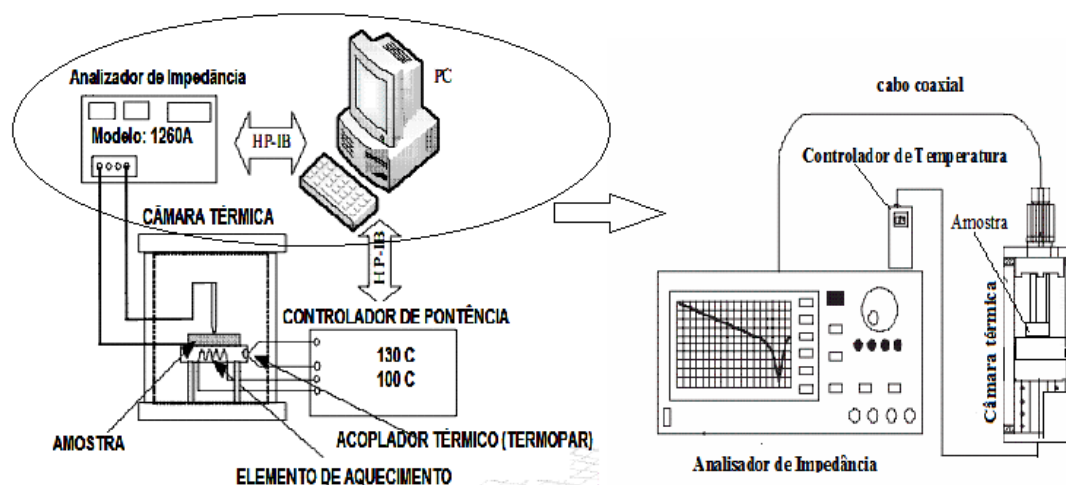
Fonte: (Próprio autor)

De posse dos parâmetros das amostras cilíndricas da série MN00, iniciamos a simulação através de um programa simulador (HFSS) que utiliza método de elementos finitos. Inicialmente construímos a antena virtual de forma geométrica cilíndrica posicionada em uma placa de um material condutor especificado pelo software. Todos os parâmetros físicos foram levados em consideração para a confecção da antena ressoadora dielétrica de forma a termos todas as condições da situação experimental. Parâmetros como o tamanho da sonda, a altura da antena de prova, o valor da permissividade experimental.

3.6. Medidas Dielétricas na Região de Rádio Frequência

As amostras em forma de partilha foram submetidas às medidas elétricas e dielétricas através do analisador Solartron modelo 1260A de impedância e ganho/fase da AMATEK que oferece medidas precisas para espectroscopia de impedância. O analisador foi conectado a um computador para coleta de dados e a um forno para altas temperaturas capaz de receber quatro amostras em forma de pastilhas devidamente pintadas com prata de alta pureza em ambos os lados para configuração de um capacitor. As medidas são realizadas através da variação de frequência de 1mHz – 1MHz enquanto a temperatura é

mantida constante para diferentes valores de um intervalo de 30°C – 440°C. Um software programado para coletar os dados através dos eletrodos conectados nas faces das partilhas possibilita a transferência dos dados formatados para a planilha. A Fig.3.6 mostra o equipamento usado para coletar os dados elétricos e dielétricos das amostras de MN00 e das amostras acrescidas de V₂O₅.



Fonte: (Próprio autor)

Fig.3.6 Equipamentos para coleta de dados em rádio frequência variando a temperatura.

As amostras cilíndricas planas feitas do material puro e as de adicionada com V₂O₅ ficam alojadas na câmara térmica em contato com a base de metal condutor e a ponteira da sonda de onde partem os cabos conectores para analisador de impedância como é mostrado na Fig. 3.7. Em seguida o aparato de alojamento das partilhas é inserido na câmara cilíndrica verticalmente de onde recebeu calor oriundo de um termopar que fornece potência para que o forno alcance as temperaturas desejadas. Inicialmente faz-se a varredura de frequência para temperatura ambiente (28°C) para cada uma das partilhas e em seguida a temperatura é elevada para um valor que deve ser alcançado sem que haja grande flutuação nos valores, isto é, na condição térmica estabilizada, e só então pode ser iniciada a medida através do analisador de impedância. É importante ressaltar que somente podemos realizar as medidas após a estabilidade da temperatura dentro da câmara térmica, se não for assim, poderá comprometer os resultados das medidas além do mais todo o processo demanda um tempo considerável que depende da quantidade de amostras que se pretende

medir, do tempo de espera para estabilizar a temperatura na câmara para evitar flutuações térmicas. Em média três amostras pode levar o experimento começar 8h da manhã até às 22h.



Figura 3.7 Pedestal de suporte das amostras

Fonte: (Próprio autor)

3.7. Ajuste das Medidas de Rádio Frequência com Modelo Teórico de Relaxação

Nosso objetivo agora é estudar os dados experimentais das medidas da parte real e complexa da impedância através de ajuste da adequação com as funções de Havriliak-Negami e suas constantes de dispersão ($\alpha < 1, \beta = 1$) ou Cole-Davidson ($0 < \beta < 1, \alpha = 1$) ou Debye ($\alpha = \beta = 1$). Enquanto o debate sobre o significado dos parâmetros estruturais, α e β , ainda é um debate aberto, podemos ganhar informações do comportamento da temperatura, do tempo de relaxamento, τ .

Inicialmente, criamos um programa em linguagem de programação para coletar os dados experimentais da parte real e complexa da impedância em função da frequência variando para diferentes valores de temperatura para as amostras da cerâmica $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ pura e das amostras adicionadas de V_2O_5 com melhores propriedades dielétricas para ajustá-los a um modelo de relaxação dielétrica. Os modelos de relaxação para o ajuste dos dados experimentais e devidamente identificados são mostrados na Figura 3.7.

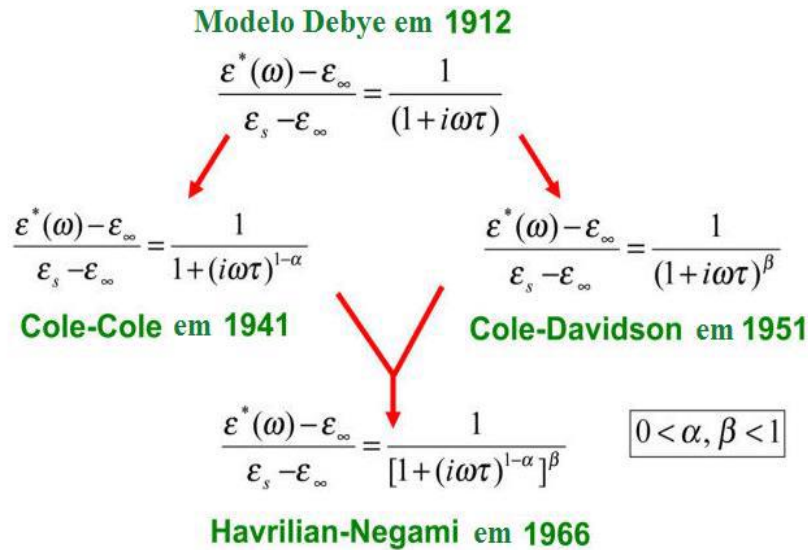


Fig. 3.7 Modelos de Relaxação Dielétricas.

Fonte: (ZHAO, 2013)

O programa computacional utilizou a função de ajuste baseado no modelo de relaxação dielétrica Havriliak-Negami (HN), pois dependendo dos valores das constantes de dispersão α e β determinadas durante o processo de simulação do ajuste, o modelo de HN pode recair apenas nos modelos de Cole-Cole, Cole-Davidson já que o modelo de Debye não é aplicável para materiais dielétricos na prática (JONSCHER; 1996 p. 380).

Para determinarmos os valores das constantes de dispersão α e τ iniciais foi também elaborado um procedimento em planilha dos dados experimentais da impedância das amostras utilizando função de erro como é mostrado na Fig 3.8 da curva da parte real de impedância para o modelo de relaxação Cole-Cole.

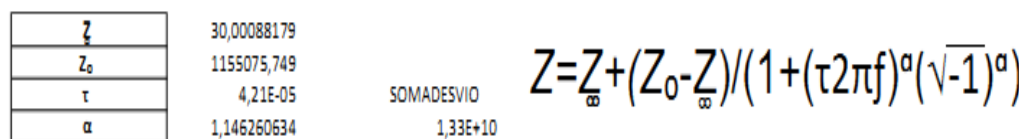


Fig. 3.8 Determinação das constantes de dispersão iniciais.

Fonte: (Próprio autor)

Os valores extremos das constantes Z_0 e Z_∞ são determinados através das curvas de impedância em função da frequência ou das curvas das partes real e imaginária da impedância.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise e discussão dos dados levantados através de uma exposição sobre o que foi observado e desenvolvido na pesquisa relativa à amostra $Mg_4Nb_2O_9$ (MN) constituem o propósito deste capítulo. Nos resultados procuram-se estabelecer as relações entre os dados obtidos e o objeto da pesquisa, com embasamento nos princípios gerais delineados.

4.1 Difração de Raios-X

Dos espaçamentos interplanares observados de todos os picos, parâmetros de célula unitária foram obtidos usando um software padrão HIGHSCORE para identificação e interpretação como mostra a Figura 4.1.

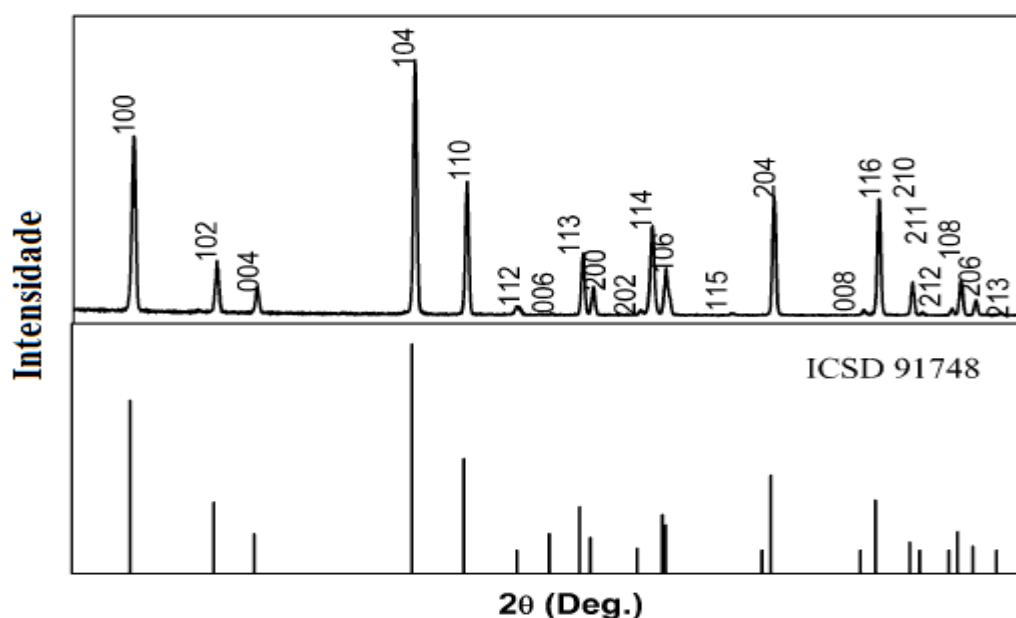


Fig.4.1 Difratogramas padrão e o obtido através da moagem mecânica por 1h (CoK_{α} , $\lambda=1.789405$)

Fonte: (Próprio autor)

A formação da fase da amostra pura e das amostras adicionadas com vanádio (V_2O_5) para diferentes adições foram caracterizadas usando análise de difração de raios X com radiação CoK_{α} ($\lambda=1.78895\text{Å}$). A Figura 4.3 mostra os padrões de difração de raios X da série das amostras.

Através do *software* DBWSTOOLS foi feita a análise de refinamento para gerar as devidas comparações com os padrões de difração observados e calculados. As intensidades observadas e calculadas são analisadas através do método dos mínimos quadrados do perfil completo (método de Rietveld) para a cerâmica $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (MN) mostrada na Fig. 4.2.

A análise visual da Fig. 4.1 imediatamente indica que a concordância entre a intensidade observada e calculada é consistente. Além do mais, o refinamento Rietveld de MN resultou em um valor razoável de resíduos, basicamente confirmando o modelo da estrutura do cristal. Quando os parâmetros adequados de coordenadas dos átomos na célula unitária foram incluídos no refinamento, todos melhoraram especialmente χ^2 , que é o mais baixo. Uma simples análise das figuras de mérito (R_p , R_{esp} e χ^2) indica que um resultado apreciável foi alcançado e que os valores mais baixos de todos os resíduos foram obtidos. Infelizmente, não há limites exatos para R_p , R_{esp} , e/ou R_{wp} , abaixo do qual um resultado é aceitável, bom ou excelente. Para certo grau, a “qualidade absoluta” do resultado é estabelecida pela relação entre R_{wp} e R_{esp} , isto é, pelo valor de χ^2 . O resíduo esperado (R_{esp}) caracteriza a qualidade dos dados experimentais, pois um denominador maior significa uma estatística de contagem melhor. Portanto, a figura de mérito χ^2 sugere uma aproximação do valor unitário quando R_{wp} aproxima-se de R_{esp} . Na Tabela 4.1 são mostrados os resíduos obtidos nas diferentes etapas do refinamento Rietveld. Depois da determinação do fator de escala, todos os resíduos são razoavelmente baixos, e, portanto, a finalização do refinamento Rietveld no presente caso não apresenta maiores problemas. O refinamento usando os mínimos quadrados para a matriz $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ converge para resíduos idênticos, assim confirmando sua identidade.

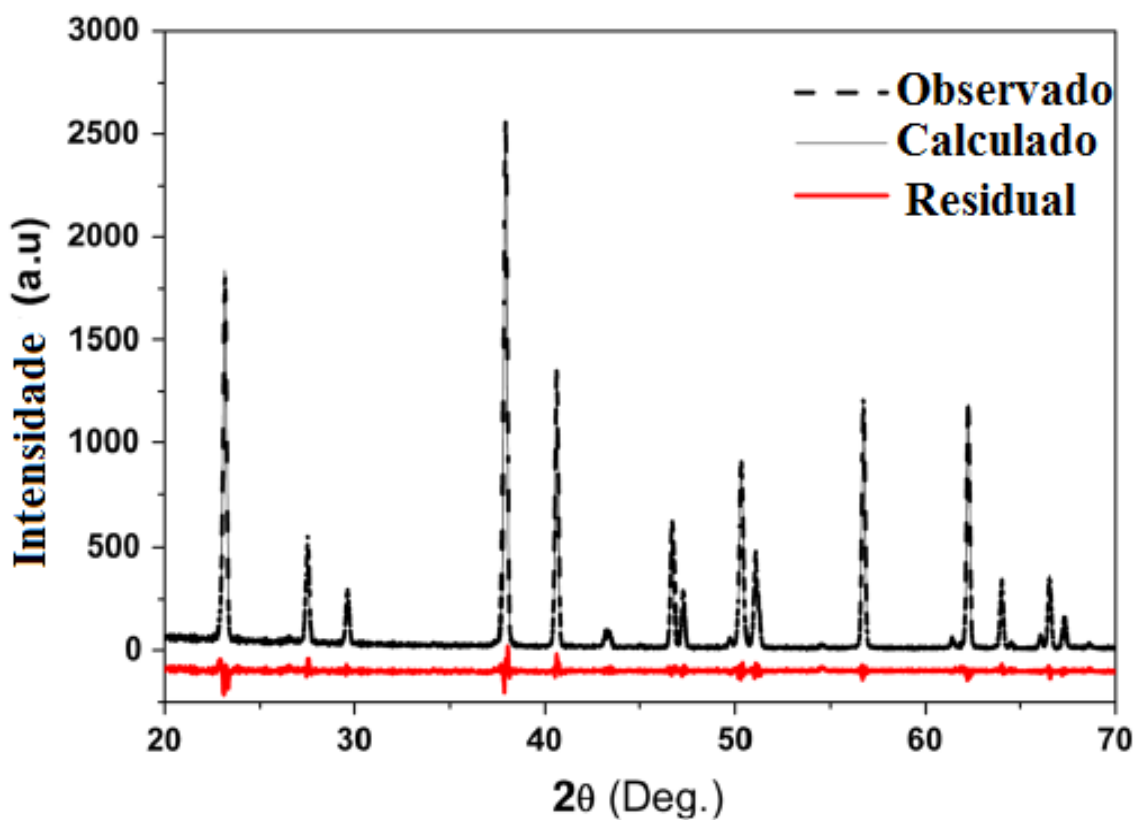


Fig. 4.2 - Refinamento para padrões de difração observado e calculado da amostra de Mg₄Nb₂O₉

Fonte: (Próprio autor)

Os padrões de difração de raios-X foram também determinados para série de amostras (MN02, MN05, MN10 e MN15) após a sinterização como é mostrado na Figura 4.3.

Tabela 4.1. Figuras de mérito para o refinamento Rietveld.

R_p	R_{wp}	R_{esp}	χ^2
7.39%	12.03%	11.30%	1.06

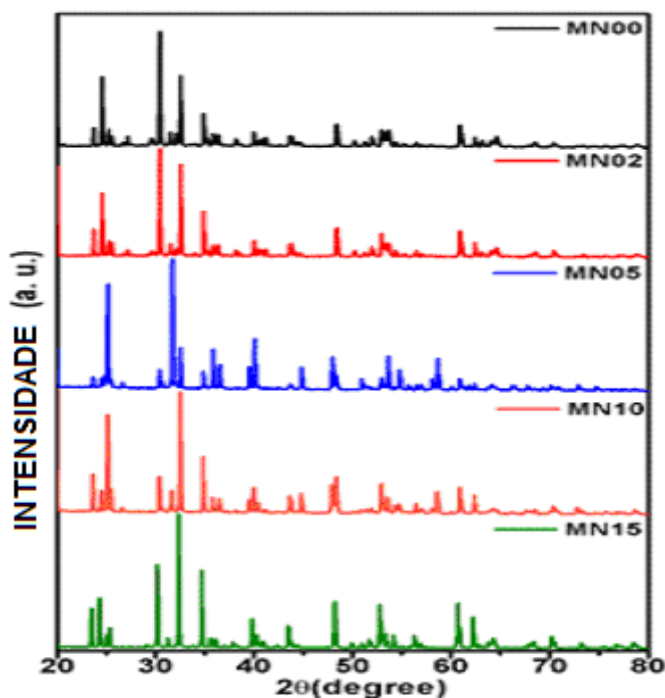


Fig.4.3 Padrões de difração das amostras após a sinterização.

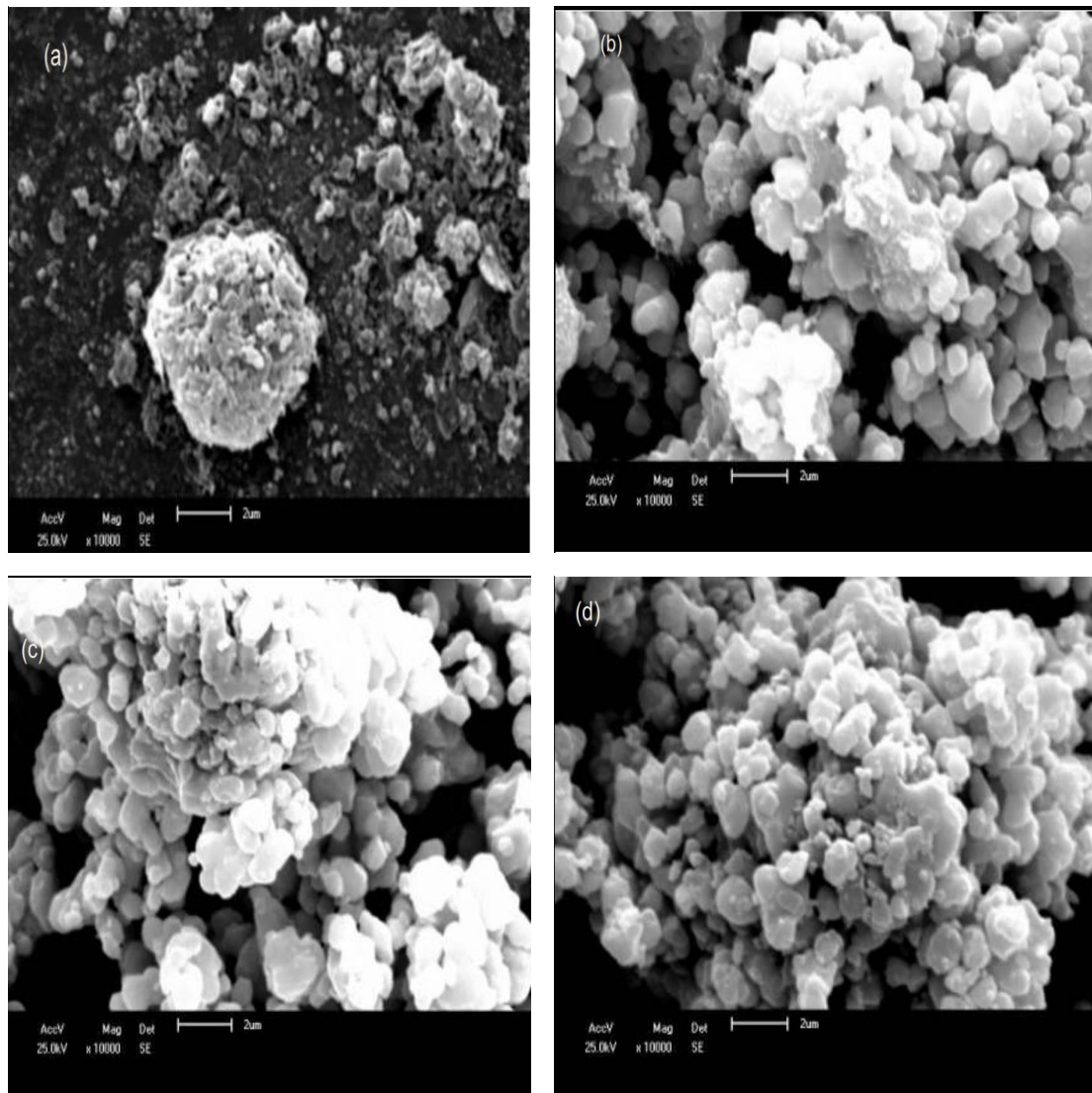
Fonte: (Próprio autor)

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da série da cerâmica $Mg_4Nb_2O_9$ exibem a natureza da textura cristalina do material tendo feições altamente distintas para a amostra pura comparando com as demais adicionadas com óxido de vanádio. Além de uma distribuição de grão sem uma forma majoritária bem definida levando em conta uma análise meramente visual. Na verdade, o que podemos diferenciar inicialmente é um aumento de aglomerados disforme bem evidente para as amostras adicionadas enquanto a amostra pura revela uma maior densificação com apenas o surgimento de grão central. Inicialmente analisando se a mudança da amostra em função da porcentagem em massa de aditivo é decorrente de um processo em que os parâmetros de sinterização repetidos sistematicamente combinado com as propriedades do aditivo. Na Fig.4.4.b vemos os aglomerados e podemos constatar que os grãos tendem a uma forma próxima da cilíndrica, porém ainda apresentado uma diminuição da densificação. O tamanho de grão das amostras adicionadas com V_2O_5 formam aglomerados distintos. A influência do aditivo mostrou que o material não tem uma densificação imediata e intensa, fato este ressaltado pela formação de aglomerados com diversas formas, algumas lembram formas cilíndricas, mas sua grande maioria são

pequenas esferas que se aglomeram resultando em um perfil bem menos denso se comparados com a amostra sem aditivo.

Em resumo, as mudanças morfológicas no pó de $Mg_4Nb_2O_9$ na Fig. 4.3(a-d) confirmam que a partícula tem sido substancialmente alterada com diferentes adições de V_2O_5 . Foi interessante notar que as partículas não apresentavam uma definição na forma para a mostra pura e que basicamente a regularidade não é identificada claramente a não ser pelo surgimento de uma partícula central, apenas com a adição de V_2O_5 há uma variação substancial no tamanho das partículas em diferentes valores percentuais de massa do aditivo gerando aglomerados.



Fonte: (Próprio autor)

Fig.4.4 – Micrografias das amostras: (a) MN00 (b) MN02 (c) MN05 (d) MN10 escala de x1000 e $|\text{--}|2\mu\text{m}$

Esses resultados indicaram que o tamanho médio das partículas e o fenômeno de aglomeração tendem a aumentar com a adição de V_2O_5 . Devido à existência de fenômenos de aglomeração, o alcance do tamanho da partícula podem não coincidir com os resultados teóricos calculados pela fórmula Scherer (GUINEIER, 1994). Portanto, o método de reação de estado sólido deve ser minuciosamente conduzido se um dos objetivos seja uma maior densificação do material sem comprometer a mobilidade e rapidez inerente a essa técnica no processo de fabricação do material. O fenômeno de aglomeração não constituiu qualquer decréscimo nas propriedades dielétricas e micro-ondas, porém, cabe uma investigação para futuros trabalhos.

4.3 Estudos Elétricos e Dielétricos

4.3.1 Análise Dielétrica em Rádio Frequência em Temperatura Ambiente

A primeira propriedade dielétrica a analisarmos é a constante dielétrica. A parte real da permissividade em função da frequência, para as amostras da série MN em temperatura ambiente. Foi observada uma região de dispersão com relação as frequências mais baixas para todas as amostras, certamente associadas à polarização dipolar (FREIRE, 2008). Essa dispersão aumenta com o aumento da concentração de vanádio. Verificamos também uma queda na magnitude da parte real da permissividade com o aumento da frequência. As curvas na Fig. 4.4 mostram a parte real da permissividade dielétrica para diferentes valores de frequência (1Hz – 10MHz) em que podemos verificar que a medida que a frequência aumenta temos um menor dependência da permissividade real com relação a frequência. Enquanto a frequência é reduzida para valores abaixo de 100kHz com relação à amostra de MN02 em que a constante dielétrica cresce em magnitude de forma significativa, por outro lado para a amostra MN00 há um crescimento quase imperceptível de sua magnitude. Esse comportamento pode ser atribuído à polarização interfacial que ocorre nas fronteiras separando regiões cristalinas (contorno de grãos) e não cristalinas, a primeira região tendo muito maior resistividade. Enquanto a frequência aumenta o tempo disponível em favor do deslocamento das cargas portadoras é reduzida e o crescimento observado na parte real da permissividade é substancialmente menor. A polarização de carga espacial nos eletrodos é

também considerada como fator contribuinte para o crescimento na constante dielétrica nas frequências baixas.

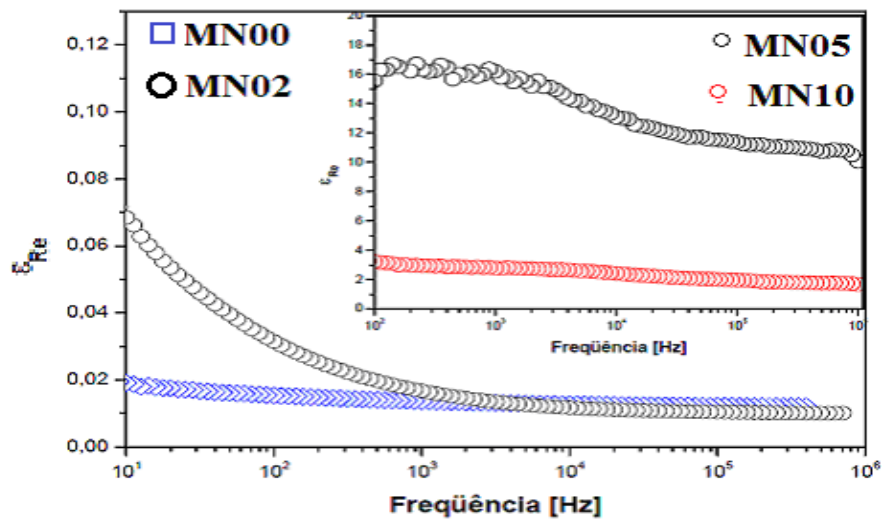


Figura 4.5 – Parte real da permissividade elétrica em função da frequência para as amostras MN00, MN02, MN05 e MN10 em temperatura ambiente.

Fonte: (Próprio autor)

O valor da parte real da permissividade ou da constante dielétrica aumenta à medida que aumenta a concentração de penta-óxido de vanádio na matriz cerâmica MN, porém esse comportamento não é seguido para as amostras de MN05 e MN10 em que há o início de uma diminuição no valor na parte real da permissividade como é mostrada claramente na Fig.4.4.

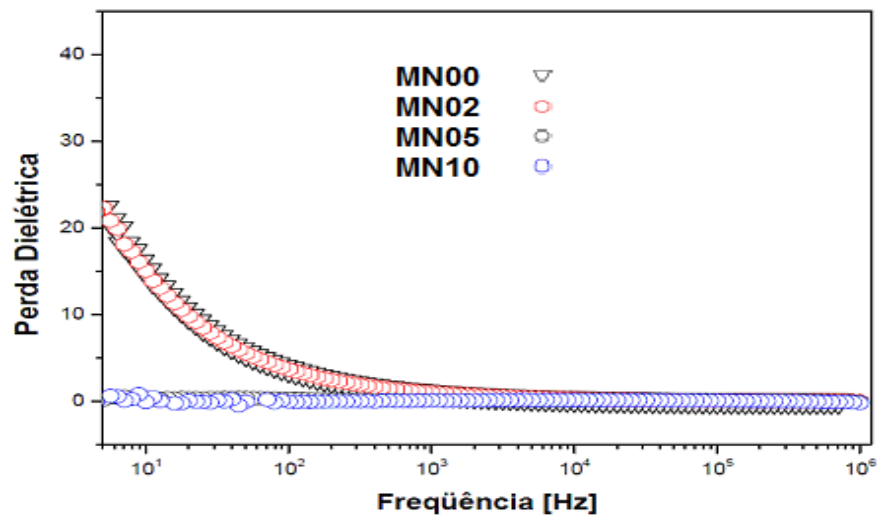


Figura 4.6 – Perda dielétrica em função da frequência para as amostras MN00, MN02, MN05 e MN10 em temperatura ambiente.

Fonte: (Próprio autor)

Outra propriedade dielétrica que foi analisada foi a perda dielétrica. Na figura 4.5 observar-se a variação das perdas dielétricas das amostras MN00, MN02, MN05 e MN10 em função da frequência. O gráfico da perda dielétrica ressalta que as amostras MN00 e MN02 apresentam as maiores perdas da série e a MN05 e MN10 as menores perdas.

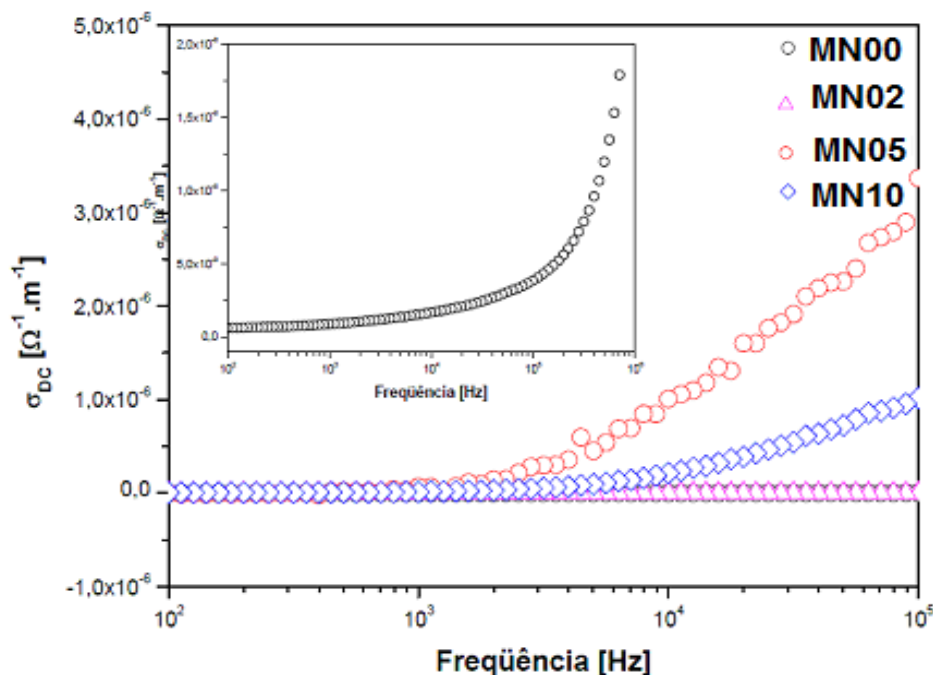


Figura 4.7 – Parte real da condutividade (σ_{DC}) em função da frequência para as amostras MN00, MN02, MN05 e MN10 em temperatura ambiente.
Fonte: (Próprio autor)

Na Figura 4.6 é mostrado o comportamento da condutividade à medida que há o aumento da quantidade de pentaóxido de vanádio na amostra de MN. Podemos claramente observar que a influência do aditivo causa um aumento da perda dielétrica sendo a amostra de MN10 a que atingiu maior taxa de aumento entre as amostras aqui analisadas.

Através dos parâmetros aqui apresentados para as amostras, verificamos que a quantidade de vanádio influencia quantitativamente de forma diretamente proporcional até que valores elevados de aditivo leva a uma saturação sentida pelo material reagindo de forma contrária ao comportamento anterior. Essa saturação pode estar relacionada com os vários processos tanto estruturais quanto os processos elétricos e dielétricos como polarização, perda dielétrica, dependência entre os próprios parâmetros constituintes do material e a mobilidade dos portadores de cargas. Veremos nos capítulos posteriores que tais efeitos de resposta do material e da perturbação em temperatura ambiente diferem das

respostas com relação ao comportamento. Cabendo aqui uma análise com temperatura variável aplicando uma varredura de mesmo alcance de frequência como foi realizado.

Tabela 4.2 - Parte real da permissividade e tangente de perda para diferentes valores de frequência em temperatura ambiente

AMOSTRAS	1kHz		10kHz		100kHz		1MHz	
	ϵ_{Re}	$\tan\delta$	ϵ_{Re}	$\tan\delta$	ϵ_{Re}	$\tan\delta$	ϵ_{Re}	$\tan\delta$
MN00	16,7	0,98	11,7	0,26	10,40	0,07	10,1	-0,02
MN02	15,8	0,07	14,7	0,04	14,14	0,02	14,0	-0,02
MN05	20,2	0,08	16,3	0,14	14,18	0,05	12,5	-0,21
MN10	23,2	0,09	2,80	0,16	2,43	0,09	1,70	-0,11

Foi verificado que a amostra que atingiu melhores valores para a permissividade e perda dielétrica para diferentes frequências foram as amostras MN00 e MN05. Na tabela 4.2 a amostra MN05 obteve melhor valor de permissividade comparado com as amostras que receberam adição de óxido de vanádio na faixa de frequência analisada em temperatura ambiente como é mostrada na Tabela 4.2.

4.3.2 Análise Dielétrica em Rádio Frequência Variando Temperatura

Variação a temperatura inicialmente de 30°C a 105°C. De posse desses resultados determinamos o TCC para as amostras de melhores respostas, este coeficiente é utilizado para descrever a mudança máxima na capacitância através de uma faixa de temperatura específica e também para definir a(s) aplicação (-ções) do material aqui estudado na faixa de rádio frequência e verificar a estabilidade térmica do material com a mudança da temperatura, de onde a proximidade do valor zero é desejada, isto é, para que as flutuações na temperatura não modifiquem as propriedades elétricas e dielétricas do material. Este coeficiente entre a variação da capacitância e a temperatura (TCC) é determinado pela relação abaixo

$$TCC = (C_{T2} - C_{T1}) / C_{T1} (T_2 - T_1) \quad (4.1)$$

, em que C_{T1} , C_{T2} são as capacitâncias na temperatura T_1 (30°) e T_2 (105°) respectivamente. Valores ideais são próximos de zero (FECHINI, 2008). Os dados obtidos para determinar o coeficiente de capacitância de temperatura das amostras MN, MN02, MN05 e MN10 são encontrados na Tabela 4.3. Nela podemos optar em determinar o coeficiente através da coleta das capacitâncias na faixa de temperatura de 30 a 105°C onde esboçamos o gráfico da temperatura contra as respectivas temperaturas para cada frequência e calcularmos a inclinação da curva que é a razão das diferenças de capacitância pela diferença de temperatura dimensionando finalmente pela multiplicação por 10^6 para que possa estar na unidade de ppm/°C.

Tabela 4.3– Valores de TCC para as amostras

Amostra	10kHz	100kHz	1MHz
MN00	-12000	-2750	7440.00
MN02	-11300.30	-9889.66	-407.75
MN05	-9397.31	-1820.64	-2319.69
MN10	-14052	-12992.90	-5158.70

O estudo das propriedades dielétricas variando a temperatura com os valores de permissividade dielétrica foram também investigados no presente trabalho. Nas Figuras 4.7. temos as partes reais da permissividade para as amostras MN00, MN02, MN05 e MN10.

A dispersão das propriedades dielétricas é óbvia. Em altas frequências o que se observa é uma convergência para um valor comum para parte real da permissividade ao passo que para baixas frequências encontramos valores maiores que aumentam com o aumento da temperatura para um intervalo decrescente de temperatura de 430°C–330°C respectivamente. A dependência da temperatura da parte real da permissividade diminui com o aumento da frequência devido a uma queda no processo de polarização resultante ou líquida já que cada processo de polarização cessa sua contribuição o que resulta em uma queda na parte real da permissividade dielétrica (BARSOUM, 1997; RAJU, 2003). Temperaturas elevadas causam um aumento na constante dielétrica. Dependência similar foi encontrada em outros materiais cerâmicos, (MACEDO; MARTINEZ, 2003, p. 577-581; DANEWALIA; THAKUR, 2016, p. 6) e é mais acentuada em frequências mais baixas.

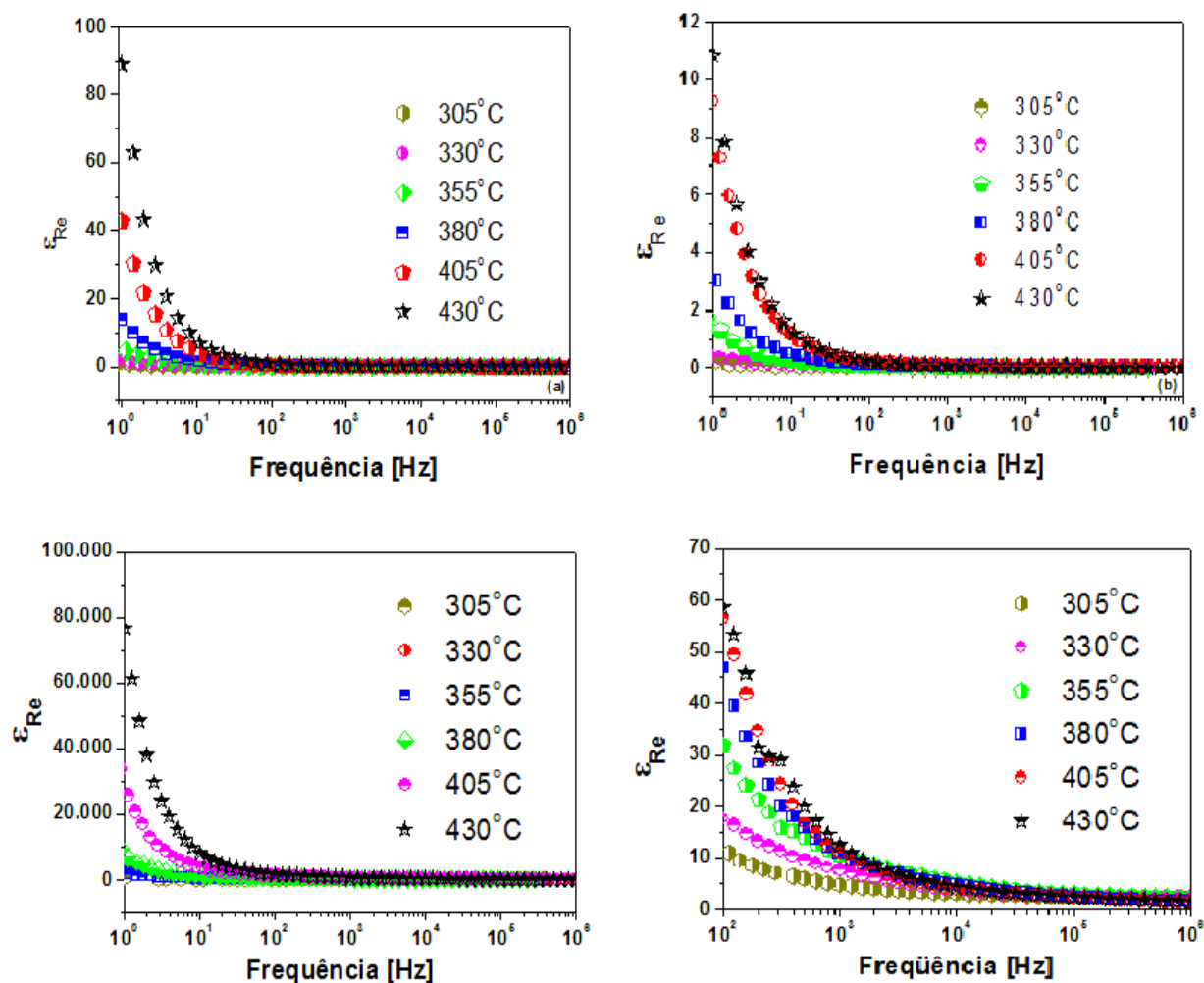


Fig.4.8 – Parte imaginária da permissividade versus frequência com diferentes temperaturas das amostras: MN00, MN02, MN05 e MN10.

Fonte: (Próprio autor)

Este é um comportamento normal para os materiais dielétricos porque em baixas frequências temos diferentes tipos de polarizações presentes no composto tais como iônica, dipolo, interfacial, eletrônica, etc. Este comportamento qualitativo poderia ser compreendido da relação de Debye para um caso ideal.

Nas Figuras 4.7-8 é observado que a dispersão dielétrica para o presente material não alcança ou nunca forma qualquer platô para altos valores de dispersão dielétrica da parte real (ϵ_{Re}) e imaginária (ϵ_{Im}) em função da frequência ou da temperatura. Não homogeneidades e/ou a presença das barreias potenciais entre os grãos são consideradas as possíveis razões desse comportamento similar em um número grande de materiais

(NOBRE; LANFREDI, 2000, p.12). Além disso, a elevação da temperatura induziria a um fluxo caótico de calor, criando a possibilidade de orientação de dipolo mais difícil e resultando em permissividades mais baixas (IVETIC, 2008; SLANKAMENAC, *et al.*, 2010). Com relação às amostras adicionadas de V_2O_5 é importante ressaltar que houve um aumento considerável no valor da parte real da permissividade comparando a amostra pura com a de MN02. Em resumo, podemos notar que a parte real da permissividade elétrica para baixas frequências tem valores altos que diminui para valores de frequências elevadas.

Na Figura 4.8 é mostrada a parte imaginária da permissividade que possui comportamento semelhante ao da parte real. A variação da parte imaginária da permissividade com a frequência para diferentes valores de temperatura não mostram os picos comuns para outros materiais que seguem o formalismo Debye. O valor de ϵ_{Im} diminui enquanto a frequência aumenta. O valor de ϵ_{Re} e de ϵ_{Im} primeiramente aumenta com o aumento da temperatura e diminui mais adiante com o aumento da temperatura. Isso também confirma que a transição de fase ocorre nesta faixa. Com relação à quantidade de adição e sua influencia nas propriedades da permissividade podemos notar que qualitativamente não mudança na forma das curvas apresenta semelhança, porém notamos mudanças quantitativas nas magnitudes da parte real e imaginária da permissividade elétrica. Os valores aumentam, porém tendem a ocorrer um processo de saturação e haver uma leve queda na intensidade da permissividade tanto para a parte real quanto para a parte imaginária da permissividade dielétrica. Vale ressaltar que a parte real da permissividade está relacionada com o armazenamento de energia entregue pela perturbação eletromagnética onde os momentos de dipolo tendem a acompanhar a variação do campo para baixas frequências, mas perdem essa condição para altas frequências em contra partida a parte imaginária da permissividade dielétrica está relacionada com a perda de energia da perturbação eletromagnética para o material. É obvio que a constante dielétrica é dependente da frequência em algumas regiões dependendo da temperatura. Em alcances de frequência abaixo de 100Hz, pode ser observado uma diminuição na constante dielétrica com o aumento na frequência que está relacionada com processo de relaxação na cerâmica dielétrica $Mg_4Nb_2O_9$. Acima desta frequência (100Hz), ϵ_{Re} é em sua totalidade constante com aumento na frequência. Também, o efeito de possíveis concentrações do aditivo de óxido de vanádio pode ser uma das causas para esse efeito tanto para frequências e

temperaturas baixas comparando com a amostra pura. Ao passo que em temperaturas elevadas o impacto da adição de vanádio parece enfraquecer. Outro fato interessante a se ressaltar é a coexistência de regiões de baixa constante dielétrica com região de constante dielétrica elevada o que possibilita fisicamente e influencia a aglomeração de cargas na interface e talvez possa resultar na polarização de Maxwell-Wagner (WAGNER, 1993; MAXWELL, 1892). Além de revelar que a temperatura aumenta a constante dielétrica em uma taxa pequena.

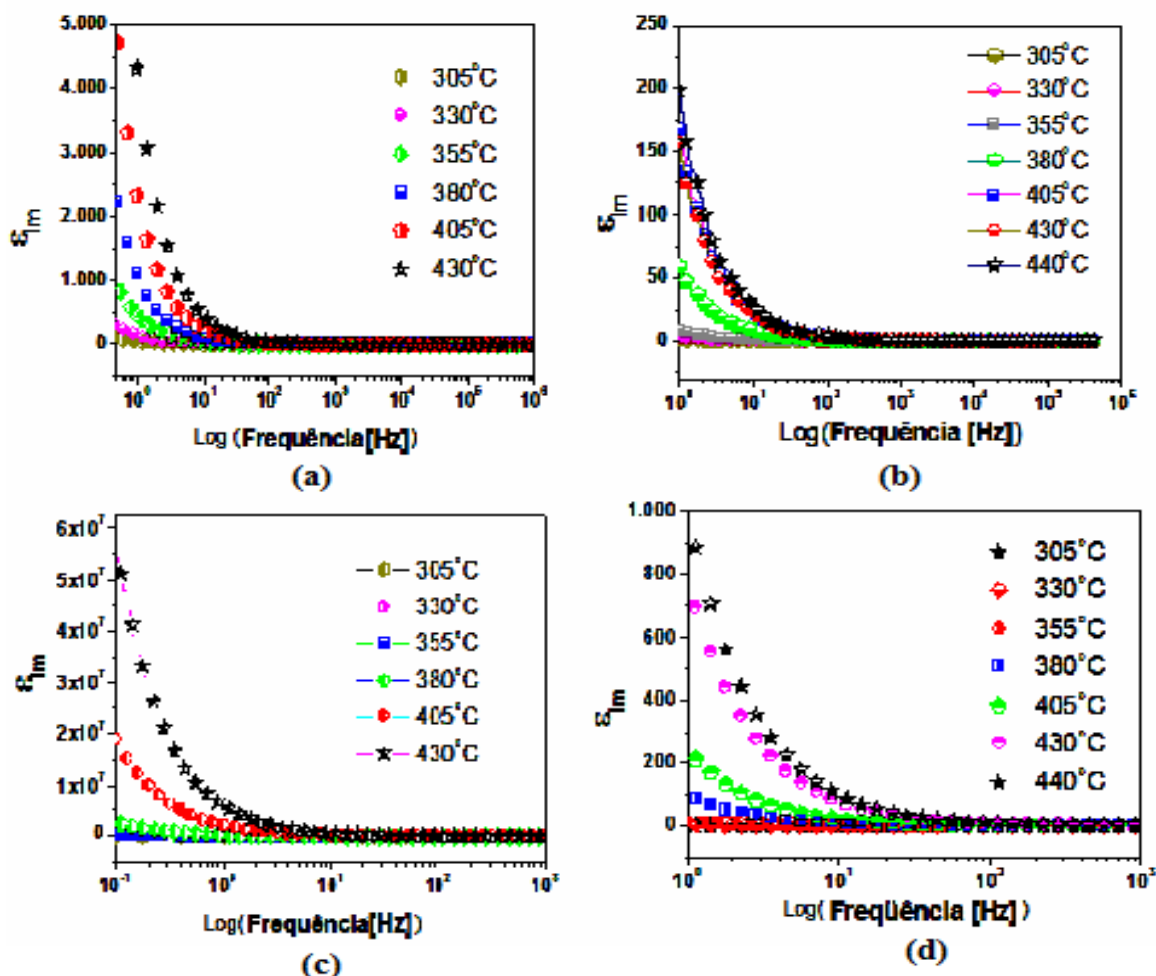


Fig.4.9 – Parte imaginária da permissividade versus a frequência com diferentes temperaturas das amostras: (a) MN00, (b) MN02, (c) MN05 e (d) MN10.

Fonte: (Próprio autor)

Em resumo, a parte real da permissividade elétrica ou simplesmente a constante dielétrica, que é relacionada com a natureza capacitiva do material, e trata-se de uma medida de energia reversível que é armazenada no material pelo processo de polarização em contra partida a parte imaginária da permissividade é a medida de energia necessária

para o movimento molecular, isto é, a energia dissipada neste movimento na presença de um campo elétrico, devido à contribuição do processo de relaxação e da condutividade (energia necessária para alinhar os dipolos e mover os íons)

4.3.3 Análise de Impedância Elétrica

As medidas de espectroscopia de impedância (I.S.) foram realizadas sobre as amostras de $Mg_4Nb_2O_9$ (MN) e as amostras de 0%, 2%, 5%, 10% de V_2O_5 (MN02, MN05 e MN10) tendo uma grande importância para este trabalho devido à possibilidade de correlacionar as propriedades dielétricas e as de microestruturas. Essa técnica é baseada na análise de resposta dielétrica do material a uma perturbação senoidal e nos cálculos subsequentes da impedância elétrica relacionada aos parâmetros constituintes em função da frequência da perturbação. Cada parâmetro foi usado para ressaltar um aspecto específico do material (por exemplo, fronteira de grão) que representa curvas em forma de semicírculo. Os dados de impedância do material, isto é, as componentes capacitivas e resistivas são representadas no diagrama de Nyquist e levaram a uma sucessão de semicírculo. As propriedades elétricas foram representadas em termo da impedância complexa (Z^*), permissividade (ϵ) e módulo elétrico (M). A dependência da frequência das propriedades do material MN foi descrita em termos da constante dielétrica complexa (ϵ^*), impedância complexa (Z^*), módulo elétrico (M^*), da perda dielétrica ($\tan\delta$) e são relacionados uns aos outros pelas seguintes relações como seguem:

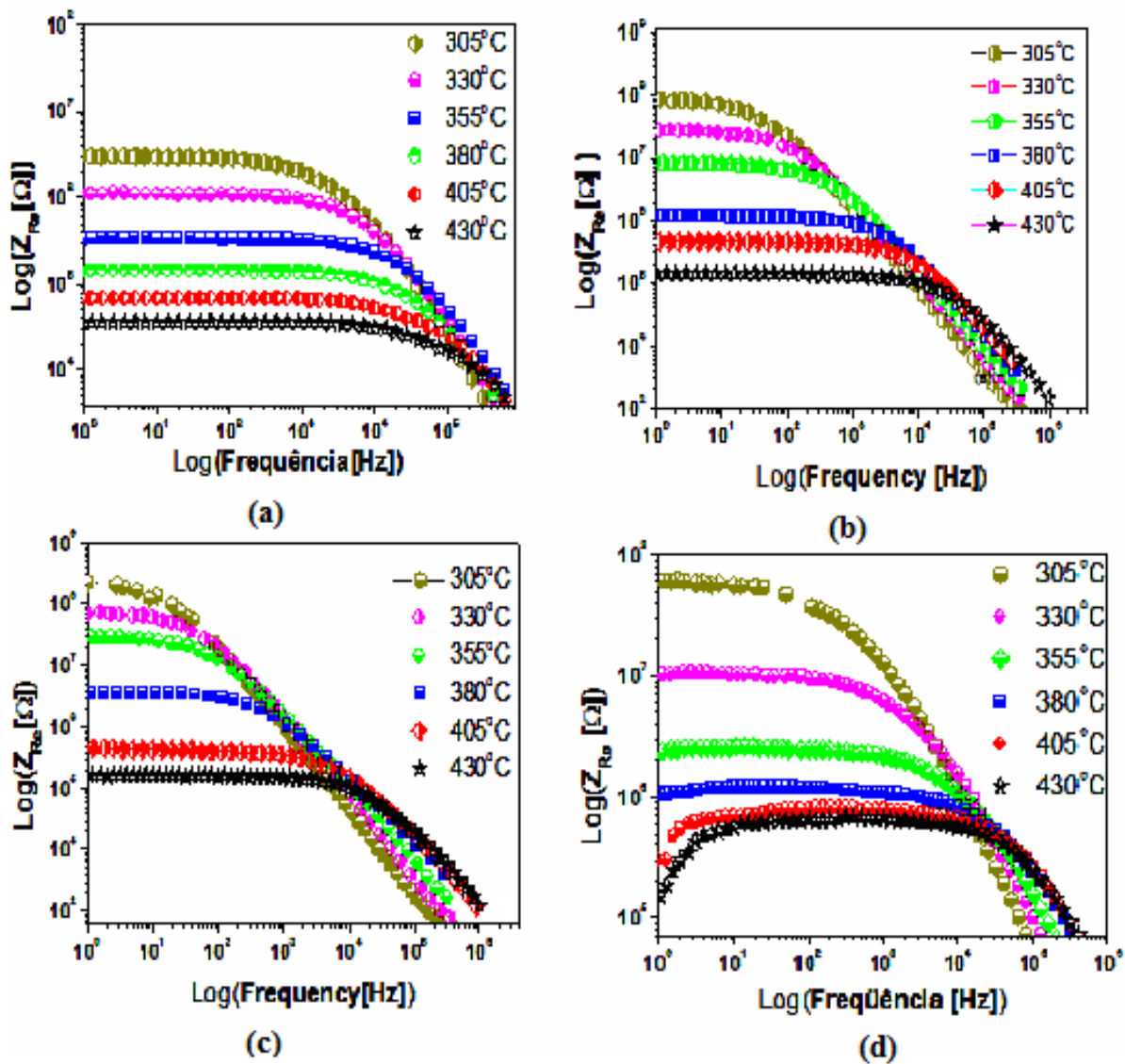
$$\begin{aligned} Z^* &= Z_{Re} - jZ_{Im} = R_S - \frac{j}{\omega C_S}, \quad \epsilon^* = \epsilon_{Re} - j\epsilon_{Im}, \\ M^* &= M_{Re} + jM_{Im} = j\omega C_0 Z^* \omega, \\ \tan \delta &= \frac{\epsilon_{Im}}{\epsilon_{Re}} = \frac{Z_{Re}}{Z_{Im}} = \frac{M_{Re}}{M_{Im}} \end{aligned} \quad (2)$$

, em que R_S é a resistência em série, C_S é a capacitância em série e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$).

Nas Figuras 4.9a-c são mostradas a variação da parte real da impedância elétrica (Z_{Re}) através de uma varredura de frequência de 1Hz até 1MHz (isto é, resistência compacta) em diferentes valores de temperatura (305 – 430°C) para as amostras de MN00, MN02, MN05 e MN10. Os valores da parte real da impedância elétrica diminuem com o

aumento na frequência e temperatura para todas as amostras como era de se esperar. A magnitude da parte real da impedância elétrica Z_{Re} diminui com o aumentando na temperatura nas regiões de baixa frequências quando analisamos o conjunto das curvas ao passo que nestas regiões constatamos uma independência da temperatura quando tomamos as curvas individualmente. Esta natureza pode ser devido ao efeito de carga de espaço livre (FU, *et al.*, 2013; WAKINO, *et al.*, 1990). A redução nas propriedades de barreira potencial dos materiais com a elevação na temperatura talvez leve a uma melhoria do fator responsável pela condutividade ($\sigma_{a.c}$) da corrente alternada nos materiais em frequências mais elevadas (KUMADA; TAKI; KINOMURA, 2000, p.1017; MACEDO, *et al.*, 2003). Portanto, os valores de Z_{Re} em diferentes temperaturas sofre deslocamento na direção de um mesmo ponto, possível evidência do já mencionado espaço livre de carga e conseqüentemente uma diminuição ou queda de energia (PROVENZANO, *et al.*, 1972; JAIN; HSIEH, 1994). Tal frequência limite na qual Z_{Re} vem a ser independente da frequência foi também observada e se dirige para as regiões de frequências mais elevadas juntamente com o aumento na temperatura. O deslocamento do platô de Z_{Re} indica a existência de um processo de relaxação de frequência no material. As curvas mostram um processo de relaxação único e indica o crescimento da condutividade de corrente alternada com o aumento na temperatura como também na frequência (KUMA, *et al.*, 2006; COSTA, *et al.*, 2011) Com relação à análise comparativa das amostras foi observado que com o aumento da adição de V_2O_5 em 2% houve uma elevação considerável na parte real da impedância elétrica com relação à amostra pura. Enquanto para a amostra de 5% foi observada uma redução da parte real da impedância elétrica já observada com relação ao aumento da temperatura levando a diminuição de grão e fronteira de grão e resistência de interface de eletrodo. De uma forma geral as amostras se comportaram semelhantemente, a não ser na intensidade da parte real da impedância que houve um aumento de MN00 para MN02, porém uma diminuição de MN00 para MN05. Este comportamento talvez esteja relacionado com um excesso de formação de grão e fronteira de grão. Em resumo o comportamento da parte real da impedância indica que ambas frequência e temperatura causam diminuição na resistência elétrica já que a Z_{Re} representa a resistência elétrica. O comportamento de independência da temperatura de Z_{Re} para frequências elevadas sugere a possível liberação de carga espacial e conseqüentemente a diminuição da barreira potencial.

Para avaliar a frequência de relaxação adequada foi importante uma análise na variação de Z_{Im} com a frequência para diferentes valores de temperatura.



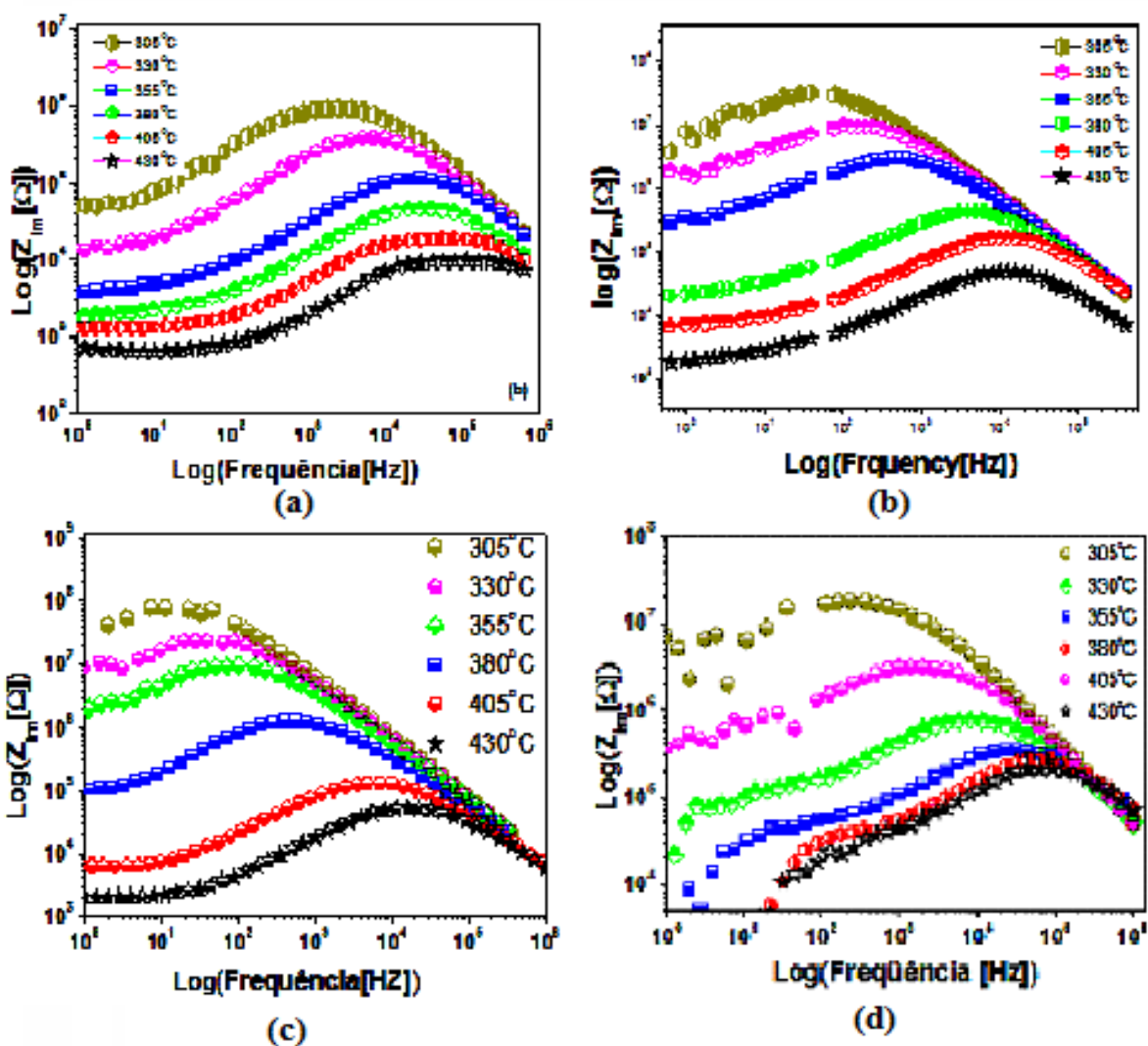
Figuras 4.10: Variação da parte real da impedância elétrica Z_{Re} em função da frequência para diferentes temperaturas: (a) MN00 (b) MN02 (c) MN05 (d) MN10

Fonte: (Próprio autor)

Nas Figuras 4.9a – c são representadas a variação da parte imaginária da impedância elétrica (Z_{Im}) com a frequência (isto é, espectro de perda) para diferentes temperaturas. O espectro de perda forneceu característica importante tais como diminuição em Z_{Im} na região de baixa temperatura, um único pico surge para todas as temperaturas indicando a presença de uma único processo de relaxação dielétrica para as amostras adicionadas com V_2O_5

como bem mostra e é indicada por uma seta, alargamento de pico simétrico, um fenômeno de dispersão na região de baixa temperatura a medida que a temperatura aumenta indicando a presença de um processo de polarização no material dielétrico. Os padrões do espectro de perda mostram um valor de frequência específica que descreve o tipo de e a intensidade do fenômeno de relaxação elétrica nos materiais (COSTA, *et al.*, 2011; BEHERA, *et al.*, 2007). Era esperado que os picos de baixas temperaturas tivessem valores de intensidade maior, o que foi confirmado para as três amostras correspondendo ao valor de pico de Z_{Im} .

As setas mostradas nas Figs. 4.10a–d são utilizadas para indicar a formação dos picos na parte imaginária da impedância complexa. Como podemos comprovar na amostra pura (MN00) há formação de picos acima de 305°C enquanto para as amostra com adição de óxido de vanádio temos o aparecimento de somente um único pico para todas as seis curvas ao longo de todo o intervalo de temperatura determinado pela capacidade térmica aqui disponível para o presente trabalho. O aparecimento de picos na parte imaginário da impedância elétrica indica a cardinalidade de processos de relaxação dielétrica e para a amostra MN00 há uma evidência da presença de pelo menos dois processos de relaxação dielétrica. A posição dos picos que se deslocam para regiões de frequências mais elevadas com o aumento da temperatura indicando que o espectro de perda tem seu pico de maior perda dielétrica e concomitantemente Z_{Re} (relacionado com a resistência do material) tende para um mesmo valor para os diferentes valores de temperatura. Além disso, temos o valor absoluto de Z_{Im} diminui e se desloca para frequências mais elevadas enquanto a temperatura também aumenta, o primeiro pico mostra a simetria de pico comum nesses processo de relaxação dielétrica, e um decréscimo na altura dos picos com o aumento da temperatura. O surgimento de picos para todas as curvas acima de 1kHz indica um mecanismo intrínseco para qualquer grade de difração cristalina. Tal fenômeno, conhecida como polarização de cargas espacial, surge devido às cargas que existem oriundas dos contaminantes ou oriundas da geometria irregular das interfaces das cerâmicas policristalinos (COSTA, *et al.*, 2011) e é, portanto uma contribuição adicional. Essas cargas são parcialmente móveis e migram sob a tutela de um campo aplicado. Alargamento dos picos de Z_{Im} juntamente com o aumento da temperatura para a amostra pura MN00 indica uma escala de tempo de relaxação acima de um processo de relaxação enquanto para as amostras adicionadas com V_2O_5 indicam uma escala de tempo de relaxação único.



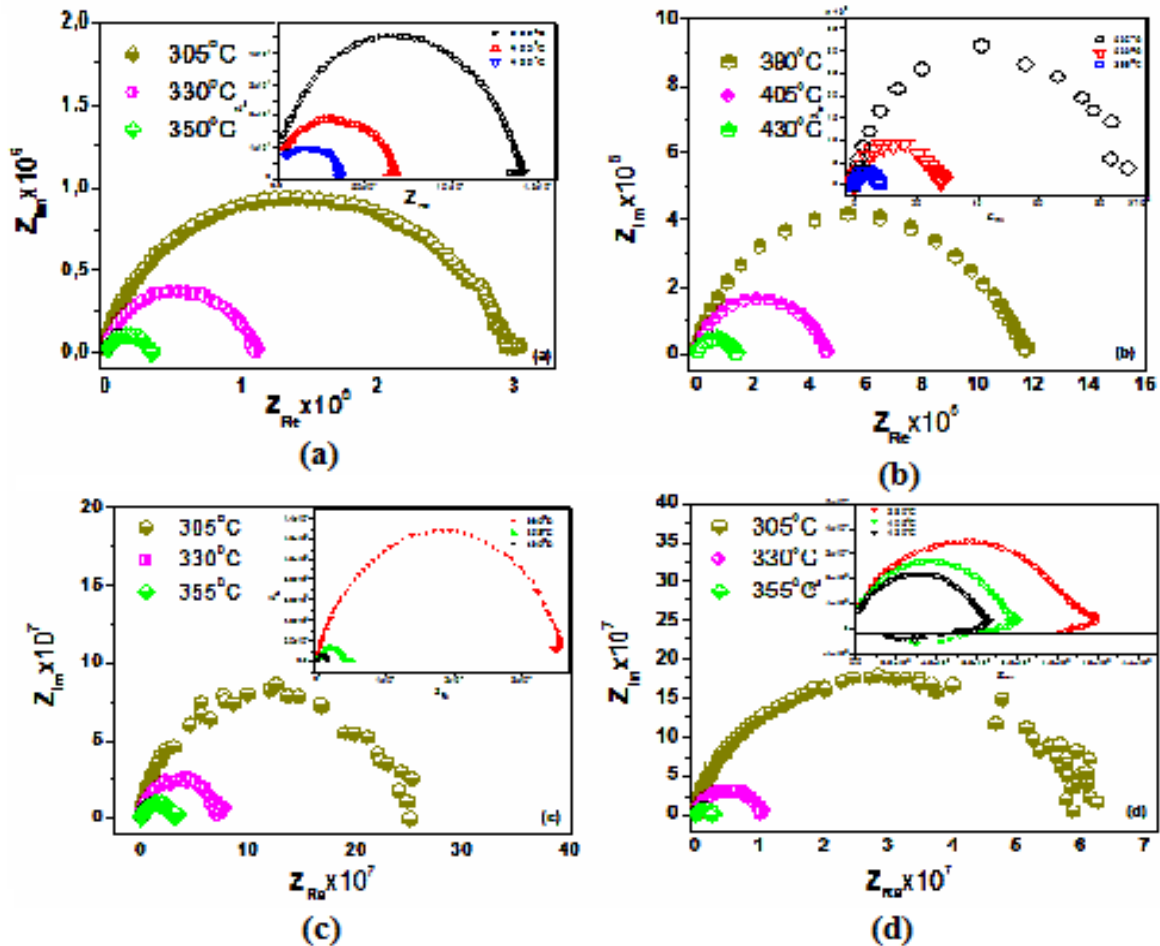
Figuras 4.11: Variação da parte imaginária da impedância elétrica Z_{Im} para as amostras em diferentes temperaturas: MN00, MN02, MN05 e MN10, respectivamente.

Fonte: (Próprio autor)

O gráfico da parte imaginária da impedância elétrica (Z_{Im}) com a parte real da impedância elétrica (Z_{Re}) (diagrama de Nyquist) para temperaturas diferentes (305° – 430°C). O espectro de impedância complexa do composto puro MN00 e as amostras adicionadas com V_2O_5 em temperaturas mais elevadas são mostrados nas Figuras 4.11. Caracteristicamente, os arcos de semicírculos para a amostra livre de aditivo mostram certa sobreposição que indica dois processos de reação como já foi relatado pela análise do espectro de perdas ao passo que podemos notar a existência de apenas um único semicírculo para as amostras com aditivo. O resultado da impedância para as amostras com

aditivo mostra um único processo elétrico que ocorre neste material somente devido à contribuição de compactação e foi também observado um efeito dobra deslocando-se em direção ao eixo- Z_{Re} indicando que o potencial decorrente do eletrodo afeta os espectros de impedância para temperaturas acima de 380°C na região de baixa frequência na faixa de frequência de 50kHz – 150kHz. Os diferentes estados de ativação podem talvez resultar em respostas diferentes do eletrodo, criando informações que confundem a avaliação de desempenho do material no que diz respeito ao eletrodo. Tais efeitos foram detectados para a amostra pura em altas temperaturas em baixas frequências e bem mais acentuada nas amostras de MN05 e MN10. Os espectros também mostram um único laço indutivo em baixa frequência. Ressaltando que a interceptação da extremidade de alta frequência sobre o eixo x parte do ponto de origem. Quando o valor do potencial em excesso aumenta, a resistência de polarização diminui. Foi observado também que a presença do aditivo trouxe pouca interferência para a amostra MN02 na região de altas temperaturas e baixas frequências. Além disso, os efeitos de eletrodos comumente presentes nas baixas frequências não foram encontrados enquanto para a amostra de MN05 os efeitos do aditivo causam dispersão dos pontos para baixas temperaturas em altas frequências.

O aparecimento de um único arco no diagrama de Nyquist dos dados experimentais corresponde a um único tempo de relaxação, isto é, processo de transferência de carga, ocorre quando a perda é causada tão somente pela cinemática interfacial do processo (SPRINGER; *at al.*, 1996). Em todas as amostras pode-se notar que os arcos observados nos gráficos de Nyquist tornam-se menores com o aumento da temperatura. Em geral, a frequência de pico para o contorno de grão é muito menor do que para grãos, devido à sua grande capacitância e resistência. Portanto, o arco semicircular ao lado de frequência mais alta pode ser atribuído ao grão e o arco em frequência mais baixa para o contorno de grão. No entanto, a presença de um semicírculo único indica que o tempo de relaxamento associado a cada componente é idêntico (CHATTERJEE *et al.*, 2004).



Figuras 4.12 Nyquist para as amostras em diferentes temperaturas: (a) MN00 (b) MN02 (c) MN05 e (d) MN10

Fonte: (Próprio autor)

Em sua simples teoria Debye assume que as moléculas são esféricas na forma e, portanto o eixo de rotação de uma molécula em um campo externo não possui influência no valor da impedância ou da permissividade complexa. Isso é mais uma exceção do que uma regra, pois não somente as moléculas podem ter formas diferentes, mas também ter arranjos diferentes, configurações diferentes. Na prática poucos materiais de forma completa concordam com o modelo Debye de semicírculos simétricos (RAJU, 2003; COLE; COLE, 1941). Os dielétricos polares que possuem mais de um tempo de relaxação não obedecem ao modelo Debye (RAJU, 2003). Neste contexto, foi observado claramente que os semi-arcs das amostras aqui investigadas possuem semi-arcs assimétricos em vez de um semicírculo simétrico centrado no eixo real, indicando assim um modelo que não corresponde ao modelo Debye.

4.4 Modelos de Relaxação Cole-Cole para Ajuste de Dados Experimentais

4.4.1 Uso de Software Livre Fechado

Foi utilizado um software livre elaborado pelo pesquisador J. Ross Macdonald especializado no tratamento de dados que envolvam caracterização pelo emprego de espectroscopia de impedância como é mostrado nas Figuras 4.12 e 4.13. Os dados experimentais de impedância para a amostra MN02 foram utilizados para serem aproximados por função de adequação apropriada e deles gerarem o circuito equivalente para amostra MN02 para as temperaturas de 305°C, 330°C, 380°C, 405°C.

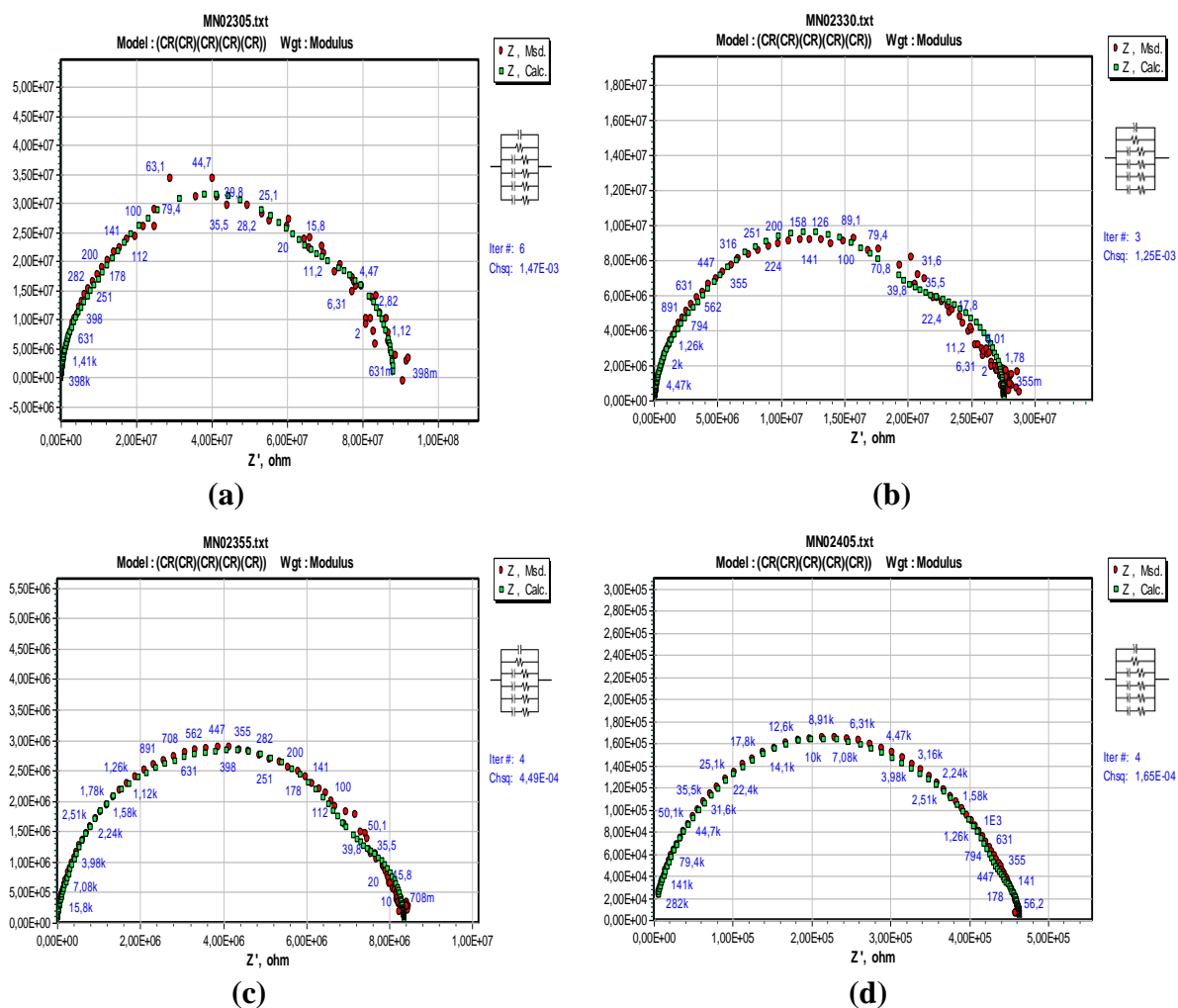


Fig. 4.13 Ajuste dos dados experimentais para Z_{im} versus Z_{Re} da amostra MN02 para (a) 305°C; (b) 330°C; (c) 355°C e (d) 405°C .
Fonte: (Próprio autor)

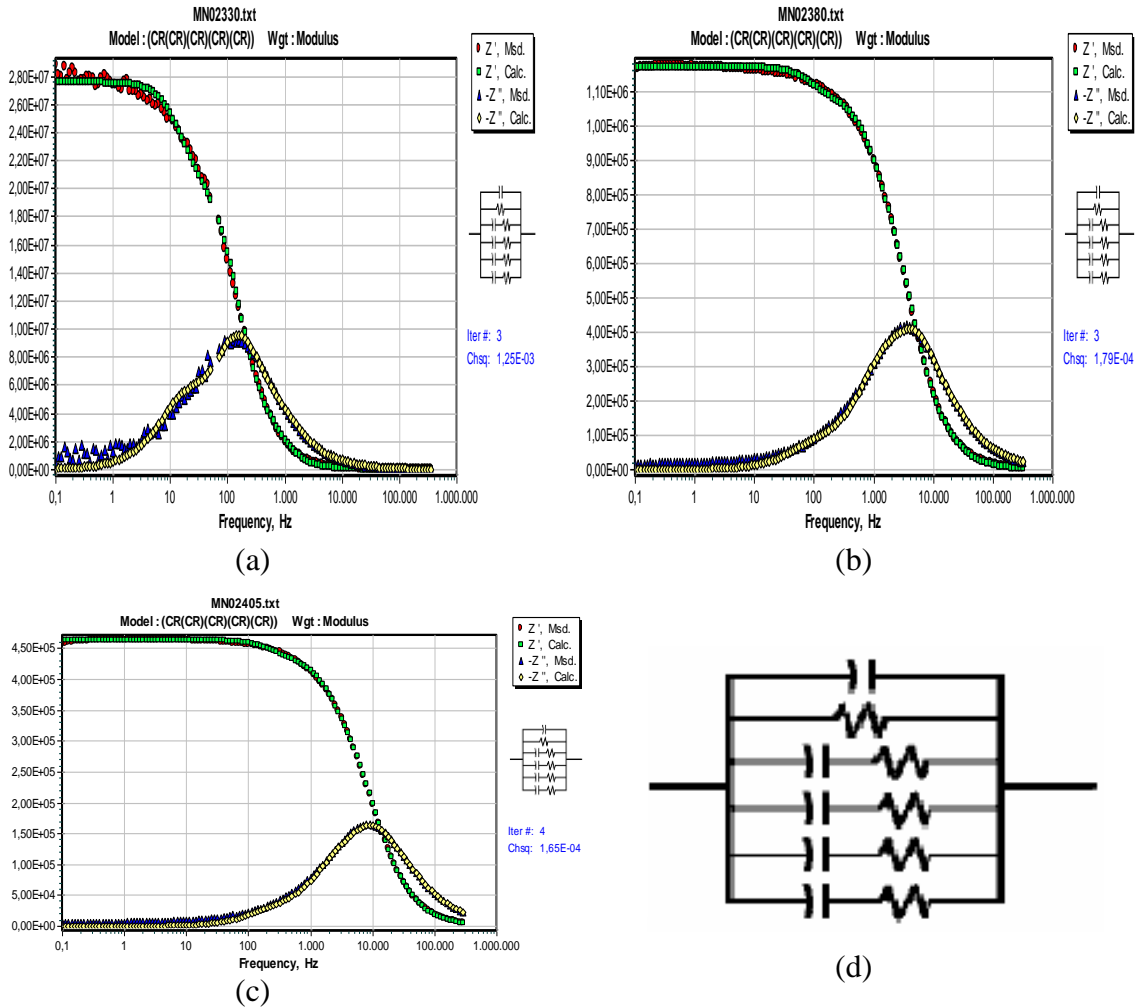
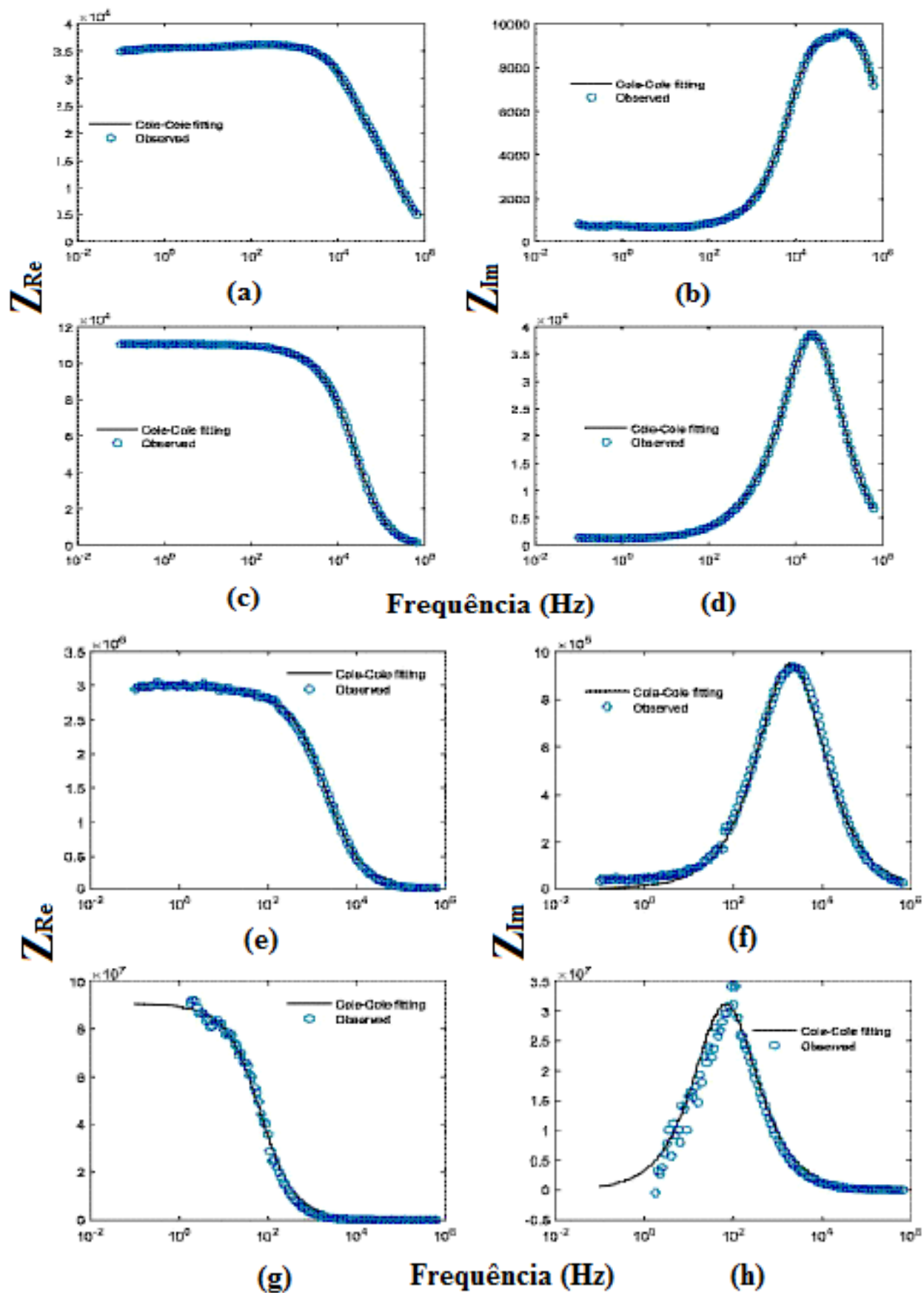


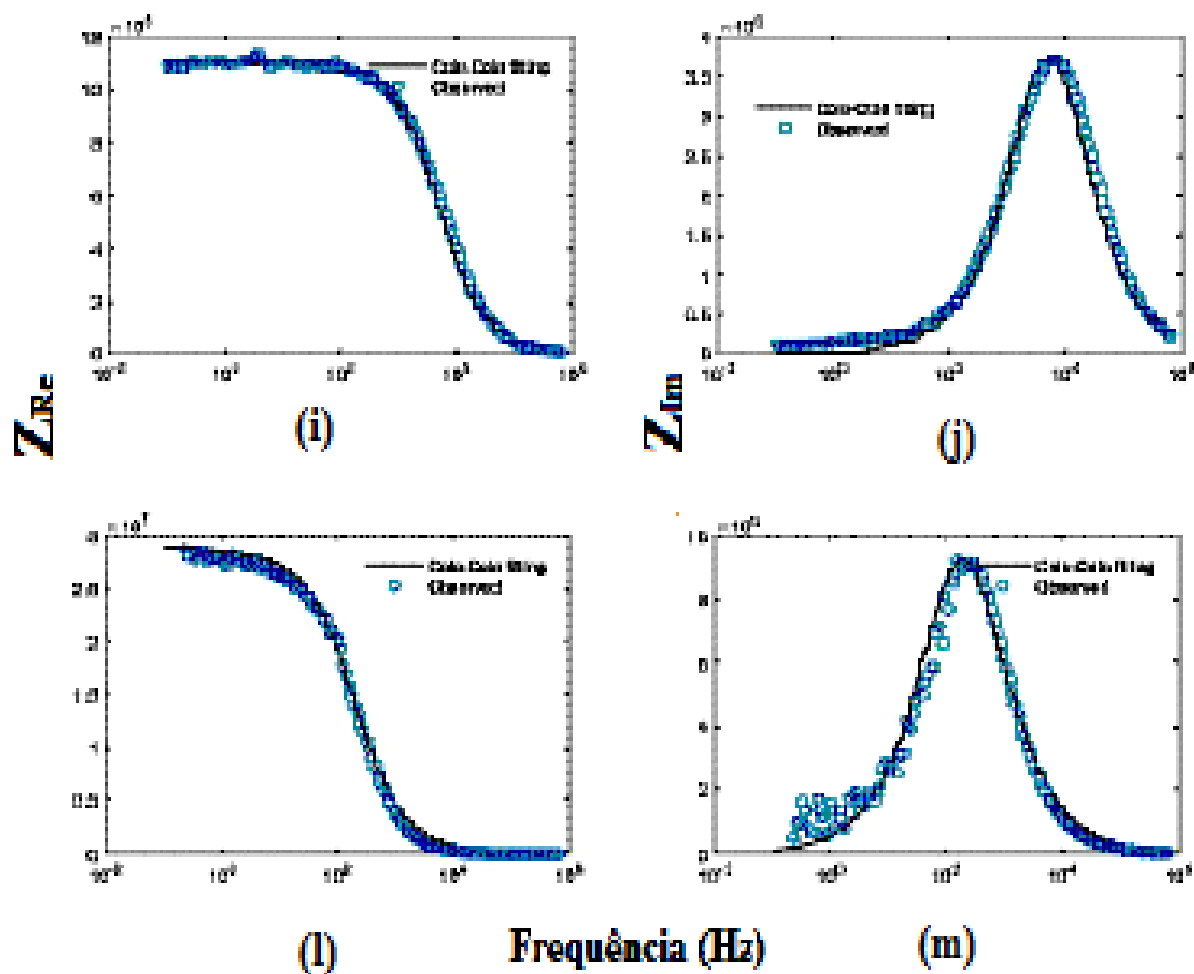
Fig. 4.14 Ajuste dos diagramas de Bode (a) 330°C; 380°C; 405°C e (d) Circuito Equivalente para MN02.
 Fonte: (Próprio autor)

4.4.1 Uso de Programa Computacional Elaborado

Os dados experimentais de impedância para a amostra MN02 foram ajustados ao modelo de relação Cole-Cole. Para isso, um programa computacional foi elaborado para ajustar as curvas experimentais do modelo de relaxação dielétrico Cole-Cole como é mostrado na Figura 4.14. A linha sólida representa a função de ajuste Cole-Cole e as esferas azuis os dados experimentais. A função de ajuste é definida como:

$$Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (\sqrt{-1}\omega\tau_0)} \quad (3)$$





Fonte: (Próprio autor)

Fig. 4.15 Ajuste dos dados experimentais para Z_{im} e Z_{Re} em função da frequência para amostra MN02 para (a-b) 430°C; (c-d) 405°C; (e-f) 380°C; (g-h) 355°C e (i-j) 330°C e (l-m) 305°C

TABELA 4.4 –Valores dos parâmetros para a função de ajuste Cole-Cole.

Temp.°C	σ_0 (S/cm)	τ (s)	α	$Z_0(\Omega)$	$Z_\infty(\Omega)$	$\Delta Z(\Omega)$
305	1.13e-9	48.00x10 ⁻³	0.2119	91x10 ⁶	25	90.99x10 ⁶
330	1.12e-9	13.00x10 ⁻³	0.2594	27.6x10 ⁶	225	27.59x10 ⁶
355	1.13e-9	0.432x10 ⁻³	0.2227	8.39 x10 ⁶	120	8.39 x10 ⁶
380	1.13e-9	4.871x10 ⁻³	0.2269	1.18x10 ⁶	225	1.17 x10 ⁶

Na Tabela 4.4. temos os valores constantes gerados do ajustes das curvas experimentais para três temperaturas (305°C, 330°C, 380°C, 405°C) em que α representa o termo de dispersão e τ o tempo de relaxação. (O trecho de código em linguagem livre aberta se encontra no APÊNDICE B).

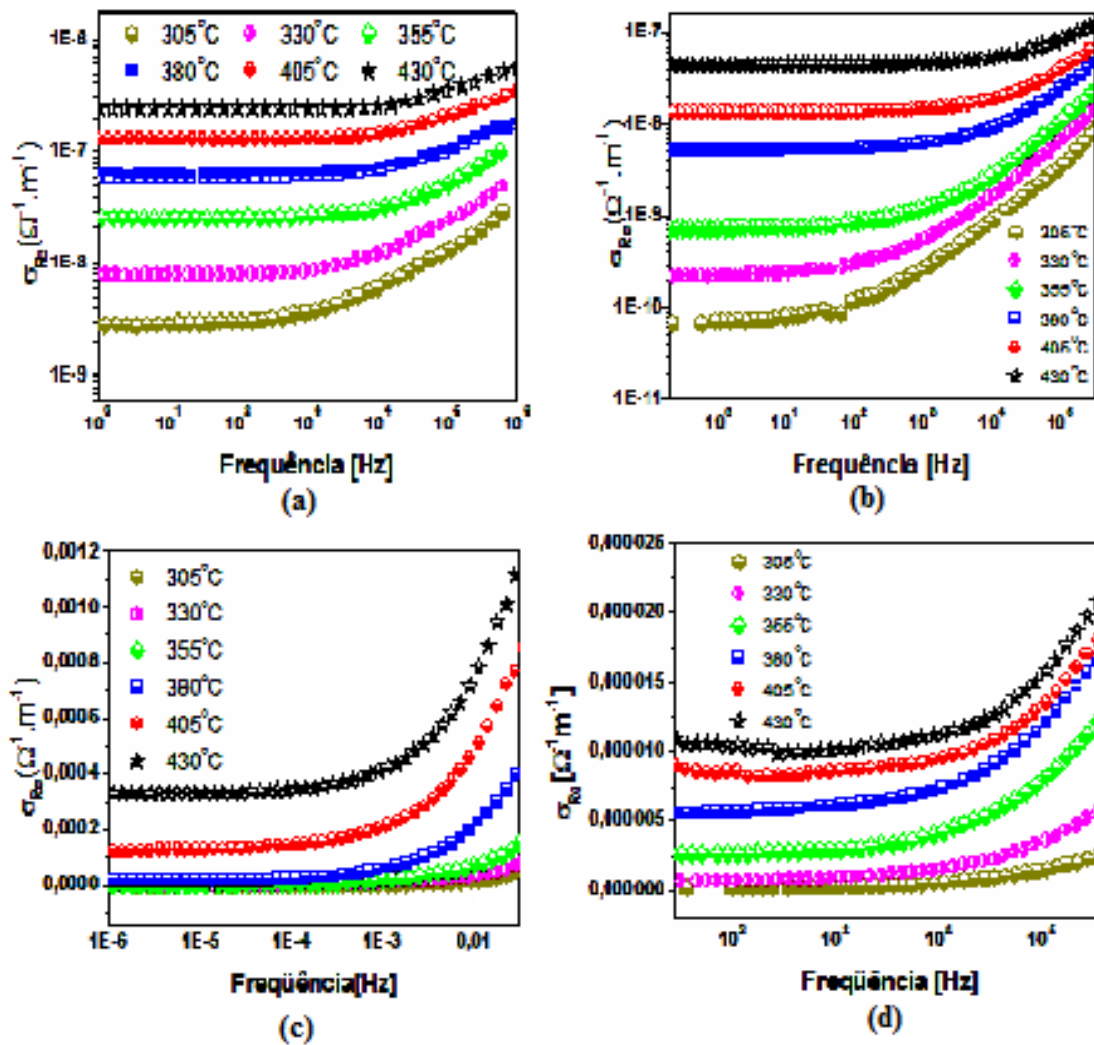
4.3.4 Análise de Condutividade

O parâmetro de condutividade é uma representação de grande importância para relacionar medidas experimentais macroscópicas com o movimento dos portadores de carga microscópicos. A dependência da frequência da condutividade de corrente alternada é mostrada nas Figuras 4.14a – c que exibe o comportamento comum dos materiais iônicos, isto é, uma planície de corrente contínua nas regiões de baixa frequência e um aumento da condutividade com o aumento da frequência. A condutividade mostra-se dependente da frequência nas regiões de baixa frequência da amostra obtida das análises de impedância.

TABELA 4.5 Valores de Z_{Re} e σ_{dc} para MN00, MN02 e MN05 em 1 Hz

T °C	Z_{Re} (Ω)	σ [$(\Omega.m)^{-1}$]	Z_{Re} (Ω)	σ ($\Omega.m$) ⁻¹	Z_{Re} (Ω)	σ ($\Omega.m$) ⁻¹
	MN00	MN00	MN02	MN02	MN05	MN05
305	2.99×10^6	2.85×10^{-9}	8.67×10^7	6.99×10^{-11}	8.45×10^8	5.86×10^{-8}
330	1.10×10^6	7.76×10^{-9}	2.42×10^7	2.22×10^{-10}	6.94×10^7	7.42×10^{-7}
355	3.35×10^5	2.55×10^{-8}	8.68×10^6	7.29×10^{-10}	2.93×10^7	1.38×10^{-7}
380	1.39×10^5	6.16×10^{-8}	1.17×10^6	5.22×10^{-9}	3.54×10^6	1.48×10^{-5}
405	1.30×10^5	1.30×10^{-7}	4.63×10^5	1.32×10^{-8}	4.53×10^6	1.16×10^{-4}
430	3.56×10^4	2.40×10^{-7}	1.41×10^6	4.34×10^{-8}	1.59×10^5	3.29×10^{-4}

Na Tabela 4.4 apresenta os valores de Z_{Re} e σ_{dc} para as amostras aqui estudadas, em 1Hz. 4eV foi obtido para a amostra de MN02 e para as outras amostras, foi observada uma diminuição da impedância com aumento da condutividade e da temperatura. Usando os valores da condutividade e modules elétrico em 1Hz, foi possível relacionar os valores da condutividade em função da temperatura e foi observado através do uso da relação de Arrhenius como segue, $\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/kT]$ para a condutividade, onde σ_0 é um fator exponencial inicial, E_a é a energia de ativação relacionada com o processo de condução, k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

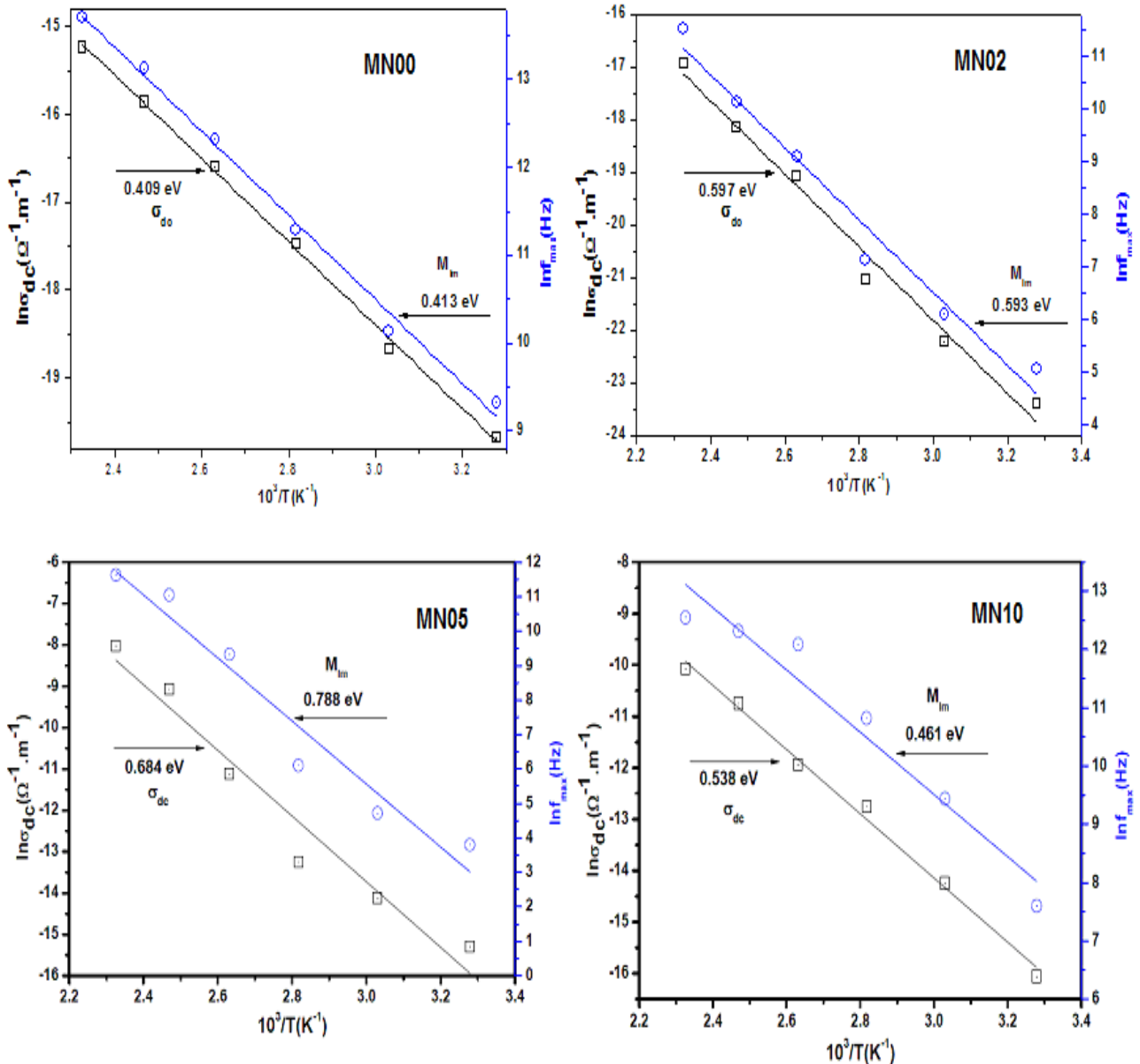


Figuras 4.16 Condutividade em função da frequência para diferentes temperaturas: (a) MN00 (b) MN02 (c) MN05 e (d) MN10

Fonte: (Próprio autor)

Sua variação em função da temperatura é mostrada tanto para a amostra pura quanto para a mostra de MN00 e MN02 nas Figuras a e b respectivamente. Em resumo, as curvas correspondentes à energia de ativação podem ser analisadas da seguinte: como sabemos pelas curvas anteriores que aumentando a temperatura irá causar uma diminuição no tempo de relaxação devido a uma melhora da mobilidade dos portadores de carga em temperaturas mais elevadas. Isso é bem descrito pelo comportamento do tipo Arrhenius. A equação de Arrhenius é usada para calcular a energia de ativação através do valor da inclinação do

esboço da reta do tempo de relaxação. Onde temos o máximo da frequência na parte imaginária do espectro dos módulos. As energias de ativação são mostradas na Tabela 4.5 tanto para as oriundas dos dados do modulo elétrico como para os valores oriundos dos dados da condutividade elétrica.



Figuras 4.17: Energia de Ativação para a série de $Mg_4Nb_2O_9$: MN00, MN02, MN05 e MN10.

Fonte: (Próprio autor)

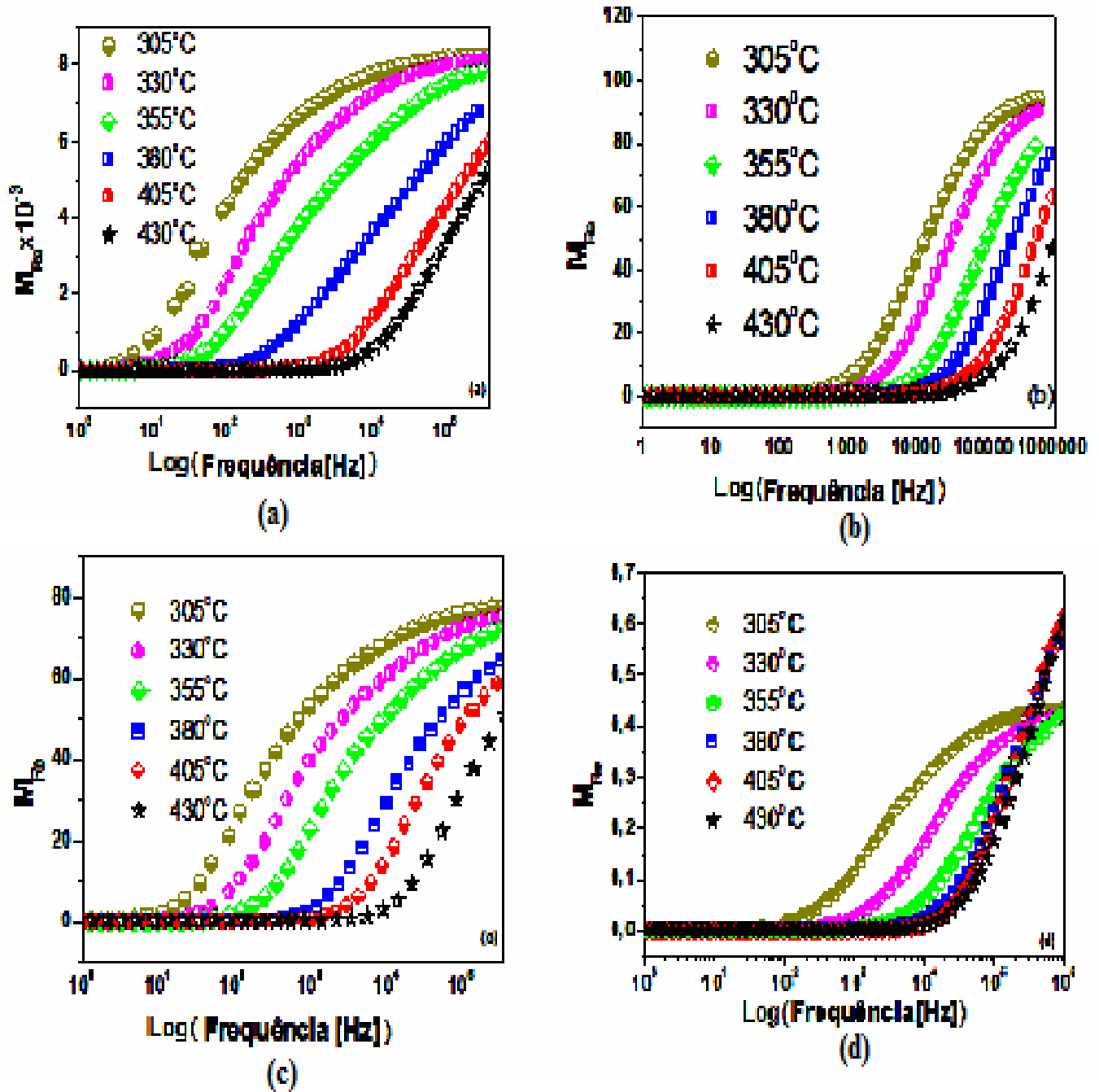
A Fig.4.16 temos os valores da energia de ativação para a condutividade de aproximadamente 0.409eV e em relação ao modulus 0.413eV valores esses próximos o que indica que as entidades elétricas envolvidas e responsáveis pela condução e pelo processo de relaxação, observados em M^* , são os mesmos. Com relação à amostra de MN02 temos as energias de ativação de 0.597eV e 0.593eV para a condutividade e o modulus respectivamente. Temos aqui, comparando com a amostra pura, um aumento da energia de ativação que é creditado à adição de V_2O_5 . Assim, usamos tanto pelo lado da condutividade direta como da parte imaginária do modulus elétrico a equivalência das energias de ativação para essas duas amostras MN00 e MN02 como uma comparação. A amostra MN05 apresenta uma energia de ativação de 0.68eV calculada pela condutividade e de 0.78eV calculada através do modulus complexo menos próximos do vimos na amostra MN00 e MN02. E finalmente temos a amostra de MN10 com uma energia de ativação 0.58eV determinada pela condutividade e 0.46eV calculada através da frequência para o valor máximo do modulus de impedância complexo

Notamos que as amostra MN00 e MN02 tem uma energia de ativação mais próxima comparando com as amostras posteriores onde deduzimos que a adição de V_2O_5 causou mudanças na energia de ativação. As curvas de simulação estão bem próximas dos pontos experimentais tanto para as que foram originarias da condutividade quando do modulus complexo elétrico. O excesso de adição pode afetar as propriedades e é sempre preciso fazer uma negociação entre os parâmetros para determinar quais os mais adequados.

4.3.5 Análise do Modulo Complexo

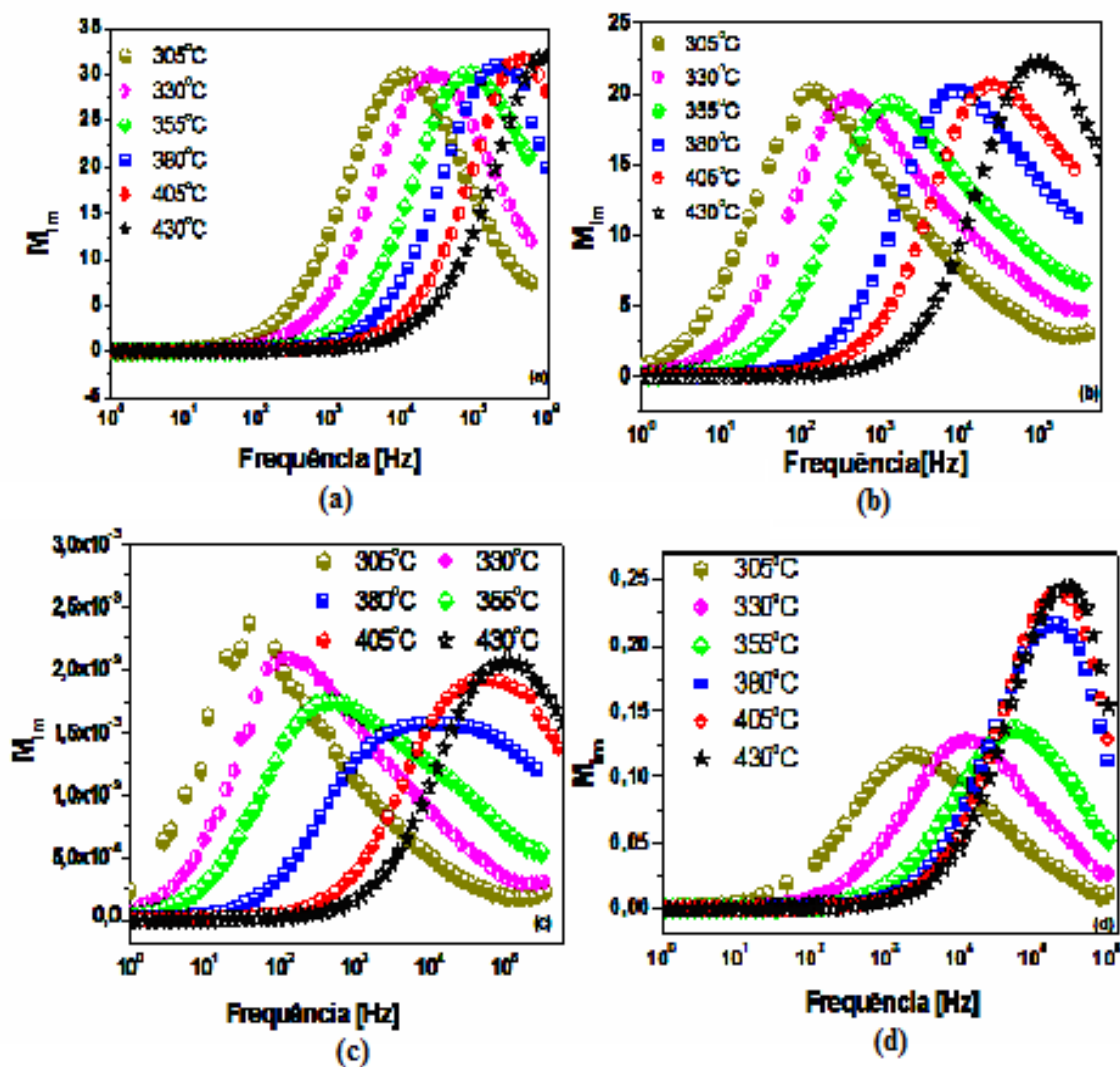
Uma resposta das amostras pode ser analisada pelo formalismo do modulo dielétrico complexo M^* que é uma abordagem baseada na análise de polarização. O espectro complexo da impedância fornece ênfase para os elementos com resistências de maior magnitude ao passo que as curvas dos dados do modulus complexo ressaltam aqueles com capacitância menor. Assim, foi adotado o formalismo do modulus complexo para obter mais informação relevante sobre o processo de relaxação. A análise do modulus elétrico é uma ferramenta relevante e conveniente para determinar, analisar e interpretar os aspectos

dinâmicos do fenômeno de transporte elétrico, isto é, os parâmetros tais como taxa de salto de íon e de portador, tempo de relaxação da condutividade etc.



Figuras 4.18: Parte real do modules para vários valores de freqüência das amostras: (a) MN00; (b) MN02; (c) MN05; (d) MN10 para temperaturas diferentes temperaturas.
Fonte: (Próprio autor)

A presente abordagem também fornece uma visão mais interna para os processos elétricos caracterizados por capacitâncias menores dos materiais. As Figs 4.16.a – b mostram a dependência da frequência logarítmica de M_{Re} para diferentes valores de temperatura. A variação de M_{Re} aumenta com o aumento da frequência e alcança valor constante, M_{∞} (valor assintótico de $M_{Re}(\omega)$ para altas frequências). Nas Figs 4.17a –b temos que os domínios dessa transição, picos nos valores de M_{Im} são formados fornecendo evidência para o processo de relaxação. A posição do pico desloca-se na direção das altas frequências com aumento da temperatura. Conseqüentemente, isso significa que a taxa de relaxação para este processo aumenta com o aumento da temperatura.



Figuras 4.19 - Parte complexa do módulo para vários valores de frequência das amostras: a) MN00 b) MN02 c) MN05 d) MN10 para temperaturas diferentes.

Fonte: (Próprio autor)

A região de frequência abaixo do máximo pico ($M_{Re, \max}$) determina o alcance no qual os portadores são moveis para grandes distâncias. Em frequências acima do máximo pico, os portadores são confinados em poços potenciais, tornando se móveis para curtas distâncias. A máxima frequência fundamental f_{\max} correspondendo a $M_{Im, \max}$ fornece o tempo de relaxação mais provável τ_{\max} ($f_{\max}, \tau_{\max} = 1$) e em qualquer temperatura.

A parte complexa do modulus complexo variando com a frequência (1Hz – 1MHz) para diferentes valores de temperatura (340°C – 430°C) das serie (MN, MN02, MN05 e MN10) da cerâmica $Mg_4Nb_2O_9$ mostradas nas Figs.4.16a–d. O modulus elétrico é o recíproco da permissividade $M^* = 1/\epsilon^*$. Embora fosse apresentado por Macedo et al. [14] os fenômenos de relaxação de carga espaço. É claro em relação às figuras que o espectro do modulus está mais largo e os picos são assimétricos. Os picos se deslocam para o lado de frequência mais elevada num aumento da temperatura das amostras MN00 e MN02.

4.4 Estudo Dielétrico em Micro-ondas

4.4.1 Método de Ressonância (Método de Hakki-Coleman)

O processo de caracterização dielétrica na região de microondas também foi realizado. As características dielétricas na faixa de microondas foram medidas utilizando o método de ressonância desenvolvido por Hakki e Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960, pp. 402-410) e modificado por Courtney (COURTNEY, 1970, p. 476-485), no qual um disco cilíndrico da amostra a ser medido é inserido entre duas placas de metal condutoras (geralmente placas de cobre bem polidas revestidas de prata ou ouro) e duas ponteiros de uma sonda. Uma das ponteiros emite uma perturbação senoidal em direção a superfície lateral da amostra enquanto a outra ponteira receptora recebe o sinal da interação entre perturbação e amostra.

As amostras usadas neste presente trabalho foram fabricadas na forma de 17 mm e a uma pressão de 3 toneladas durante 5 minutos onde após isso foram sinterizadas de 1100°C durante 6 horas com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min em um forno programável. As medidas de transmissão foram realizadas utilizando um analisador de rede HP para configuração proposta pela técnica de Hakki e Coleman em temperatura ambiente.

As propriedades medidas na região de microondas das cerâmicas da série MN estão apresentadas na Tabela 3. Notamos que a quantidade de adição de V_2O_5 está causando mudanças nos valores dos parâmetros relevantes à confecção da antena ressoadora tais como coeficiente de temperatura na frequência de ressonância, tangente de perda e fator de qualidade. Dentre essas mudanças ressaltamos a tangente de perda que tem uma redução de sua magnitude considerável. Porém, temos que levar em conta que toda a elaboração de uma antena ressoadora dielétrica perpassa por uma inevitável negociação entre os parâmetros constituintes e/ou os parâmetros correspondentes à fonte de transmissão e recepção.

Tabela 4.6 – Medidas de micro-ondas obtidas pela técnica Hakki-Coleman, onde Q_d é o fator de qualidade

Amostra	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	Frequência (GHz)	ϵ_r	$tg\delta$	Q_d
MN00	8,52	17,09	8,89	7,48	$1,69 \times 10^{-3}$	606
MN02	8,23	15,36	7,88	10,91	$5,06 \times 10^{-4}$	2010
MN05	8,52	15,81	7,75	10,56	$3,01 \times 10^{-4}$	3377
MN10	7,99	15,18	7,18	13,74	$8,82 \times 10^{-5}$	11478
MN15	8,25	15,45	7,14	13,21	$9,36 \times 10^{-5}$	10823

Analisando os dados da tabela acima podemos confirmar o aumento do valor da permissividade à medida que aumentamos a quantidade de V_2O_5 (V) adicionado na cerâmica MN00 e comparando com a amostra pura houve também um aumento considerável no fator de qualidade (Q_d), conseqüentemente uma baixa perda dielétrica. Com essas características iniciais observadas podemos inicialmente inserir as cerâmicas MN na faixa dos dielétricos de baixa perda geralmente usadas conjuntamente com circuladores, isoladores e deslocadores de fase. Podem também ser disponibilizado como substrato para circuito de memória buffer com materiais ferritas. A constante dielétrica se encontra na faixa de 7.47 a 13.21 freqüentemente exigidas como suporte para ressonadores dielétricos avançados aonde a faixa vai da constante dielétrica 4.5 até 10. A grande maioria das cerâmicas eletrônicas e estruturais conduz muito pouco calor. Foi observado também que a amostra MN02 ($\epsilon = 10.90$) apresenta algumas características peculiares semelhantes às encontradas na alumina (A_2O_3 , $\epsilon_r = 9.5$) que exibe uma condução modesta. Outra fator a

se ressaltar é a contribuição do elemento MgO na cerâmica MN00 que possui uma permissividade próxima da alumina ($\epsilon_r = 10$) e exibe condutividade térmica relevante combinada com expansão térmica elevada que se correlaciona mais próximo do encontrado nos metais. As perdas dielétricas da cerâmica MN apresentam-se baixas e conseqüentemente um alto fator de qualidade. Na Fig. 4.20 mostra a variação da tangente de perda dielétrica das cerâmicas MN em função da percentagem de massa adicionada de V. Nela é observado que quanto maior a adição de V menor o valor da tangente de perda mantendo os valores na faixa de 2 a 14.

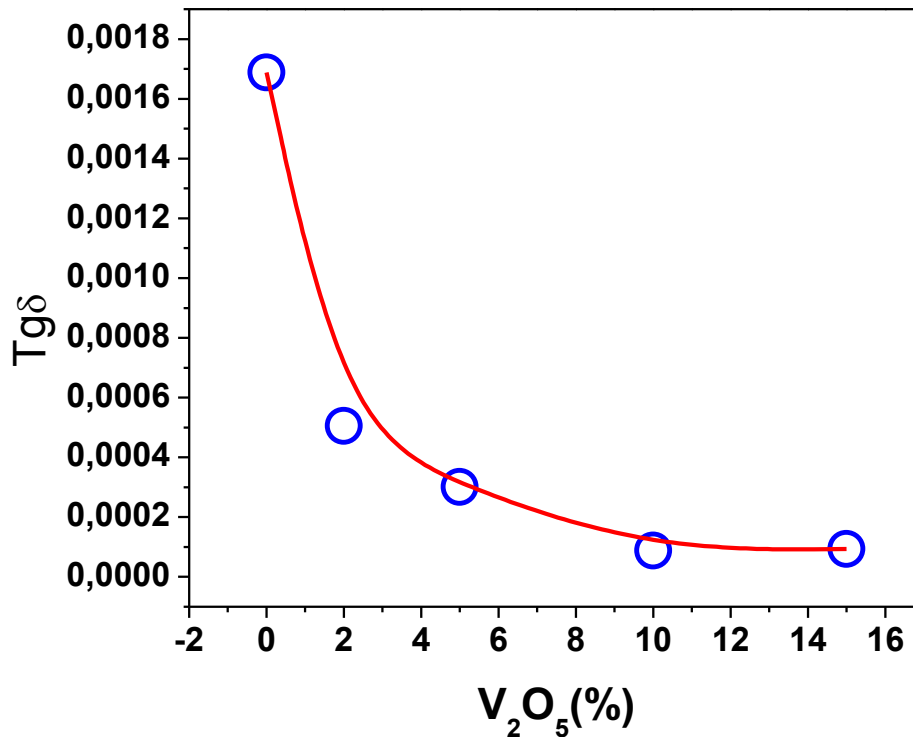


Figura 4. 20: Variação da tangente de perda para vários valores de adição de vanádio.

Fonte: (Próprio autor)

A variação da constante dielétrica relativa em função da quantidade de material adicionado à série de MN00 está representada na figura 4.21. Podemos ressaltar o comportamento não linear da constante dielétrica que à medida que o valor da percentagem do aditivo (V_2O_5) aumenta em resposta a constante dielétrica relativa vai aumento e chega a um valor de pico para de novo retorna a crescer e encontrar outro ponto máximo para depois desse ponto cair o valor. Esse comportamento mostra um comportamento onde a

constante de dielétrica relativa e a quantidade em massa da adição de vanádio guarda uma relação característica de aparecimento de um processo de valor máximo intercalado por saturação.

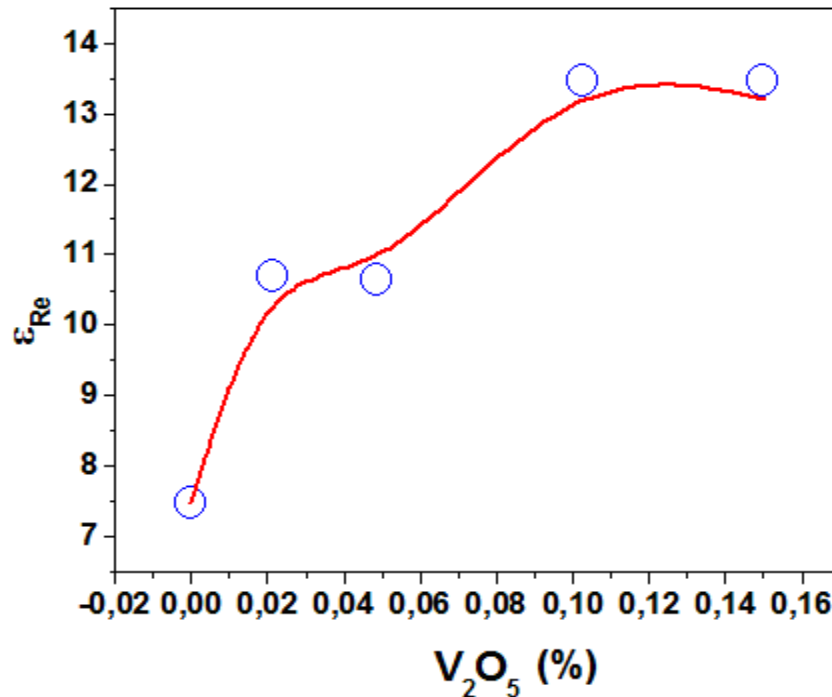


Figura 4. 21: Variação da constante dielétrica relativa à quantidade adição de vanádio

Fonte: (Próprio autor)

O fator de qualidade com a quantidade de V_2O_5 também foi apreciada e é mostrada na Fig.4.22. O comportamento da curva de fator de qualidade está coerente com a de tangente de perda enquanto uma tem característica crescente à medida que a quantidade de material vai aumentada em contra partida a outra tem característica decrescente, como é de se esperar pelo fato de que a tangente de perda é inversamente proporcional ao fator de qualidade.

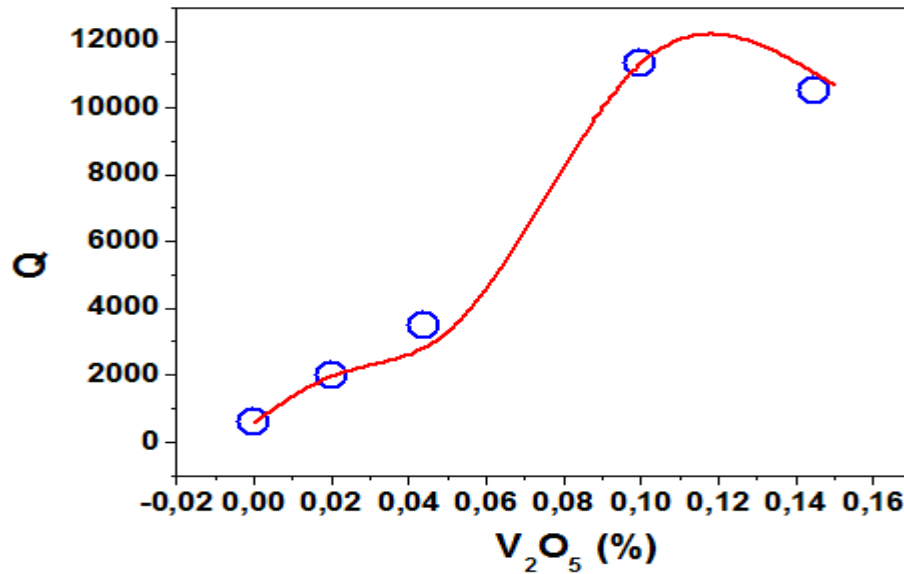


Figura 4.22: Variação do fator de qualidade com a adição de vanádio

Fonte: (Próprio autor)

O coeficiente de temperatura na frequência de ressonância é entre os fatores de projeto de antena dielétrica que tem maior apreciação pelo fato desse parâmetro assegurar o funcionamento da antena quando sujeita a flutuações térmicas que podem causar modificação das propriedades dielétricas.

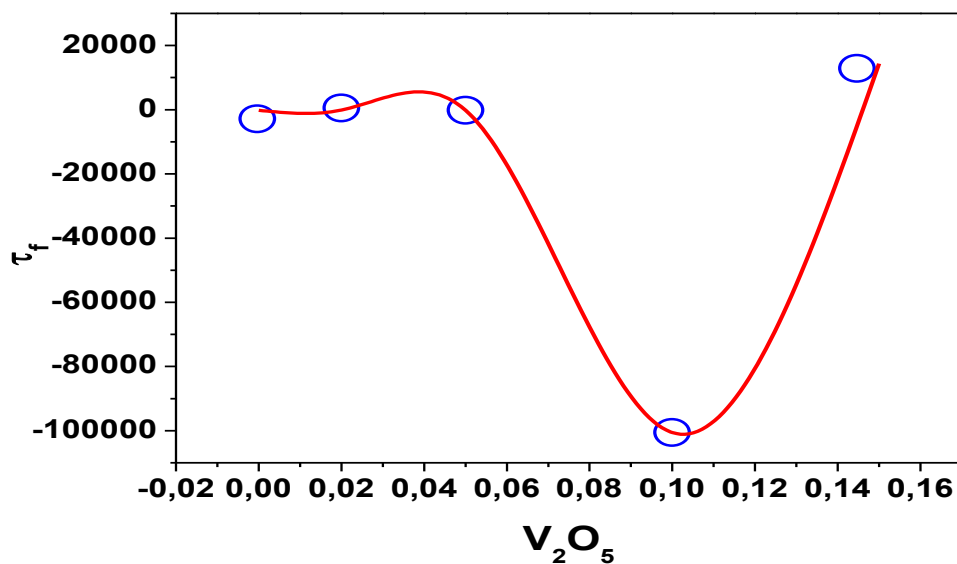


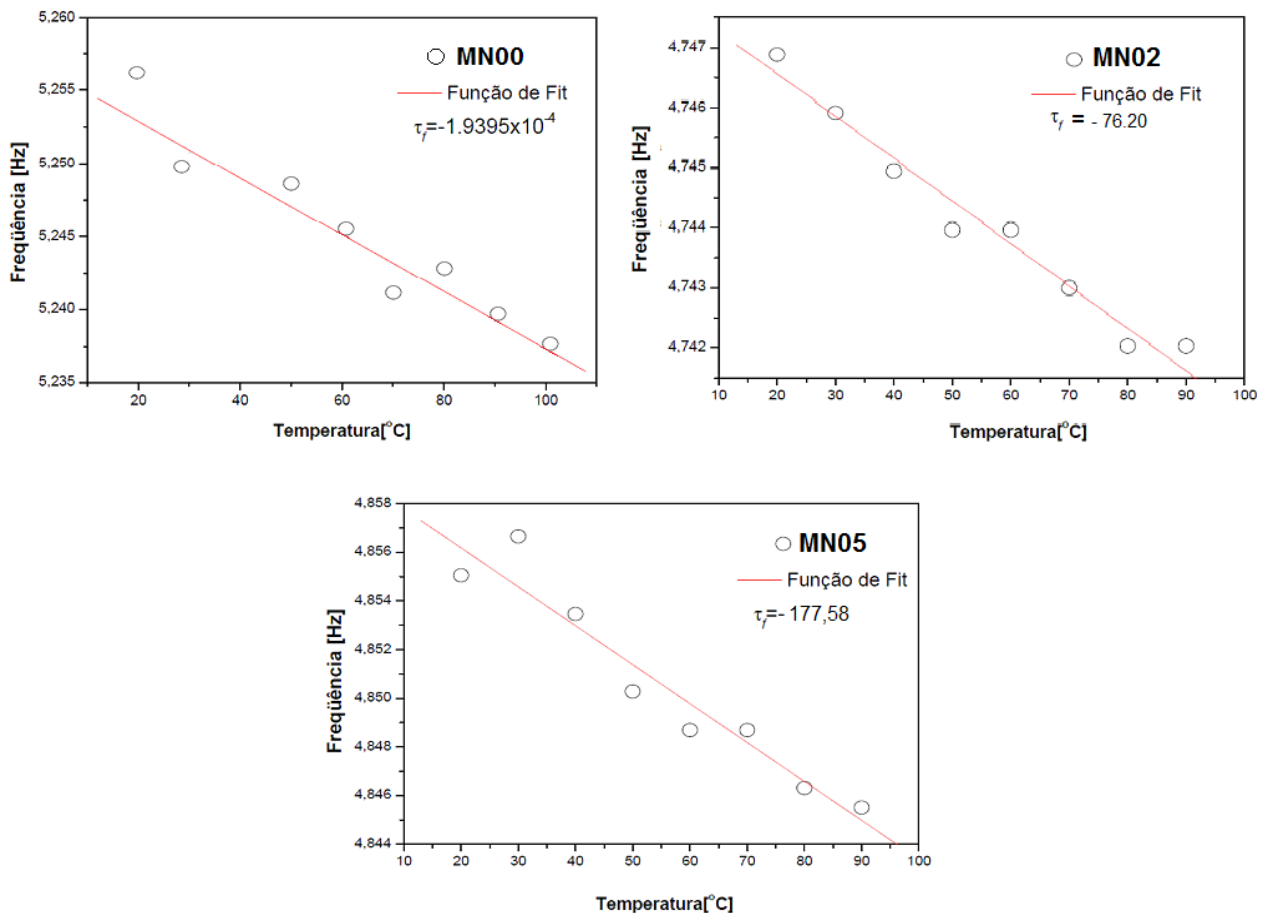
Figura 4.23: Variação do coeficiente de temperatura na frequência de ressonância com a quantidade de penta-óxido de vanádio

Fonte: (Próprio autor)

4.4.2 Coeficiente de temperatura na frequência de ressonância (τ_f)

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância é o parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressonador. Ele indica quanto a frequência de ressonância flutua com a mudança de temperatura. O dispositivo eletrônico com ressonadoras microondas requer valores de τ_f tão próximo quanto possível de zero. Circuitos microondas normalmente apresentarão alguns valores característicos de τ_f baixos, por essa razão os componentes ressonadores que inserem neles são obrigados a compensar pela flutuação inerente. O valor do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância foi determinado utilizando a relação abaixo

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} \frac{\Delta f}{\Delta T} \times 10^6 \quad (5)$$



Figuras 4.24 – Coeficientes de temperatura na frequência de ressonância para MN00, MN02 e MN05

Fonte: (Próprio autor)

Experimentalmente τ_f é medido seguindo a flutuação na frequência de ressonância de pico f enquanto a temperatura é lentamente variada. No intuito de medir τ_f , o ressonador dielétrico (RD) foi mantido sobre uma placa metálica que representa o plano terra para a RD e uma sonda vertical que emitira a perturbação. Um forno é acoplado para fazer o aquecimento da RD, possibilitando que haja o acoplamento e acompanhar o deslocamento da frequência do modo $HE_{11\delta}$ com o aumento da temperatura.

Foi observado que as medidas dos coeficientes de temperatura em frequência da amostra MN00 de $\tau_f = -297.50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ e da amostra MN15 $\tau_f = 143.50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ sugere que há um valor de para um adição de V onde teremos um coeficiente de temperatura em frequência de ressonância como mostra a Figura 4.24.

Amostra	τ_f (ppm/ $^\circ\text{C}$)
MN00	-193,95
MN02	-76,20
MN05	-177,58
MN10	-1005.45
MN15	143.68

Tabela 4 mostra os valores de τ_f e série das adições

4.5 Antenas Dielétricas Ressonadoras

Fazendo uso das medidas realizadas com as amostras cilíndricas pelo procedimento experimental denominado de antena monopólo para realizar a simulação de antena dielétrica cilíndrica através do uso do programa de computado conhecido por HFSS. As medidas foram realizadas por um analisador de rede HP8716ET para medirmos a perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada, em torno do primeiro modo $HE_{11\delta}$.

Na tabela 5 apresenta os parâmetros geométricos como espessura da antena, diâmetro da antena, espaçamento entre a amostra e a sonda e entre a amostra e o plano de terra, respectivamente.

As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 ilustram as curvas de perda de retorno, simulado e experimental, das amostras de MN00, MN02 e MN05. Nestas figuras é observado que as respectivas amostras radiam com valores de perda de retorno abaixo de -10dB , o que indica um fator favorável para aplicações comerciais e tecnológicos.

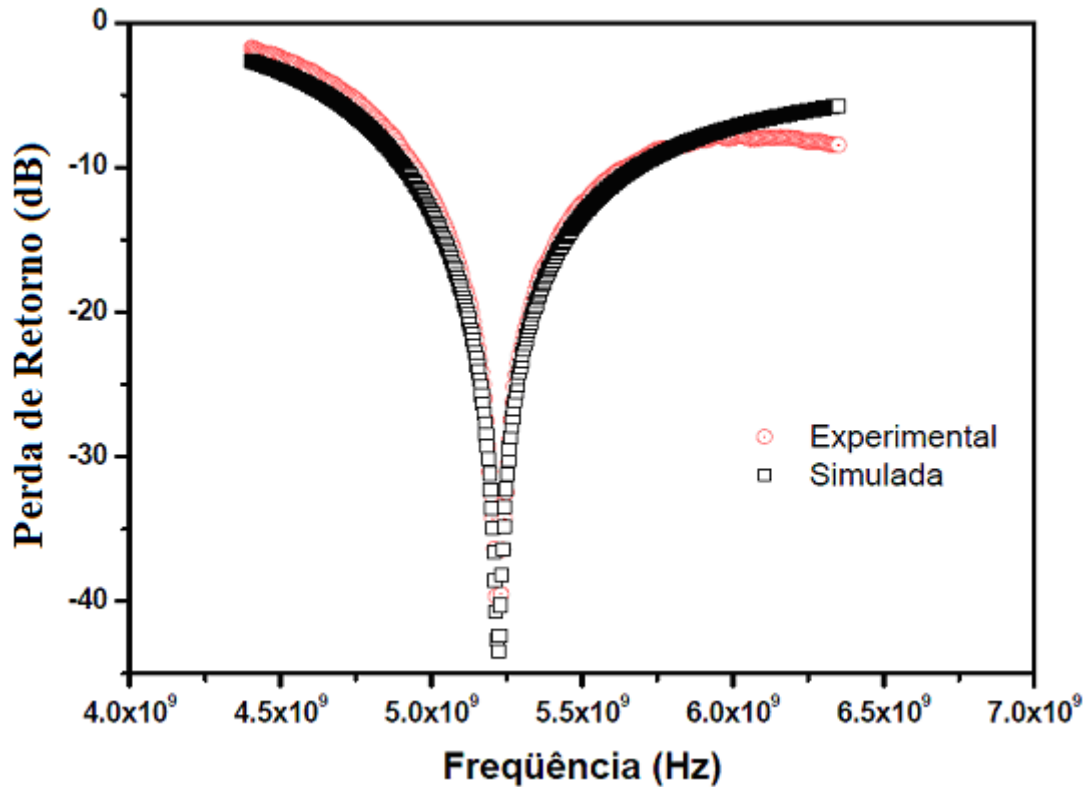


Figura 4.25 – Perda de retorno experimental e simulada para a amostra pura MN00.

Fonte: (Próprio autor)

Tabela 4.7: Medidas de Monopólo usadas para as simulações

Amostra	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	ϵ_r	$\text{tg}\delta$
MN00	8.52	17.09	7.48	1.69×10^{-4}
MN02	8.23	15.36	10.91	5.06×10^{-4}
MN05	8.25	15.81	10.56	3.01×10^{-4}

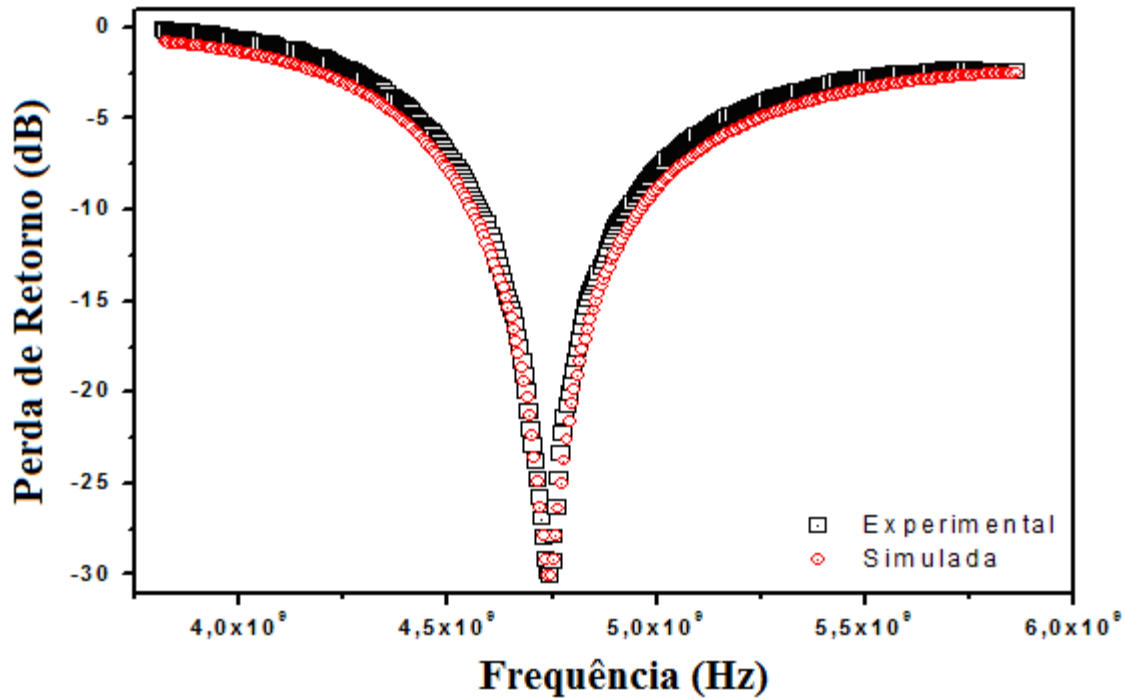


Figura 4.26 – Perda de retorno da amostra de MN02

Fonte: (Próprio autor)

Foi observado a partir dos gráficos 4.25, 4.26 e 4.27 que a curva de simulação e a curva experimental para a amostra pura tem uma boa aproximação com uma pequena divergência acentuada para frequências acima de 6MHz. Com relação a amostra MN02 temos uma melhor aproximação sem qualquer divergência nas extremidades e uma adequação muito boa para as curvas de simulação e experimental. Finalmente, a amostra MN05 onde temos uma perfeita adequação das curvas de simulação e experimental. No que diz respeito à intensidade das potências de perda de retorno constatamos que à medida que é aumentada a quantidade de V_2O_5 o valor da perda de retorno de aproximadamente abaixo de -40dB para a amostra pura reduziu para -30dB para as amostras de MN02 e MN05.

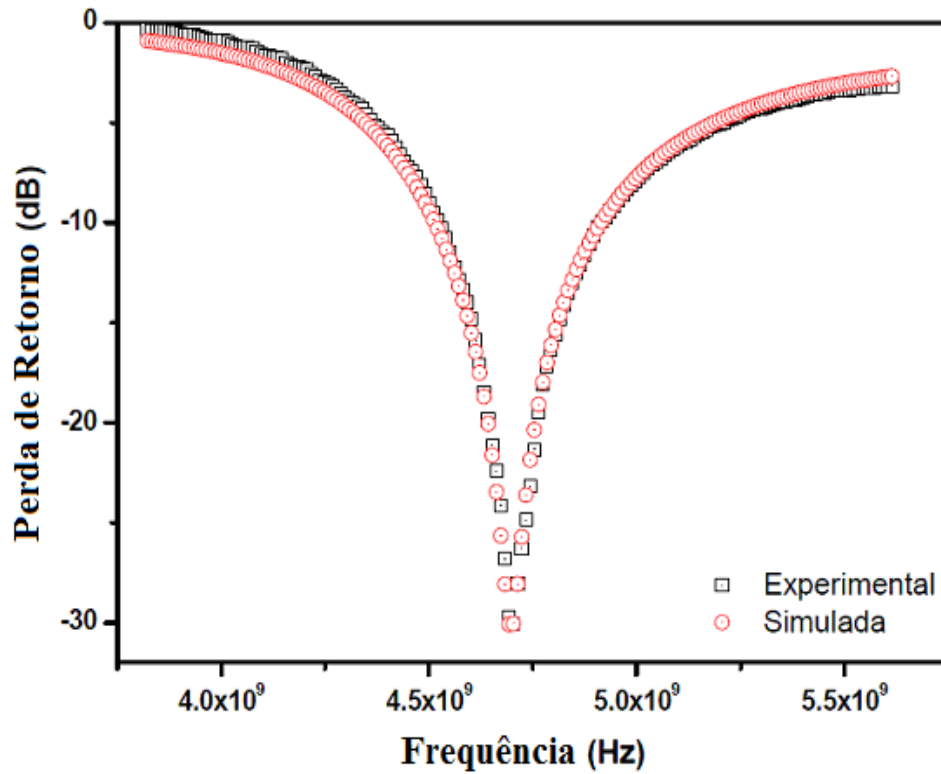


Figura 4.27 – Perda de Retorno para MN05

Fonte: (Próprio autor)

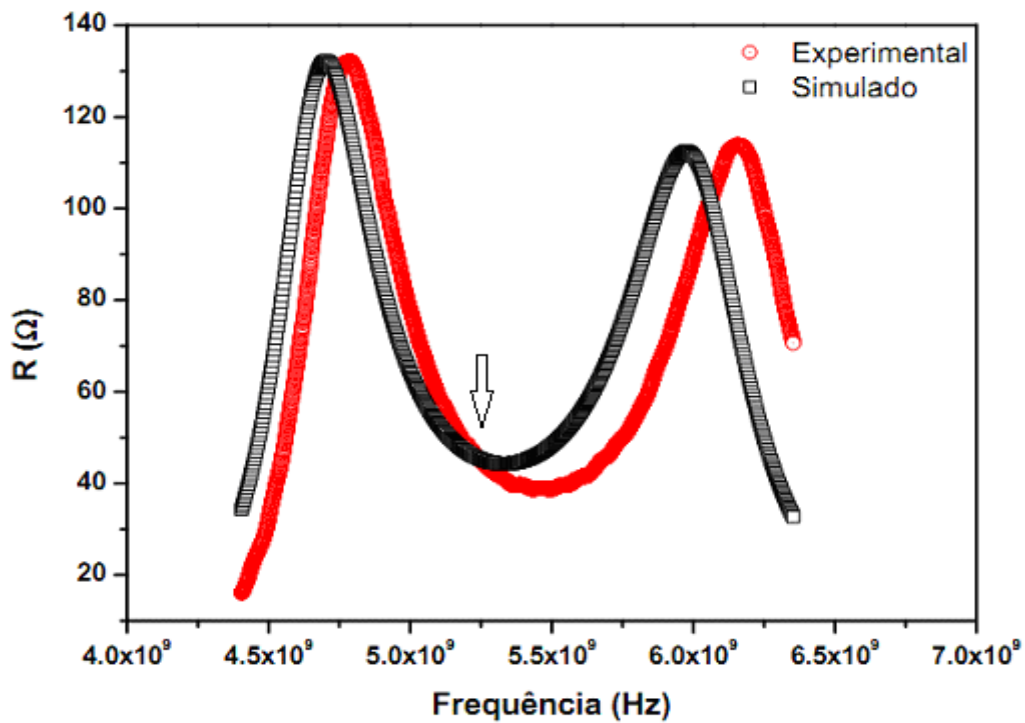


Figura 4.28 - Impedância de entrada (Z) Experimental e Simulada da amostra MN00

Fonte: (Próprio autor)

A curva de impedância em função da frequência para a amostra pura MN00 é mostrada na 4.28. Foi observado o aparecimento de dois picos de impedância e casamento da curva de simulação da impedância e da curva experimental da impedância está sendo indicado pela seta onde mostra o ponto em que as duas curvas se interceptam, valor esse que está abaixo de 60dB e de intensidade de 50dB.

Com relação à amostra MN02 temos um comportamento parecido com a curva anterior da amostra pura no que diz respeito ao aparecimento de dois picos de impedância, porém as curvas de simulação e experimental estão mostrando um maior casamento indicado pela sobreposição das mesmas como é mostrado na Fig. 4.29.

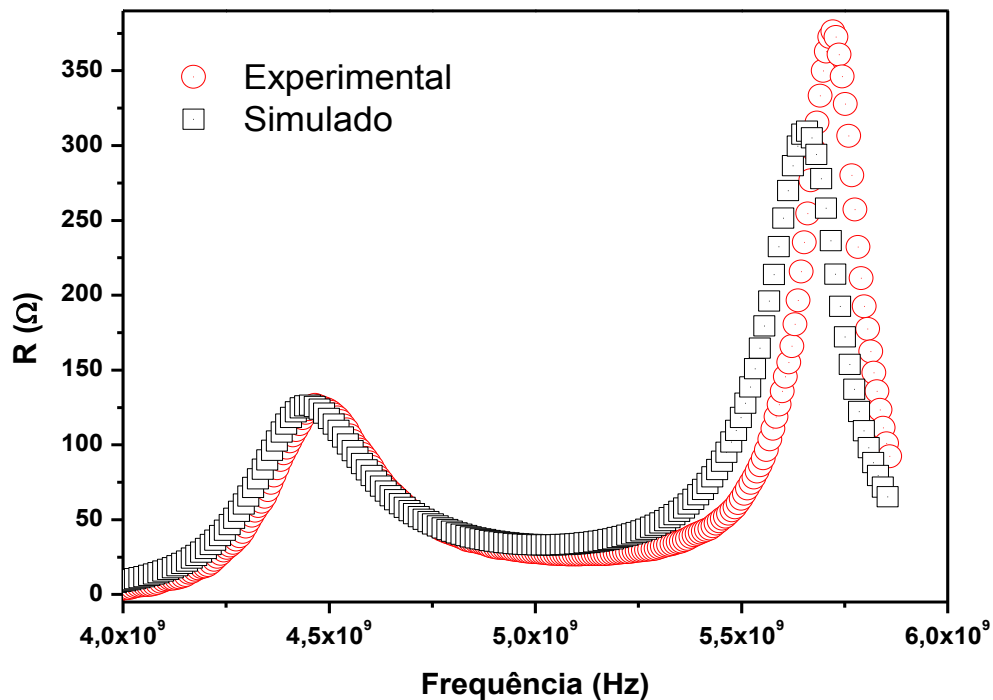


Figura 4.29 - Parte real da Impedância experimental e simulada para amostra MN02

Fonte: (Próprio autor)

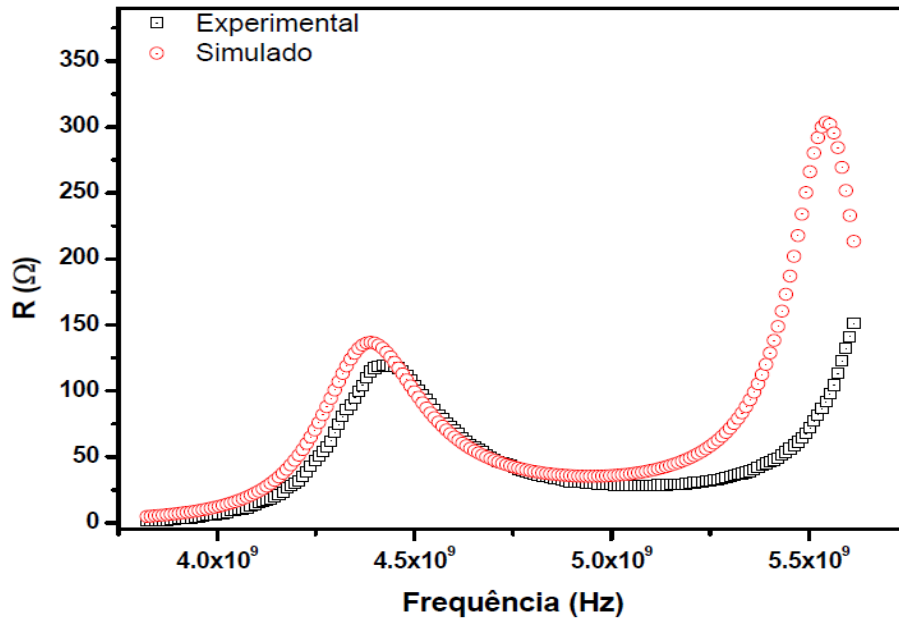


Figura 4.30 – Parte imaginária impedância em função da frequência para amostra MN05

Fonte: (Próprio autor)

Notamos que para as amostras MN02 e MN05 uma maior aproximação das curvas de simulação e experimental para o menor pico. Além de uma redução no valor da intensidade da impedância, há um desaparecimento quase que completo do segundo e maior pico tornando o menor picam o de melhor aproximação da simulação.

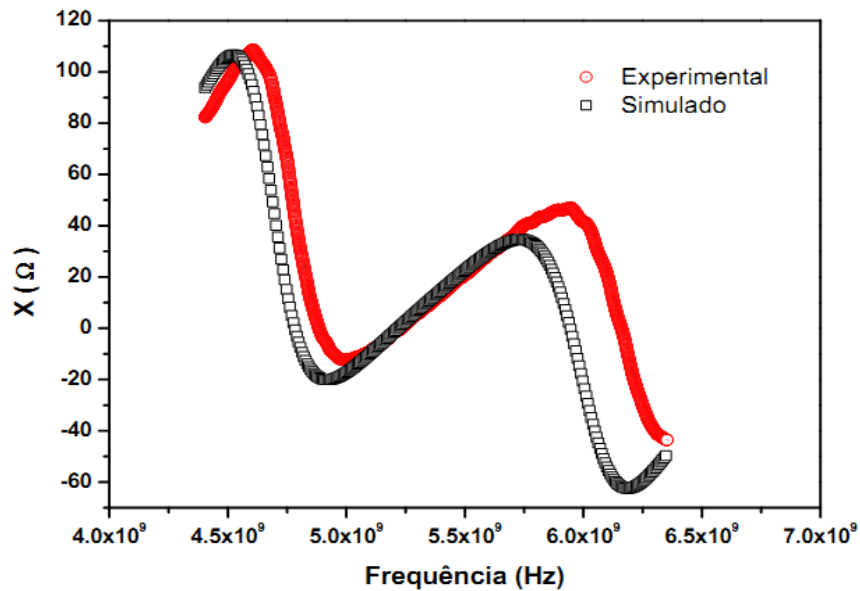


Figura 4.31 - Reatância Experimental e simulação da amostra MN02

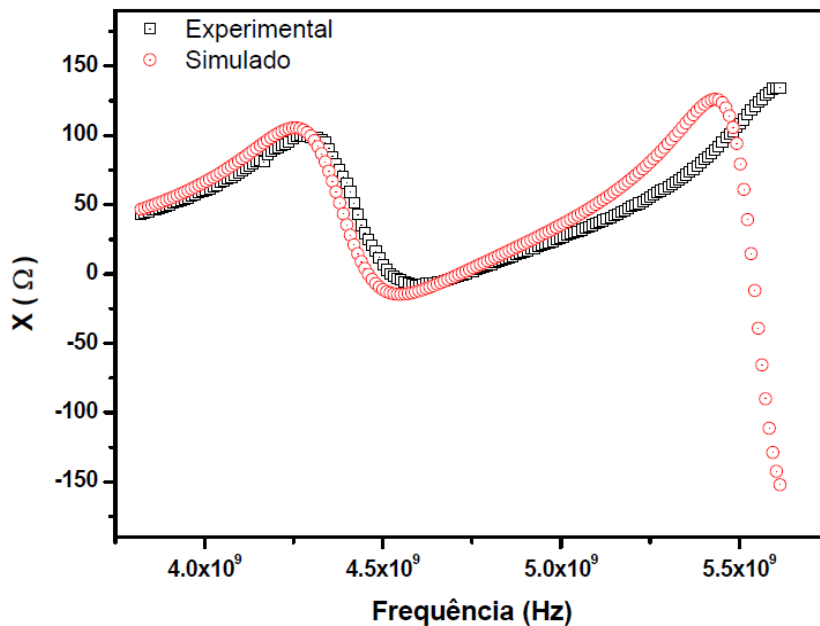
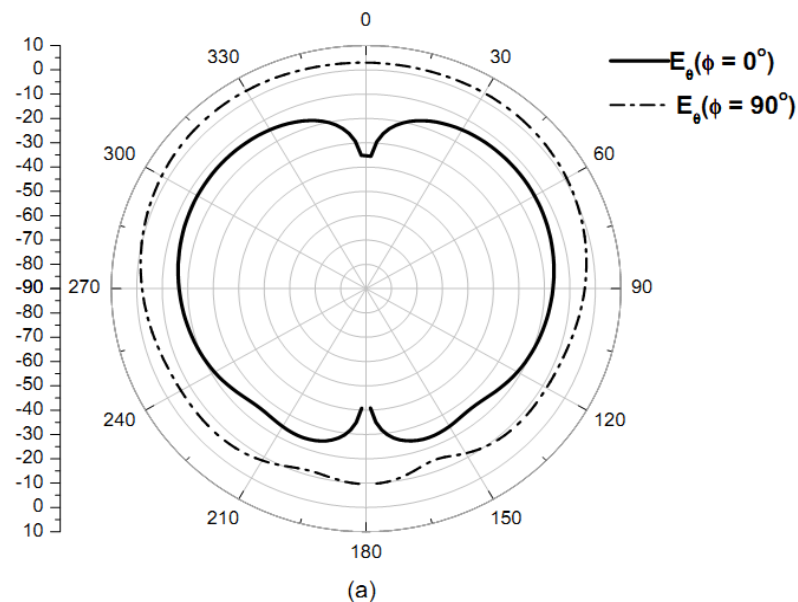


Figura 4.32– Impedância em função da frequência para amostra MN05

Fonte: (Próprio autor)

A reatância ou parte imaginária da impedância representa a reação do meio à perturbação criada para o estudo dos principais parâmetros elétricos e dielétricos. As figuras 4.31 e 4.32, nós podemos notar que para a amostra pura o aparecimento de picos de reatância ainda e recorrente enquanto para a amostra MN05 podemos constatar um desaparecimento parcial do segundo pico de maior intensidade e tendo uma melhor aproximação da curva simulada e da curva experimental.



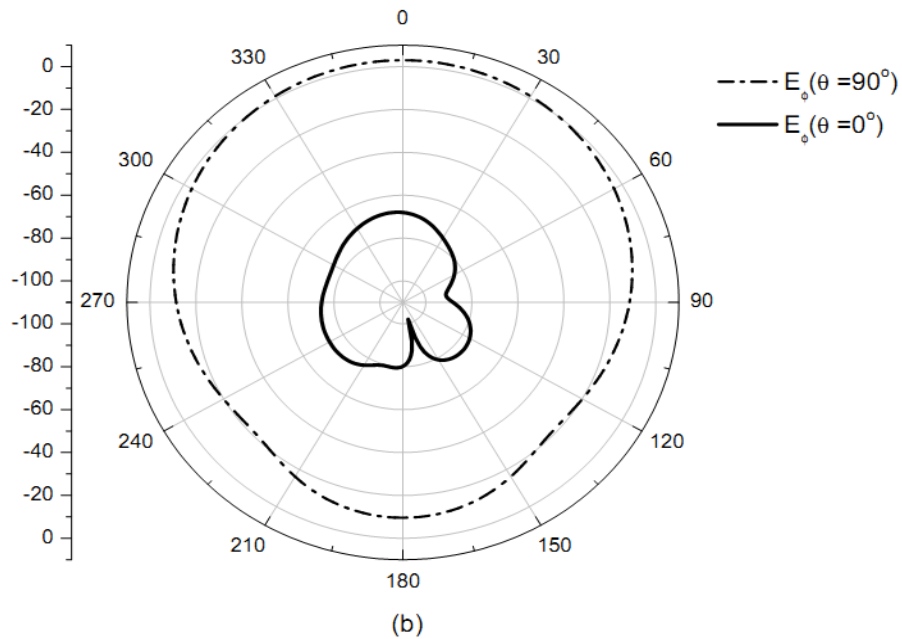
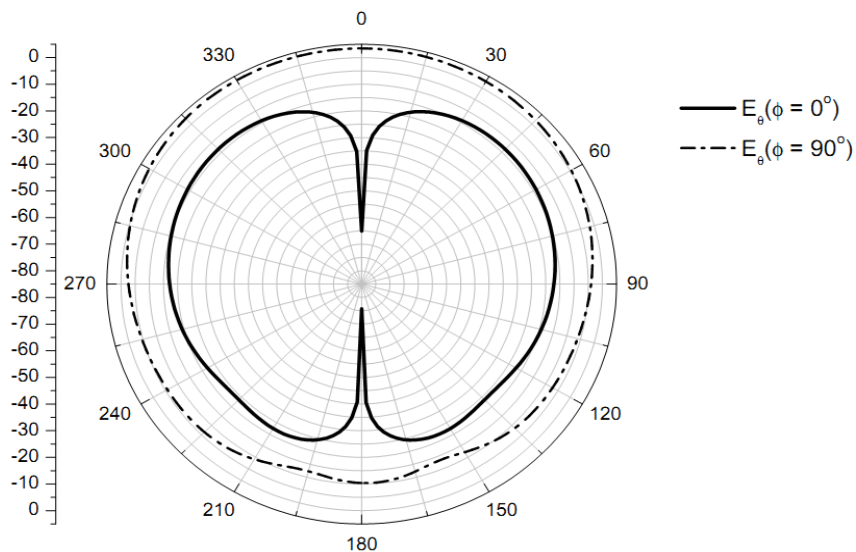


Figura 4.33 - Padrões de Radiação Simulada de (a) $E_\theta (\varphi=0^\circ)$ e $E_\theta (\varphi=90^\circ)$; (b) $E_\varphi (\theta = 0^\circ)$ e $E_\varphi (\theta = 90^\circ)$ da amostra MN00

Fonte: (Próprio autor)

As Figs. 4.33a – b mostram os padrões de radiação para a amostra pura a antena ressoadora dielétrica. Para $\phi=0^\circ$ (plano E) e $\phi=90^\circ$ (plano H) foi medida na respectiva frequência de ressonância da antena e comparada com os resultados simulados. Os padrões de radiação simulados e medidos das amostras de antena ressoadora dielétrica para $\phi=0^\circ$ (E plano) estão em boa conformidade e de acordo mostrando característica quase omnidirecional.



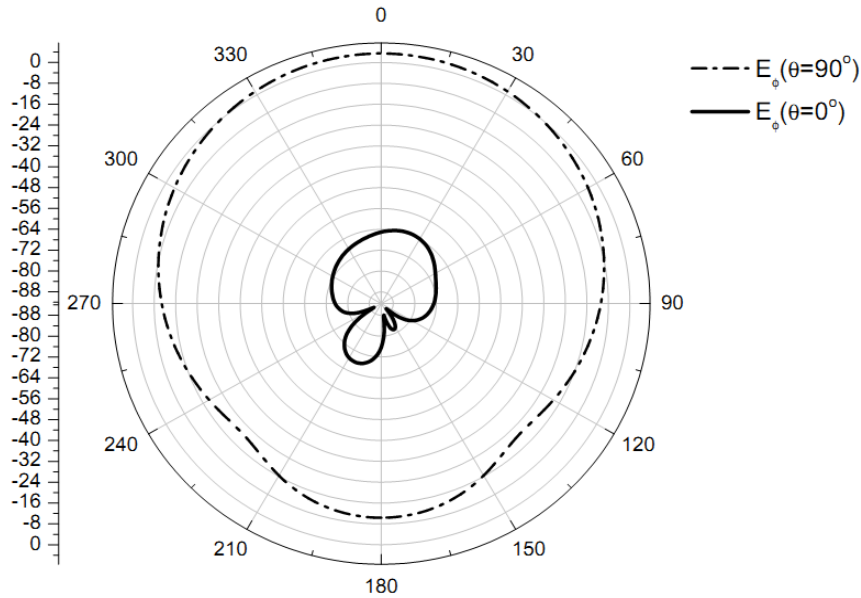
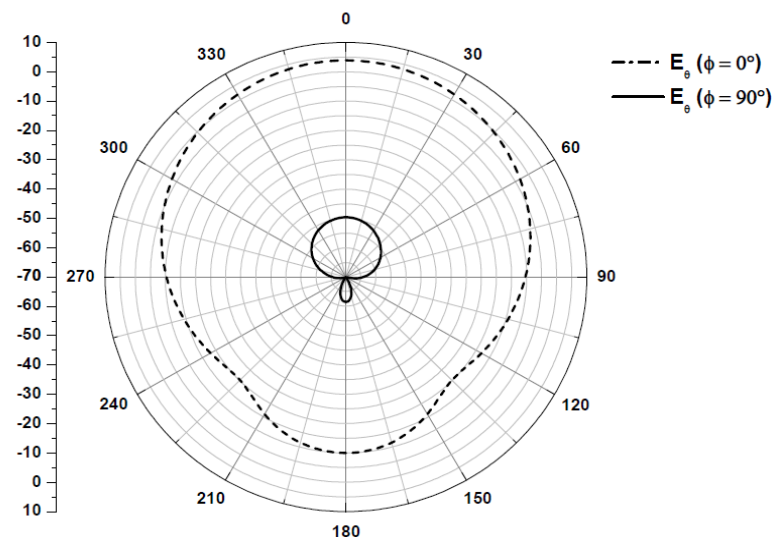


Figura 4.34 - Padrões de Radiação Simulada de (a) $E_\theta (\varphi=0^\circ)$ e $E_\theta (\varphi=90^\circ)$;
(b) $E_\varphi (\theta = 0^\circ)$ e $E_\varphi (\theta = 90^\circ)$ da amostra MN02

Fonte: (Próprio autor)

Todavia, os resultados medidos e simulados dos padrões de radiação para $\phi=90^\circ$ (plano H) não são muitos similares. As diferenças entre os resultados provavelmente tenha ocorrido por causa dos erros experimentais associados com o posicionamento do cabo de alimentação com respeito à orientação da DRA. Dos estudos feitos foi observado que a frequência de ressonância esperada pode ser obtida pela escolha dos dielétricos da permissividade adequada e tamanho apropriado, e também tendo um coeficiente de temperatura adequado para a frequência.



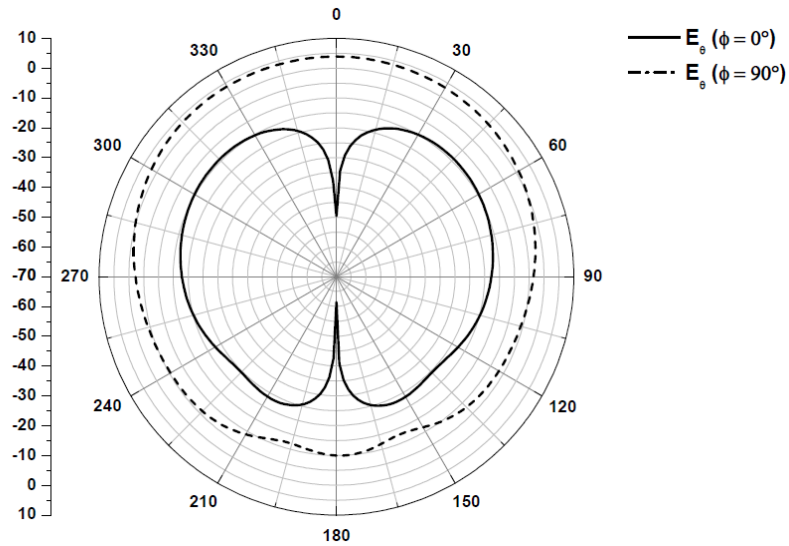


Figura 4.35 - Padrões de Radiação Simulada de (a) E_θ ($\phi=0^\circ$) e E_θ ($\phi=90^\circ$); (b) E_ϕ ($\theta=0^\circ$) e E_ϕ ($\theta=90^\circ$) da amostra MN05
 Fonte: (Próprio autor)

Tabela 4.8 mostra os parâmetros de simulação adotados para as antenas DRA utilizando HFSS

Amostra	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	ϵ_r	$\text{tg}\delta$	Espaço (e_1) (mm)	Espaço (e_2) (mm)
MNM00	8.516	17.089	7.4762	1.6880×10^{-4}	0.1460	0.0485
MNM02	8.233	15.356	10.9057	5.0563×10^{-4}	0.1688	0.0175
MNM05	8.251	15.808	10.5636	3.0117×10^{-4}	1	1

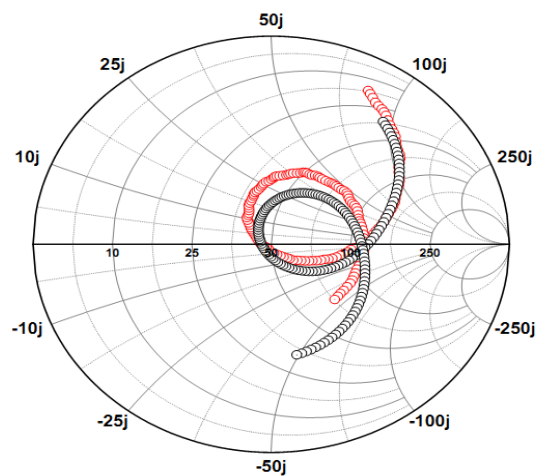


Figura 4.36 - Carta de SMITH da impedância de entrada experimental e HFSS para a amostra pura de MNM00
 Fonte: (Próprio autor)

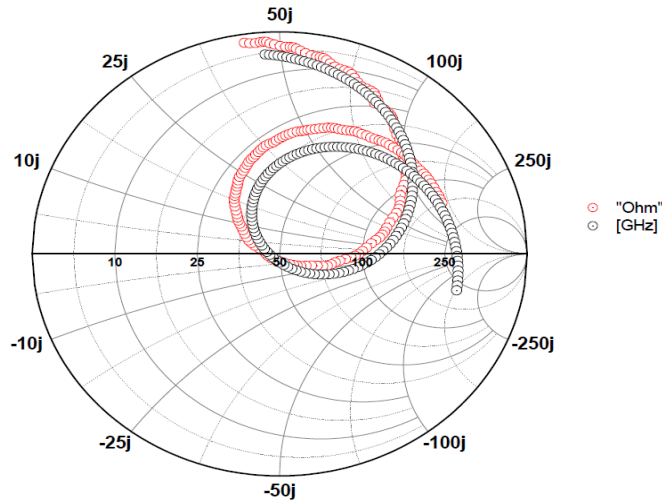


Figura 4.37 – Carta de SMITH da impedância de entrada experimental e HFSS para a amostra pura de MNM02

Fonte: (Próprio autor)

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

As amostras das cerâmicas puras $Mg_4Nb_2O_9$ foram preparadas através do método de reação de estado sólido por se tratar de uma técnica não incisiva que não envolve preparação de solução química e de fácil controle. O resultado de difração de raios-X indica que as amostras puras são estruturas ortorrômbicas de fase única. A adição de vanádio V_2O_5 teve como propósito diminuir a temperatura de sinterização de 1100°C para 1050°C e melhorar as propriedades elétricas e dielétricas. Em temperatura ambiente, a amostra pura $Mg_4Nb_2O_9$ exibe uma constante dielétrica de $\sim 16,7$ e tangente de perda de $\sim 0,98$ enquanto que as amostras adicionadas com vanádio MN02, MN05 e MN10 exibem uma constante dielétrica de $\sim 17,8$; 20, 2 e 23,2 com tangente de perda de $\sim 0,07$; 0,08 e 0,09 respectivamente a 1kHz. A impedância complexa (parte real e imaginária) segue o modelo empírico de relação dielétrica Cole-Cole para todas as amostras. A simulação dos dados experimentais da impedância complexa através do uso de um programa computacional para o ajuste ao modelo de relaxação dielétrica Cole-Cole também foi realizada mostrando-se satisfatória. As amostras de DRA foram analisadas na faixa de micro-ondas em temperatura ambiente através do uso da técnica de monopólo em que foi obtido uma constante dielétrica para a amostra pura $\sim 7,48$ e uma tangente de perda dielétrica $\sim 1,69 \times 10^{-3}$ enquanto que para

as amostras adicionadas com vanádio MN02, MN05 e MN10 foi obtido uma constante dielétrica de ~10,91; 10,56 e 13,74 e tangente de perda dielétrica de $\sim 5,06 \times 10^{-4}$; $3,01 \times 10^{-4}$ e $8,82 \times 10^{-5}$ respectivamente. Em resumo os resultados citados acima mostram que a cerâmica dielétrica micro-onda $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ apresentou propriedades elétricas, dielétricas e micro-ondas satisfatórias e que o aditivo pentaóxido tem em sua percentual de adição agregada melhores nas propriedades anteriormente investigadas.

As perspectivas para o aperfeiçoamento das cerâmicas $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ apresentadas nesse trabalho são vastas. Faz-se necessário à continuidade do estudo a fim de melhorar as propriedades estruturais e dielétricas e conseqüentemente expandir as inúmeras possibilidades de aplicações.

Assim, as perspectivas futuras de continuidade visando as melhorias envolvem:

- 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 propriedades micro-estruturais sobre as propriedades elétricas e dielétricas do presente material;
- c) Estudo de micro-deformação do material;
- d) Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais como Infravermelho;
- 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 do presente material na faixa de rádio frequência em baixas temperaturas;
- g) Investigar as propriedades ópticas da presente cerâmica tais como fotoluminescência através de adição de elementos terras raras.
- h) Emprego de outros aditivos visando baixar mais a temperatura de sinterização e conseqüentemente aumentar a escalabilidade da presente cerâmica.
- i) Produção de um compósito com a cerâmica aqui estudada no intuito de melhorar as propriedades elétricas e dielétricas.
- j) Testar outras geometrias de DRA

REFERÊNCIAS

BARROS, Janaina Viana. **Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica Ba₂HoZrO₅, 5 a base de zircônio para fabricação de cadinhos de alta temperatura.** 2003. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

BARSOUN, Michael William. **Fundamentals of Ceramics.** New York: Taylor & Francis, 2002. 624 p.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P.. Microestrutura e propriedades de porcelanas. **Cerâmica**, [s.l.], v. 50, n.316, p.291-299, dez. 2004.

BEHERA, Banarji; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R.n.p. Impedance spectroscopy study of NaBa₂V₅O₁₅ ceramic. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 436, n. 1-2, p.226-232, jun. 2007.

BONETTO, Rita D et al. The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. **Revista Geológica de Chile**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.103-115, 2003.

CALLISTER JUNIOR, William David. **Materials Science and Engineering An Introduction.** 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

CHATTERJEE, Sandeep et al. Complex impedance studies of sodium pyrotungstate-Na₂W₂O₇. **Physica Status Solidi (a)**, [s.l.], v. 201, n. 3, p.588-595, fev. 2004.

CHATTOPADHYAY, P.p et al. A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 68, n. 1-3, p.85-94, fev. 2001.

CHENG, Guoxin et al. Microwave measurement of dielectric properties using the TM₀₁₁ and TE₀₁₁ modes excited by a generalized nonradiative dielectric resonator. **Measurement Science And Technology**, [s.l.], v. 23, n. 11, p.115-901, 1 out. 2012.

CHOI, Young-jin et al. Middle-and high-permittivity dielectric compositions for low-

temperature co-fired ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v.27, n.4, p.2017-2024, jan.2007.

COLE, Kenneth S.; COLE, Robert H.. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.341-351, abr. 1941.

COURTNEY, W.E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators. **IEEE Transactions On Microwave Theory And Techniques**, Massachusetts, v. 18, n. 8, p.476-485, ago. 1970.

COSTA, M. M. et al. Impedance and modulus studies of magnetic ceramic oxide Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ (Co₂Y) doped with Bi₂O₃. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 110, n. 3, p.034-107, ago. 2011.

DANEWALIA, Satwinder Singh et al. Agricultural wastes as a resource of raw materials for developing low-dielectric glass-ceramics. **Scientific Reports**, [s.l.], p.1-6, 18 abr. 2016.

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

DEBYE, P., **Polar Molecules**, Dover, New York, 1945.

DEBYE, P.; RAMM, W., **Annalen der Physik**, v.28, 1937 p.28.

DELOGU, F; ORRÙ, R; CAO, G. A novel macrokinetic approach for mechanochemical reactions. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 58, n. 3-6, p.815-821, fev. 2003.

DURBIN, J.; WATSON, G. S., Testing for Serial Correlation in Least Squares Regression: I. **Biometrika**, [s.l.], v. 37, n. 3/4, p.409-428, dez. 1950. JSTOR.

DURBIN, J.; WATSON, G. S., Testing for Serial Correlation in Least Squares Regression

. II. **Biometrika**, [s.l.], v. 38, n. 1-2, p.159-178, 1951.

DURBIN, J.; WATSON, G. S.. Testing for serial correlation in least squares regression.III. **Biometrika**, [s.l.], v. 58, n. 1, p.1-19, 1971.

EGERTON, R. F. Physical Principles of Electron Microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM. **Springer**, 2005.

FANCIO, E. Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios-X São Paulo, 1999. 156 f.

FREIRE, F. N. A. Síntese e estudo das propriedades estruturais e dielétricas de matrizes cerâmicas compósitas (CMC) baseadas em $(\text{Fe}_{1/4}\text{Cu}_{1/8}\text{Ti}_{3/8})_2\text{O}_3/\text{Fe}_{6/8}\text{Cr}_3/(8)_2\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3/\text{CaTiO}_3$ para uso em dispositivos eletrônicos. Tese de Doutorado. **Departamento de Química orgânica e inorgânica. Universidade Federal do Ceará (UFC)**, 2008.

FU, Zhi Fen et al. Microwave Dielectric Properties of MgNb_2O_6 Ceramics Prepared via High Energy Ball Milling Method. **Advanced Materials Research**, [s.l.],v .631-632, p.499-503,jan.2013.

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

GLISSON, Allen; KAJFEZ, D; JAMES, J. Evaluation of modes in dielectric resonators using a surface integral equation formulation. **IEEE Transactions On Microwave Theory And Techniques**, Mississippi, v. 31, n. 12, p.1200-1023, dez. 1983.

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.

GOLDSTEIN, J. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. **Kluwer**

Academic /Plenum Publishers, 2003.

GUERRA, J. DE LOS S., Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos, São Carlos, 2004, 125 f., Tese (Doutorado em Física) – **Universidade Federal de São Carlos, 2004.**

GUINIER, A., X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies.1994 New York: Dover.

GUO, J. D.; LI, MEI; C. Y.; Q. J.; WANG, G.; WU,H.T.; ZOU, Q. Z., Effect of MgO excess on structure and microwave dielectric properties of Mg₄Nb₂O₉ ceramics Materials Technology, **Advanced Performance Materials** 2015 W.S. Maney & Son Ltd. p. 134-137.

HAKKI, B. W., COLEMAN, P. D., A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. **IRE Trans. Microw. Theory Tech. MTT-8**, 1960, p. 402-410.

HILLIER, S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. **Clay Minerals**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.291-291.

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.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J., Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 467-474, 1987.

IVETIC, T., D.Sc. Thesis, Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, 2008.

JAIN, H.; HSIEH, C. H., Window effect in the analysis of frequency dependence of Ionic Conductivity, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 172-174, p. 1408, 1994.

JONSCHER, A. K. Dielectric Relaxation in Solids London: **Chelsea Dielectrics Press**, p.

380, 1996.

JOY, P.A., **Mater. Lett.** v 32, p. 347, 1997.

KAJFEZ, D., Temperature Characterization of Dielectric-Resonator Materials. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 2663–2667, 2001.

KAJFEZ, Darko; GUILLON, Pierre. **Dielectric Resonators**. 2. ed. Norwood: Noble Publishing Corporation, 554 p, 1990.

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.

KAN, A., OGAWA, H., YOKOI A., OHSATO, H., **J. Appl. Phys.** v. 42, p. 6154, 2003.

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

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.

KRAUSE, Steffi. Impedance Methods. **Encyclopedia Of Electrochemistry**, [s.l.], p.30-206, 15 dez. 2007.

KUMA, A.; SINGH, B. P.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K., **Mater. Chem. Phys.**, 2006, v. 99, p.150.

KUMADA, N.; TAKI, K.; KINOMURA, N., **Mater. Res. Bull.** v.35, p. 1017, 2000.

KAO, Kwan Chi. **Dielectric Phenomena in Solids**. Saint Diego: Elsevier Inc., 579 p, 2004.

LIU, H., KUO, C. Quantitative multiphase determination using the Rietveld method with high accuracy, **Material Letters**, v. 26, p. 171-175, 1996.

LONG, S.A, MCALLISTER, M.W e SHEN, L.C., The Resonant Cylindrical Dielectric Cavity Antenna, **IEEE Trans. Antennas Propagat.** v. AP-31, n.3, p.406-412, 1983.

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

MACÊDO, Z. S. Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ São Carlos, 2003. 219 f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) - **Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo**, 2003.

MACEDO, Z. S.; MARTINEZ, A.L.; HERNANDES, A.C., Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystal by impedance spectroscopy, **Materials Research**, v. 6, p. 577-581, 2003.

MAXWELL, J.C., Electricity and Magnetism, v. 1 p. 197, (Oxford, 1892).

MCALLISTER, M.W.; LONG, S.A., Resonant Hemispherical dielectric antenna, **Electron. Lett.**, v.20, p.657-659, Aug. 1984.

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

MOULSON, A. J., HERBERT, J. M., Electro ceramics. Chapman and Hall, London, 1990.

NAVES DOS REIS, REGINALDO. Síntese cerâmica ferroelétrica de PMN e PMN-PT livres de fase Pirocloro. 2005. 91f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) – **Faculdade de Engenharia Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira**, 2005.

NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S., **J. Phys. Condens. Matter.** p. 12, 2000.

NORIM, P, ARBIN, C.G., NALANDER, B., **Acta Chem. Scand.** v. 26, p. 3389, 1972.

OKAYA, A., BARASH, L. F., The Dielectric Microwave Resonator, **Proceeding of the**

I.R.E., p. 2081–2092, 1962.

PAGOLA, S., CARBONIO, R.E., ALONSO, J.A., FERNÁNDEZ, DIAZ, **J. Solid State Chem.** v. 134, p.76,1997.

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

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

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

PROVENZANO, V.; BORDSCH, L. P.; OYNIHAN, C. T.; MACEDO, P. B., Electrical Relaxation in $\text{Na}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ Glass, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, p. 492 -496,1972.

RAGHAVAN, V., Materials Science and Engineering 5 ed. Prentice Hall India, New Delhi, 2004.

RAJU, Gorur Govinda. **Dielectrics in Electric Fields.** New York: Marcel Dekker Inc., 2003.

RAMOS, A., Desenvolvimento do método do circuito equivalente para análise numérica de processos elétricos em tecidos biológicos Florianópolis, 2003. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2003.

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

REZENDE, S., M. Materiais e Dispositivos Eletrônicos 2 ed. São Paulo: **Editora Livraria da Física**, p.547, 2004.

RICHMEYER, R. D., Dielectric resonators, **J. Appl. Phys.**, v. 10, p. 391-398, 1939.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures,

Journal of Applied Crystallography, v. 2, p. 65-71, 1969.

ROBERT, R., Teoria fenomenológica do processo de relaxação dielétrica, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 26, n. 3, p. 237-240, 2004.

SAGER, O. e TISI, F., **On Eigmodes and Forced Resonance-Modes of Dielectric Spheres**, Proc. IEEE, Eigmodes and Forced Resonance-Modes of Dielectric Spheres, **Proc. IEEE**, p. 1968.

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

SAVIN, N. E.; WHITE, K. J., The Durbin-Watson test for serial correlation with extreme sample sizes or many regressors. **Econometrics**, v. 45, n. 8, p. 1989-1996, 1977.

SCHLICKE, H. M. Quasi degenerated modes in high- ϵ dielectric cavities. **J. Appl. Phys.**, v. 24, p. 187-191, 1953..

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.

SHACKELFORD, J. F. Introduction to Materials Science for Engineers, 4^o Ed., New Jersey, USA: Prentice Hall, 1996.

SLANKAMENAC, M.; IVETIC, T.; NIKOLIC, M.V.; IVETIC, N.; ZIVANOV, M.; PAVLOVIC, V.B., Impedance Response and Dielectric Relaxation in Liquid-Phase Sintered Zn₂SnO₄-SnO₂ Ceramics, **Journal of ELECTRONIC MATERIALS**, v. 39, n. 4, 2010.

SMYTH, Charles. **Dielectric Behaviour and Structure**. New York: Mcgraw-hill, 1955.

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.

SPRINGER, T. E.; ZAWODZINSKI, T. A.; WILSON, M. S.; GOTTESFELD, S., Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy, **J. Electrochem. Soc.** 143: p.587-99.

SREEDHA,K., PAVASKAR, N.R., **Mater. Lett.** v. 53, p. 452,2002.

SUN, D.C. , SENZ, S., HESSE, D., Crystallography, microstructure and morphology of $Mg_4Nb_2O_9/MgO$ and $Mg_4Ta_2O_9/MgO$ interfaces formed by topotaxial solid state reaction, **Journal of the European Ceramic Society** v. 26, p. 3181–3190,2006.

VITALIJ, K. P.; ZAVALIJ, P. Y., Fundamentals of Power Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2nd ed., **Springer Science + Business Media**, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA,2009.

WACHTEL, A., Self-Activated Luminescence of M^{2+} Niobates and Tantalates, **J. Electrochem. Soc.** v. 111, issue 5, p. 534-538, 1964.

WAGNER, K.W., **Ann. Phys.** v. 40, p. 818 1993.

WAKINO, K.; NISHIDAWA, T.; IAHIKAWAS, Y.; TAMURA, H.; R. **Ceram. Trans.** 89(2), p. 39 – 43, 1990.

YOU, Y.C., PARK, N., JUNG, K.H., PARK, H.L., KIM, K.C., MHO, S.I., KIM, T.W., **J. Mater. Sci. Lett.** v. 13, p. 1682, 1994.

YOKOI, A., OGAWA, H., KAN, A., OHSATO, H., HIGASHIDA, Y., **J. Eur. Ceram. Soc.** v.25, p. 2871, 2005

YOKOI, A.; OGAWA, H.; KAN, A.; OHSATO, H.; HIGASHIDA, Y., Use of LiF to achieve a low temperature cofired ceramics (LTCC) with low dielectric loss. **J. Ceram.**

Soc. Jpn 112S1633–S1636, 2004.

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

ZHAO,C.; ZHAO, C.; ZHAO, Z.; WERNER, M.; TAYLOR, S., CHALKER, P., **Dielectric relaxation of high-k oxides**, *Nanoscale Research Letters*, v. 8 p. 456, 2013.

APÊNDICE A - ARTIGOS RELACIONADOS À TESE, OUTRAS PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

1. **J.M.S. FILHO**,^{1,2,5} C.A. RODRIGUES JUNIOR,⁴ D.G. SOUSA,³R.G.M. OLIVEIRA,¹ M.M. COSTA,³ G.C. BARROSO,⁴ and A.S.B. SOMBRA², Impedance Spectroscopy Analysis of Mg₄Nb₂O₉ Ceramics with Different Additions of V₂O₅ for Microwave and Radio Frequency Applications, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 46, No.7, **2017** [doi: 10.1007/s11664-017-5324-0](https://doi.org/10.1007/s11664-017-5324-0) **2017**
 2. R.G.M. Oliveira, 1,2 D.B. Freitas,² M.C. Romeu,² M.A.S. Silva,²A. J. M. Sales,^{1,2} A.C. Ferreira,² **J.M.S. Filho**,^{1,2} and A.S.B. Sombra, Design and Simulation of Na₂Nb₄O₁₁ Dielectric Resonator Antenna Added with Bi₂O₃ for Microwave Application, 1,2 [DOI 10.1002/mop](https://doi.org/10.1002/mop) Microwave and Optical Technology Letters / Vol. 58, No. 5, May **2016**.
 3. D. G. Sousa G. D. Saraiva, **J. M. S. Filho**, J. M. Filho, A. S. B. Sombra, Dielectric and microwave properties study of TiFeNbO₆ ceramics added Bi₂O₃, J Mater Sci: Mater Electron **2014** 25:4450–4457 [doi: 10.1007/s10854-014-2187-5](https://doi.org/10.1007/s10854-014-2187-5).
 4. R.G.M. Oliveira^a, M.C. Romeu^a, M.M. Costa^{b,c}, P.M.O Silva^a, **J.M.S. Filho**^a, C.C.M. Junqueira^d, A.S.B. Sombra ^a Impedance spectroscopy study of Na₂Nb₄O₁₁ ceramic matrix by the addition of Bi₂O₃, Journal of Alloys and Compounds 584 **2014** 295–302, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.208>.
 5. M. C. Romeu, R. G. M. Oliveira, A. J. M. Sales, P. M. O. Silva, **J. M. S. Filho**, M. M. Costa A. S. B. Sombra. Impedance spectroscopy study of TiO₂ addition on the ceramic matrix Na₂Nb₄O₁₁, Mater Sci: Mater Electron **2013** 24:4993–4999 [doi 10.1007/s10854-013-1514-6](https://doi.org/10.1007/s10854-013-1514-6)
 6. C.A. Rodrigues Jr., **J.M.S. Filho**, P.M.O. Silva, M.A.S. Silva, C.C.M. Junqueira, A.S.B. Sombra, “High dielectric permittivity and low loss of SrBi₄Ti₄ with PbO and V₂O₅ additions for RF and microwave applications”, **2013** Journal of Material Sci: Mater Electrons. Online ISSN1573-482X, 0957-4522. [doi: 10.1007/s10854-013-1271-6](https://doi.org/10.1007/s10854-013-1271-6).
- 1- Sousa, D.G., **Silva Filho, J.M.**, 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, *57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-americano de Cerâmica* de 19 a 22 de Maio de 2013 Natal –RN -Brasil
 - 2- Rodrigues Junior, C.A, **Silva Filho, J.M.**, Sales, J.C., Silva, M.A.S., Sales, A.J.M., Nascimento, J.P.C., Sombra, A.S.B., Estudo das propriedades dielétricas do SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBTi) dopado com V₂O₅, *57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º*

Congresso Ibero-americano de Cerâmica de 19 a 22 de Maio de 2013 Natal –RN – Brasil.

- 3- M.C. Romeu, R.G.M. Oliveira, A.J.M. Sales, P.M.O. Silva, J.C. Sales, **Silva Filho, J.M.**, C.A.R. Junior, Sombra, A.S.B., Estudo Estrutural e dielétrico da matriz cerâmica $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ adicionado com TiO_2 , *57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-americano de Cerâmica* de 19 a 22 de Maio de 2013 Natal – RN –Brasil.
- 4- Rodrigues Junior, C.A, **Silva Filho, J.M.**, Freitas, D.B., Oliveira, R.G.M.; Sales, J.C., Silva; J.P.C., Sombra, A.S.B., Estudo das propriedades dielétricas do $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) dopado com PbO, *56º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-americano de Cerâmica* de 03 a 06 de Maio de 2012 Curitiba –PN –Brasil
- 5- Sales, J.C.; Sales, A.J.M.; Almeida, J.s.; **Silva Filho, J.M.**; Sombra, A.S.B.; Sancho, E.O.; Os fornos na indústria cerâmica no Ceará *56º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-americano de Cerâmica* de 03 a 06 de Maio de 2012 Curitiba –PN –Brasil.
- 6- Sancho, E.O; Freitas, D.B.; Sales, A.J.M; Sales, J.C.; **Silva Filho, J.M.**; Sombra, A.S.B. Propriedades estruturais e elétricas da cerâmica $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ fabricada por moagem de alta energia, *56º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-americano de Cerâmica* de 03 a 06 de Maio de 2012 Curitiba –PN –Brasil.
- 7- Sales, J.C.; Sales, A.J.M.; Almeida, J.s.; **Silva Filho, J.M.**; Sancho, E.O.; Sombra, A.S.B. Os 45 anos da cerâmica santa Edwiges Ltda. *56º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-americano de Cerâmica* de 03 a 06 de Maio de 2012 Curitiba –PN –Brasil
- 8- **Silva Filho, J.M.**, Sales, J.C.; Oliveira, R.G.M; Freitas, D.B.; Rodrigues Jr., C.A.; Sancho, E.O.; Sombra, A.S.B. VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM 2012 – 31 de Julho a 03 de agosto de 2012 – São Luís – Maranhão – Brasil.
- 9- Oliveira, R.G.M; Romeu, M.C.; Sales, J.C.; Sombra, A.S.B.; Silva, P.M.O.; **Filho, J.M.S.** Estruturas das Matrizes Cerâmicas $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ para Aplicações em Componentes de Rádio Freqüência e Microondas. *55º Congresso Brasileiro de Cerâmica* de 29 Maio a 01 Junho de Maio de 2012 Porto de Galinhas –PE –Brasil.
- 10- Rodrigues Junior., C.A.; **Silva Filho, J.M.**, Freitas; Sales, J.C., Silva; M.A.S.; Sombra, A.S.B. Caracterização e estudo de propriedades elétricas do $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) dopado com PbO, *53º Congresso Brasileiro de Cerâmica* de 07 a 06 de Junho de 2009, Guarujá –SP –Brasil.

APÊNDICE B – TRECHO DE CÓDIGO DE SIMULAÇÃO

```

//Trecho reduzido do programa de
simulação //para Havriliak-Negami
Sheets =
readxls('C:/J.M.S.Filho/Amostra/t1.xls
')
typeof(Sheets)
s1=Sheets(1)
typeof(s1)
s1(2,:)
typeof(s1(2,:))
alfa=0;
beta=1;
z_inf =24.75; //Infinita
z_s=4.71E+5; //Estático
f0 =8664.72;
tau =1/(2*%pi*f0);

sigma=0;//1.5e-7;
f=s1(:,1); //frequência experimental
zr=s1(:,10); // real experimental
zi=s1(:,11); //imaginária experimental
w=2*%pi*f;
nmax=1000;
for ii=1:nmax
curva1_fit = -sqrt(-
1).*sigma./(w.*8.854e-12) + z_inf +
((z_s-z_inf)./(1 + (sqrt(-
1).*w.*tau).^ (1-alfa)).^beta);
alfa=alfa+0.00095;
alfa
end

```

Dedico este trabalho a todos os membros de minha família, ao meu orientador, Antônio S. B. Sombra e aos amigos que direta ou indiretamente tornaram possível a conclusão do presente projeto.