



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

JOSÉ EDUARDO VASCONCELOS DE MORAIS

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DA MATRIZ $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$
ADICIONADO COM TiO_2 PARA APLICAÇÕES EM RESSOADORES
DIELÉTRICOS DE ALTA FREQUÊNCIA

FORTALEZA

2018

JOSÉ EDUARDO VASCONCELOS DE MORAIS

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DA MATRIZ $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ ADICIONADO
COM TiO_2 PARA APLICAÇÕES EM RESSOADORES DIELÉTRICOS DE ALTA
FREQUÊNCIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2018

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)

M825e Morais, José Eduardo Vasconcelos.
Estudo numérico e experimental da matriz $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_2$ adicionada com TiO_2 para aplicações com ressoadores dielétricos de alta frequência / José Eduardo Vasconcelos Morais. – 2018.
155 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. propriedades dielétricas. 2. micro-ondas. 3. radiofrequência. 4. estabilidade térmica. 5. DR. I.
Título.

CDD 621.38

JOSÉ EDUARDO VASCONCELOS DE MORAIS

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DA MATRIZ $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ ADICIONADO
COM TiO_2 PARA APLICAÇÕES EM RESSOADORES DIELÉTRICOS DE ALTA
FREQUÊNCIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Aprovada em: 03 / 04 / 2018 .

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo
Universidade Estadual Paulista (UNESP)

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

Prof. Dr. José Wally Mendonça Menezes
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho a Deus, a meus queridos pais e a minha amada família e a todos os amigos que acreditaram nos meus esforços

.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado a benção de realizar o sonho de fazer um doutorado, bem como nesta caminhada me deu saúde e forças para chegar ao fim.

Ao Professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra sombra pela oportunidade de realizar o mestrado e o doutorado e por sua maneira de conduzir e acreditar em seus orientandos.

A minha amada esposa e amiga que acreditou neste sonho e me deu suporte apoiando e incentivando nos momentos mais difíceis durante a realização deste curso.

Ao Professor Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho pela oportunidade e ajuda no início desta caminhada.

Ao Professor Dr. André Lima Férrer de Almeida, coordenador da Pós-Graduação, pelas condições proporcionadas para a realização deste curso e pelas excelentes aulas ministradas.

Ao Dr Marcelo Antônio Santos silva pela amizade, companheirismo e conselhos dados para a realização dos trabalhos e pela grande amizade que desenvolvemos durante o curso.

Ao Dr. Júlio César pela colaboração na realização das medidas do MEV e EDX.

Ao Dr. Mauro Miguel Costa pelas contribuições nos trabalho e pelo esclarecimentos na Espectroscopia de Impedância.

Ao Professor Daniel Xavier pela parceria nos trabalhos realizados.

Ao amigo Daniel Barros que me falou e incentivou a fazer este curso apresentando o professor Sérgio.

Ao amigo Ronaldo Glauber Maia pela companheirismo, amizade, trabalhos desenvolvidos e pela inspiração de esforço, crescimento pessoal e profissional.

Aos meus amigos Kildare, Marluci Uehara e José Edmar que me ajudaram muito no início desta caminhada.

A minha mãe Maria Eliane e a meu pai José de morais por acreditar sempre em mim e me dando suporte de amor, carinho e educação que foram necessários para a realização deste trabalho e aos meus irmão Edinaldo, Edinaldo e Branca.

Aos amigos de curso e do LOCEM: Juscelino chaves, Armando Castro, João Paulo, Felipe Felix, Felipe Araripe, Marcelo Façanha, Raquel, Valéria, Jorge, Samir, Renato, Clodomir, Jefferson Sales, Djalma, Múcio, Mairtom Paulo Maria, Tatiana, Samantha, Manuel,

Miranda, José Almeida, Guilherme, Cauby, Samuel, Vitor Martins, Dário, Graciliano Batista, Sebastião.

Aos demais funcionários e colegas do Departamento de física e do Departamento de engenharia de Teleinformática da UFC.

A coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior(CAPES) pelo apoio financeiro concedido através de bolsa de estudo durante o doutorado.

“Não importa nada se as respostas sejam formuladas de maneira certas. O essencial é se as perguntas estão corretas.”

RESUMO

A busca por novos materiais com propriedades elétricas úteis em áreas da engenharia de telecomunicações que utilizam a região de micro-ondas e radiofrequência tem se intensificado nos últimos anos. Óxidos metálicos pertencentes a família da dupla perovskita como $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) e o óxido de titânio apresentam características dielétrica interessantes (baixa perda e alta permissividade dielétrica) e são muito aplicados em dispositivos eletroeletrônicos devido suas características dielétricas. Entretanto as variações das propriedades dielétricas destes dois óxidos sobre efeito de temperatura mostram características Para a formação do compósito SCNO- TiO_2 foram usados SCNO sintetizado via reação de estado sólido. Foram usadas variadas concentrações de TiO_2 na formulação do compósito variando de 0 a 80%wt de TiO_2 . Os resultados de difração de raios-x mostrou que as fases presentes após o processo de sinterização foram fases cristalinas de SCNO, SrTiO_3 e CoNbO_4 . A densidades relativas obtidas por Picnometria e a densificação obtidas pela microscopia eletrônica de varredura mostraram um aumento até a concentração de 20 wt.% de TiO_2 . As propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas foram investigadas pela técnica de Hakki-Coleman, que mostrou um aumento da permissividade dielétrica (22-67) devido ao aumento da densificação e da formação do SrTiO_3 . Para a perda dielétrica uma diminuição foi observada até 20wt% de TiO_2 influenciada pela densificação do compósito. A estabilidade térmica desses compósitos em micro-ondas mostraram que o TiO_2 inserido melhorou bastante a estabilidade térmico dos compósitos, pois foi observado uma inversão de sinal do τ_f . A análise das propriedades dielétricas e elétricas dos compósitos por espectroscopia de impedância na faixa de frequência analisada de 1Hz-10MHz e a numa faixa de temperatura de 30°-450°C, mostrou que o todas amostra mostraram que possuem um processo de transferência de carga termo-ativo e que através da relação de Arrhenius os compósitos estudados apresentaram um aumento considerável da energia de ativação com o aumento da concentração de TiO_2 adicionado. As respostas elétricas obtidas foram ajustadas utilizando um modelo do circuito equivalente R-CPE, mostrando o mesmo perfil em todas as amostras. Os ressoadores dielétricos formados a partir dos compósitos foram testados como antenas ressoadoras dielétricas (DRA) e a performance desse material como antena mostrou um coeficiente de reflexão abaixo de -10dB, ganho acima de 4,03dBi e eficiência acima de 60%.

Palavras-chave: SCNO, propriedades dielétricas, micro-ondas, radiofrequência, estabilidade térmica, DR

ABSTRACT

The search for new materials with useful electrical properties in areas of telecommunications engineering that use the microwave and radiofrequency region has intensified in recent years. Metal oxides belonging to the double perovskite family such as $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) and titanium oxide have interesting dielectric characteristics (low loss and high dielectric permittivity) and are widely applied in electro-electronic devices due to their dielectric characteristics. However, the dielectric properties variations of these two oxides on temperature effect show opposite variations. For the formation of the SCNO- TiO_2 composite, the SCNO was synthesized via solid state reaction. Various concentrations of TiO_2 in the composite formulation ranging from 0 to 80 wt% of TiO_2 were used. The results of X-ray diffraction showed that the phases present after the sintering process were crystalline phases of SCNO, SrTiO_3 and CoNbO_4 . The relative densities obtained by Picnometry and the densification obtained by scanning electron microscopy showed an increase up to the concentration of 20 wt% TiO_2 . The dielectric properties in the microwave range were investigated by the Hakki-Coleman technique, which showed an increase in dielectric permittivity (22-67) due to increased densification and formation of SrTiO_3 . For the dielectric loss a decrease was observed up to 20wt% of TiO_2 influenced by the densification of the composite. The thermal stability of these composites showed that the TiO_2 inserted greatly improved the thermal stability of the composites, since a signal inversion of τf was observed. The analysis of the dielectric and electrical properties of the composites by impedance spectroscopy in the frequency range analyzed at 1Hz-10MHz and at a temperature range of 30°-450°C showed that the all samples showed that they have a heat transfer active transfer process and that through the Arrhenius relationship the studied composites showed a considerable increase of the activation energy with the increase of the added TiO_2 concentration. The electrical responses obtained were adjusted using an R-CPE equivalent circuit model, showing the same profile in all samples. The dielectric resonators formed from the composites were tested as dielectric resonance antennas (DRA) and the performance of this material as antenna showed a reflection coefficient below -10dB, gain above 4.03dBi and efficiency above 60%.

Keywords: SCNO, dielectric properties, microwave, radiofrequency, thermal stability, DRA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Estrutura de uma célula unitária da perovskita CaTiO_3	23
Figura 2.1	Estrutura do Titanato de cálcio.....	30
Figura 3.1	Modelo para a medida de Difração de Raio-X (DRX).....	36
Figura 3.2	Capacitor de placas paralelas.....	42
Figura 3.3	Relação entre a corrente e a tensão representado por fasores.....	45
Figura 3.4	Capacitor apresentando condutância G e capacitância C.....	45
Figura 3.5	Circuito Resistor-Capacitor.....	46
Figura 3.6	a) Relação da admitância com a b) impedância no plano complexo, circuito em paralelo.....	47
Figura 3.7	a) Relação da admitância com a Z b) impedância no plano complexo, circuito em série.....	48
Figura 3.8	Parte real contra a parte imaginária da capacitância complexa.....	49
Figura 3.9	Permissividade Real e Imaginária.....	50
Figura 3.10	Permissividade Real contra a Permissividade Imaginária.....	51
Figura 3.11	a) Curva de permissividade real b) Curva de permissividade imaginária c) Curva de permissividade imaginária contra permissividade real.....	52
Figura 3.12	a) Curva da permissividade real b) Curva da permissividade imaginária c) Curva da permissividade real contra a imaginária.....	53
Figura 3.13	a) Permissividade real b) Permissividade imaginária c) ϵ'' x ϵ'	54
Figura 3.14	Esquema para medida do Hakki-Coleman.....	56
Figura 3.15	Linha de transmissão representada pelo circuito equivalente em thevenin.....	60
Figura 3.16	Circuito quivalente de Thevenin.....	61
Figura 3.17	Circuito equivalente Thevenin.....	63
Figura 3.18	Circuito Equivalente Norton.....	63

Figura 3.19	Modelo de uma DRA cilíndrica.....	65
Figura 3.20	Impedância contra frequência para várias razões a/d e permissividade 8,9 a)a/d=0,3 b)a/d=0,5 c)a/d=1,67 d)a/d=0,15.....	67
Figura 3.21	Diagrama de radiação para várias razões a/d e permissividade 8,9 a)a/d=0,3 b)a/d=0,5 c)a/d=1,67 d)a/d=0,15.....	68
Figura 4.1	Fluxograma para a realização do Procedimento Experimental.....	70
Figura 4.2	Esquema do Microscópio eletrônico de Varredura.....	74
Figura 4.3	Picnômetro.....	77
Figura 5.1	Padrão da difração de raio x para a amostra SCNO.....	81
Figura 5.2	Difração de raio-x dos compósitos SCNO05, SCNO10, SCNO20 e SCNO40.....	83
Figura 5.3	Difração de raio-x dos compósitos SCNO60 e SCNO80.....	83
Figura 5.4	Micrografia do SCNO00.....	84
Figura 5.5	Micrografia do SCNO05.....	85
Figura 5.6	Micrografia do SCNO10.....	85
Figura 5.7	Micrografia do SCNO20.....	86
Figura 5.8	Micrografia do SCNO40.....	86
Figura 5.9	Micrografia do SCNO60.....	87
Figura 5.10	Micrografia do SCNO80.....	87
Figura 5.11	Valores das densidades absolutas e relativas para todos os compósitos....	89
Figura 5.12	Varição da composição do CoNbO_4 e densidade relativas do CoNbO_4 e densidade relativas das concentrações de TiO_2	90
Figura 5.13	Permissividade em função da variação de temperatura e frequência.....	93
Figura 5.14	Perda dielétrica em função da frequência e temperatura para a amostra SCNO00.....;	92
Figura 5.15	Permissividade em função da temperatura e frequência para as amostras a)SCNO05 b)SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCNO80..	93

Figura 5.16	Tangente de perda dielétrica para as amostras a)SCNO05 b)SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCN80.....	94
Figura 5.17	Impedância real com variação de temperatura e frequência.....	95
Figura 5.18	Impedância real com variação de temperatura e frequência para as amostras a)SCNO05 b)SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCNO80.....	96
Figura 5.19	Impedância imaginária como função da frequência e temperatura.....	97
Figura 5.20	Impedância imaginária como função da frequência e temperatura para as amostras a)SCNO05 b)SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCNO80.....	98
Figura 5.21	Módulo imaginário como função da temperatura e frequência.....	99
Figura 5.22	Módulo imaginário como função da temperatura e frequência a)SCNO05 b)SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCNO80..	100
Figura 5.23	Condutividade como função da temperatura e frequência para a amostra SCNO00.....	101
Figura 5.24	Condutividade como função da temperatura e frequência para as amostras a) SCNO05 b)SCNO10 c) SCNO20 d)SCNO40 e)SCNO60 f)SCNO80.....	102
Figura 5.25	Energia de ativação da amostra SCNO00.....	104
Figura 5.26	Energia de ativação das amostras a) SCNO05 b) SCNO10 c) SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f) SCNO80.....	105
Figura 5.27	Diagrama de Nyquist para a amostra SCNO00.....	108
Figura 5.28	Diagrama de Nyquist para as amostras SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.....	111
Figura 5.29	Gráfico de $Z' \times Z''/f$ para a amostra SCNO00.....	113
Figura 5.30	Gráfico de $Z' \times Z''/f$ para as amostras SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.....	113
Figura 5.31	Fitting para amostra SCNO00 em temperatura ambiente.....	114

Figura 5.32	Fitting para amostra SCNO40 na temperatura de 160°C.....	114
Figura 5.33	Coeficiente de temperatura da frequência ressonante em função da adição de TiO ₂	116
Figura 5.34	Esquema para medida de antena ressoadora dielétrica.....	118
Figura 5.35	Coeficiente de reflexão medido para o SCNO00.....	119
Figura 5.36	Coeficiente de reflexão medido para os compósitos SCNO-TiO ₂	120
Figura 5.37	Carta de Smith para a amostra SCNO00.....	122
Figura 5.38	Carta de Smith dos dados experimental e simulados dos compósitos SCNO-TiO ₂	122
Figura 5.39	Impedância experimental e simulada das amostras SCNO00 e SCNO05.	124
Figura 5.40	Impedância experimental e simulada das amostras SCNO10 e SCNO20.	125
Figura 5.41	Impedância experimental e simulada das amostras SCNO40 e SCNO60..	125
Figura 5.42	Impedância experimental e simulada da amostra SCNO80.....	126
Figura 5.43	Impedância real simulada e experimental das amostras SCNO-TiO ₂	126
Figura 5.44	Diagrama de radiação SCNO00.....	128
Figura 5.45	Diagrama de radiação dos compósitos SCNO-TiO ₂	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Comparação entre frequências calculadas e medidas.....	67
Tabela 5.1	Dimensão geométrica das amostras maiores e massa.....	79
Tabela 5.2	Pastilhas cerâmicas fabricadas.....	80
Tabela 5.3	Densidades experimental, teórica e relativa.....	88
Tabela 5.4	Valores da permissividade e tangente de perda dielétricas a 100Hz, 10kHz e 100kHz.....	91
Tabela 5.5	Energia de ativação calculada pela condutividade DC em 1Hz e pelo máximo do pico da impedância imaginária para as amostras SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.....	104
Tabela 5.6	Valores de TCC dos compósitos SCNO-TiO ₂	106
Tabela 5.7	Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do SCNO00.....	109
Tabela 5.8	Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente para a amostra SCNO05.....	109
Tabela 5.9	Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente dos compósitos SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.....	112
Tabela 5.10	Valores de τ_f para as amostras SCNO-TiO ₂	115
Tabela 5.11	Propriedade dielétrico do SCNO e compósitos.....	117
Tabela 5.12	Erros dos resultados simulados e experimentais.....	121
Tabela 5.13	Parâmetros obtidos pela carta de Smith experimental.....	123
Tabela 5.14	Frequência ressonante, ganho realizado e eficiência de radiação.....	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada
ASIC	Application specific integrated circuit
BCNO	Niobato de bário e cobalto
BW	Largura de banda
CNO	Niobato de cobalto
CPE	Elemento constante de fase
CTO	Titanato de cálcio
DC	Corrente contínua
DR	Dielectric Resonator – Ressonador dielétrico
DRA	Dielectric Resonator Antenna – Antena Ressonadora Dielétrica
Ea	Energia de ativação
EIS	Spectrum Analyser
FNBW	Largura de feixe de primeiro nulo
GHz	Giga Hertrz
HFSS	Simulador de estruturas de altas frequências
HPBW	Largura de feixe de meia potência
ICSD	Inorganis Cristal Structure database
IEEE	Instituto de engenharia eletricistas e eletrônicos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHz	Mega Hertz
MIEC	Materiais condutores misto
MTO	Titanato de magnésio
ppm	Parte por milhão
RC	Resistor capacitor
R _{Exp}	Resíduo esperado
RF	Radiofrequência
R _{WP}	Erro residual ponderado
S	Goodness of fit
SCNO	Niobato dd estrôncio e cobalto
SFS	Silva – Fernandes – Sombra
SOFC	Células de combustível sólido

STEM	Microscopia de transmissão e varredura
STO	Titanato de estrôncio
TCC	Coeficiente de variação da capacitância com a temperatura
TE	Transversal elétrico
TEM	Microscopia de transmissão
Tg	Tangente
TM	Transversal magnético
dBi	Decibel isotrópico

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Ângulo de perda
τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência ressonante
ϵ_o	Permissividade no ar
ϵ'	Permissividade real
ϵ''	Permissividade imaginária
ϵ_s	Permissividade estática
ϵ_∞	Permissividade no infinito
ϵ_r	Permissividade relativa
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
Q	Fator de qualidade
Å	Angstrom
K	Kelvin
λ	Comprimento de onda
n	Número de comprimento de onda
d	Espaçamento entre planos cristalinos
θ	Ângulo de Bragg
2θ	Ângulo de difração
hkl	Espaçamento entre os planos
β	Largura total a meia altura
β_{ins}	Largura instrumental
β_{exp}	Largura experimental
U	Parâmetros de rede
W	Parâmetro de rede
V	Parâmetro de rede
nm	Nanômetro
kV	Quilo volt
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
A	Área do capacitor
C	Capacitor

G	Condutância
Y	Admitância
ω	Frequência angular
R	Resistor
σ	Condutividade
μ	Permeabilidade
α_L	Coefficiente de expansão térmica do material
τ_ϵ	Coefficiente de temperatura da oermissividade
X_A	Reatância
R_L	Resistância de carga
R_r	Resistância de radiação
Z_A	Impedância de entrada
Z_g	Impedância do gerador
V	Tensão
W	Vetor de poynting
E	Campo elétrico
H	Campo magnético
P	Potência total
P_{rad}	Potência média radiada radiação
P_{AV}	Potência média
D	Diretividade
e_o	Eficiência total de radiação
Γ	Coefficiente de reflexão
G	Ganho
T	Temperatura
a	Raio
H	Altura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	Motivação do Trabalho	26
1.2	Justificativas e objetivos	27
1.3	Objetivos Específicos	27
1.4	Estrutura do Trabalho (Tese)	28
2	COMPÓSITOS CERÂMICOS	29
2.1	CaTiO₃	29
2.2	MgTiO₃ (MTO)	30
2.3	TiO₂	31
2.4	Sr₂CoNbO₆	32
3	ESTUDO DA LITERATURA	35
3.1	Raios-X	35
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.3	Picnometria	39
3.4	Espectroscopia de impedância e modelos de relaxação	42
3.5	Caracterização dielétrica em Micro-ondas	54
3.6	Coefficiente de Temperatura da frequência ressonante (τ_f)	59
3.7	Antenas	60
3.8	Análise de uma DRA	64
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	69
4.1	Preparação das amostras	69
4.2	Difratometria de raio-X	72
4.3	Microscopia eletrônica de varredura	73
4.4	Espectroscopia dielétrica na região de radiofrequência	74
4.5	Espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas	75
4.6	Picnometria (Método de Arquimedes)	76
5	RESULTADOS	78
5.1	Amostras produzidas	78
5.2	Difração de raios-X	80
5.3	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	84
5.4	Picnometria (Método de Arquimedes)	88

5.5	Espectroscopia de impedância em radiofrequência.....	90
5.6	Coefficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f).....	115
5.7	Hakki-Coleman.....	117
5.8	Simulação de antenas.....	118
6	CONCLUSÕES.....	130
7	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	133
	PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO E DE OUTROS DECORRENTES AO PERÍODO DO CURSO.....	134
	Artigos completos publicados em periódicos indexados.....	134
	Artigos submetidos em periódicos indexados	134
	Patentes depositadas no INPE.....	135
	Trabalhos apresentados em congressos e encontros.....	136
	REFERÊNCIAS.....	140
	ANEXOS.....	152

1.INTRODUÇÃO

A pesquisa de novos materiais com propriedades elétricas que podem ser útil para algum campo da engenharia tem crescido nos últimos anos consideravelmente. O avanço de sistemas de comunicações móveis e de comunicações por satélites utilizando micro-ondas como portador tem gerado uma grande demanda para ressoadores dielétricos (DR)(LUK; LEUNG, 2003), assim como no campo de desenvolvimento de materiais eletrônicos de alto desempenho, circuitos de alta frequência e baixo custo de fabricação são utilizadas várias famílias de materiais cerâmicos (DE MORAIS et al., 2017). O alto interesse de materiais cerâmicos no campo das telecomunicações é devido as suas propriedades na faixa de micro-ondas e ondas milimétricas. Cerâmicas apresentam permissividades dielétricas mais elevadas e baixa perda se compararmos aos materiais metálicos. Desta maneira, vários dispositivos podem ser miniaturizados usando DR com estas propriedades dielétricas (KAJFEZ; GUILLON, 1998; LUK; LEUNG, 2003)

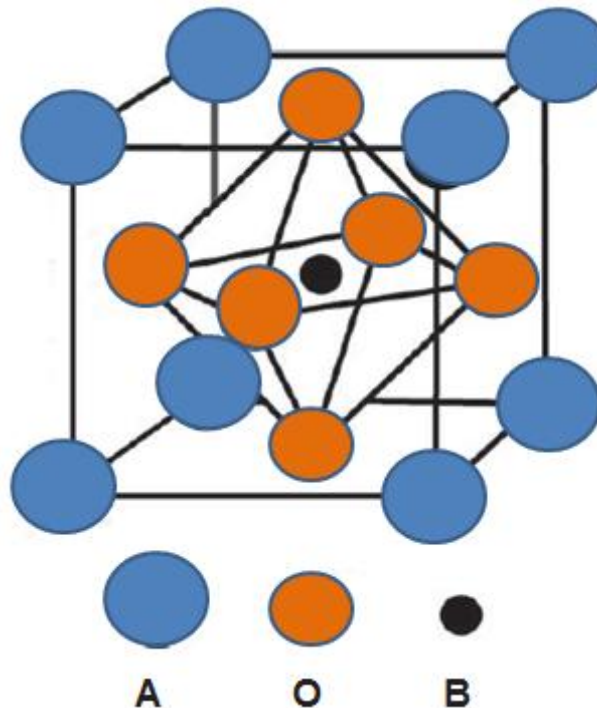
Mais recentemente o estudo de cerâmica foi dividido em duas partes. Cerâmica tradicional e cerâmica avançada. O uso do termo avançado indica entre outras coisas o estudo de técnicas de caracterização e engenharia de fabricação. As cerâmicas tradicionais são desenvolvidas desde as primeiras civilizações, pois são produto da argila e refratários a base de argila. Também neste grupo estão inseridos cimentos, concretos e vidros. Cerâmicas tradicionais representam uma grande parte da indústria cerâmica (DE JONGHE; RAHAMAN, 2003)

Cerâmicas avançadas foram desenvolvidas e estudadas com mais detalhes nos últimos cinquenta anos. O estudo de cerâmicas avançadas inclui o estudo de cerâmicas elétricas, aplicações magnéticas, eletrônicas e ópticas (CALLISTER, 2012). Com exceção do carbono, cerâmicas são não metálicas e compostos inorgânicos. Exemplo são os silicatos tais como caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ e mulita $Al_6Si_2O_{13}$, óxido simples tais como Al_2O_3 e zircônia (ZrO_2) e óxidos compostos tais como o titanato de bário $BaTiO_3$ e estrôncio $SrTiO_3$ e o material supercondutor $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($0 < \delta < 1$). Carboneto de boro B_4C . Nitretos tais como nitretos de silício Si_3N_4 e nitreto de boro BN. Boretos tais como diboretos de titânio TiB_2 e ainda Silicídeos tais como disilício de molibdênio ($MoSi_2$). Haletos tais como fluoreto de lítio (LiF)(MOULSON; HERBERT, 2003; CALLISTER, 2012; OHRING, 2013).

Estes materiais cerâmicos, assim como óxidos metálicos podem ser classificados de acordo com sua estrutura ou características químicas, tais como espinel e perovskita. A

fórmula estrutural da perovskita é composta ABX_3 ($X = O, F$), onde A é um grande cátion fechado em camadas com íons oxigênio e B é um pequeno metal íon situado em coordenadas octaédricas (SEBASTIAN, 2008). Deste modo ABF_3 são materiais que apresentam alto fator de perda dielétrica, assim nosso estudo se restringe as perovskitas da forma ABO_3 , que é do tipo estudada neste trabalho. Na literatura a estrutura perovskita é uma das mais estudadas. O mineralogista e químico alemão Gustav Rose descobriu o $CaTiO_3$ em 1839 e foi nomeada estrutura perovskita em homenagem ao mineralogista russo Alexeievitch Perovsk. A célula unitária do $CaTiO_3$ pode ser representada por íons Ca (A) localizada nos cantos de um cubo com íons Ti (B) no centro do corpo e íons oxigênio no centro das faces representada pela Figura 1.1.(SEBASTIAN, 2008).

Figura 1.1: Estrutura de uma célula unitária da perovskita $CaTiO_3$.



Fonte: Próprio autor

Muitos materiais perovskitas tem simetria diferente da cúbica em temperatura ambiente, mas em altas temperaturas apresentam simetria cúbica e em alguns casos tetragonal. Em temperatura baixa (baixa simetria) é chamada hettotype e em alta temperatura a estrutura cúbica é chamada aristotype. Além da estrutura ABO_3 para se definir um óxido como estrutura perovskita, esta deve satisfazer a relação entre raios iônicos prevista na Equação 1.1, chamada de fator tolerância de Goldsmith (t) (ANDERSON et al., 1993; SEBASTIAN, 2008; BASHIR; SHAHEEN, 2011).

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2(R_B + R_O)}} \quad (1.1)$$

a estrutura perovskita pode assumir íons de uma variedade de cargas mono, di, tri, tetra, pentavalentes. Devido a esta característica e por haver uma grande quantidade de íons do tipo A^{2+} e do tipo B^{4+} em combinações com íons mono, divalente, trivalente, tetravalente e pentavalentes, pode-se modificar a Equação 1 para se prever a simetria de perovskitas do tipo complexas ou mistas, como é vista na Equação 1.2 (ANDERSON et al., 1993).

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2 \left[\frac{R'_B + R''_B}{2} + R_O \right]}} \quad (1.2)$$

onde R_A , R_B e R_O são os raios iônicos dos íons constituintes e t é conhecido como fator de tolerância de Goldsmith. Quando o valor de t está próximo de 1 a fase perovskita está confirmada e a simetria é cúbica, como é o caso do $SrTiO_3$, onde $t = 1$ e sua simetria é cúbica, mas se o valor de t está distante de 1 a fase perovskita não está confirmada, como é o caso do $SrZrO_3$, que é ortorrômbico e $t = 0.94$ (CHOUDHURY et al., 2011; HUERTA-FLORES et al., 2015).

Para uma estrutura perovskita cúbica ideal o espaço de grupo apresentado é o $pm\bar{3}m$. A estabilidade de uma perovskita é principalmente derivada da energia eletrostática pelos arranjos dos íons cátions B, que se localizam nos cantos compartilhando octaedros. A estrutura perovskita é viável em muitas composições da fórmula ideal ABO_3 . Estas variações podem ser alcançadas por substituições isomórficas nas posições em A ou B e deficiências de cátions ou ânions. Estas variações podem ser representadas por $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$. Uma vacância de cátion como em $A_x\Box_{1-x}BO_3$, sistemas deficientes de oxigênio e ordenamento de cátions como em $A(B'B'')O_3$ (BLASSE, 1965b; PATIL et al., 2016). Uma mudança na composição são acompanhadas de uma mudança estrutural que apresentam profundos efeitos nas propriedades elétricas e magnéticas dos materiais. Cerâmicas perovskitas não-ferro elétricas com alta permissividade, baixo τ_f e baixa perda representam uma das mais importantes famílias de materiais para aplicações de comunicações sem fios. Uma interessante característica das perovskitas é que elas podem acomodar mais que um elemento nas posições A ou B e essas composições podem ser representadas por $A(B'_xB''_y)O_3$ e denominadas como perovskitas complexas, onde B' e B'' são elementos em diferentes estados de oxidação (GALASSO; DARBY, 1962). Os tipos de compostos de perovskitas complexas podem ser dividido em: $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$, $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$, $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$, $A(B'_xB''_y)O_{3-\delta}$, cuja

fase é deficiente de oxigênio, $A_nB_{n-1}O_{3n}$, perovskita do tipo hexagonal (SEBASTIAN, 2008).

Muitas perovskitas apresentam interessantes propriedades tais como ferroeletricidade, magnetoresistência, supercondutividade, células de combustível etc (BASHIR; SHAHEEN, 2011). Sr_2CoNbO_6 (SCNO) é uma estrutura classificada como dupla perovskita, que é aplicado em células de combustível óxido, possui propriedades magnéticas em baixa temperatura e apresenta propriedades dielétricas interessantes em radiofrequência (JONKER; VAN SANTEN, 1953; TANG et al., 2016). Ao mesmo tempo estes materiais mostram uma gama de estrutura de cristais e sistemas de inclinação. Os parâmetros que governam e determinam a estrutura e propriedades físicas das perovskitas duplas são a carga, tamanho e configuração eletrônica dos cátions B'B'', assim como o tamanho da razão A/B. Geralmente acredita-se que o ordenamento de estado é estabelecido primeiramente devido as diferença de cargas entre os cátions nas posições B, assim como a diferença entre os raios iônicos (I-WEI; PING; YING, 1996).

Na comunidade científica há um crescente interesse no estudo de cobalto e nióbio baseado em perovskitas para aplicações em células de combustível óxido e o uso como membranas cerâmicas para altas temperaturas (BLASSE, 1965a; WANG; LIN; TANG, 2004; LOPES et al., 2014). Estes materiais também são estudados devido as suas propriedades elétricas, dielétricas e magnéticas. Com respeito a estes materiais existem somente alguns trabalhos na literatura sobre a estrutura Sr_2CoNbO_6 . Os primeiros estudos deste composto foram realizados por Blasse, 1965 através da difração de raio-X convencional que reportou que este composto apresenta a simetria cúbica e espaço de grupo $pm\bar{3}m$, conclusões similares foram realizadas enquanto estudando $SrCo_{1-x}Nb_xO_{3-\delta}$ reportou que o padrão de raio-X de todos os compostos apresentam características cúbica, embora a difração de elétrons indicam que para $x \geq 0.15$ exibe uma simetria tetragonal (YOSHII, 2000; MOTOHASHI et al., 2005). Para $x \leq 0.10$ foram detectados na difração de elétrons fenômenos de ordenamento local. Mais recentemente Xia indexou o padrão da difração de raio-X de $Sr_2Fe_{1-x}Co_xNbO_6$ com uma célula unitária tetragonal na faixa de concentração para $0 \leq x \leq 0.9$ (XIA et al., 2008), que confirmou os trabalhos de Motohashi, 2005, embora nenhum detalhe da estrutura do modelo foram dados no estudo.

Óxido de titânio anatase é um outro óxido metálico (TiO_2) que é amplamente utilizado na indústria eletrônica como agente sinterizante, na indústria de tintas, cosméticos, construção civil e área médica. O óxido de titânio foi um dos primeiros óxidos a atrair a atenção para aplicações em radiofrequência e micro-ondas, isto somente sendo possível por causa da sua

alta permissividade relativa ($\epsilon' = 100$) e baixas perdas dielétricas ($\text{tg } \delta \sim 3 \cdot 10^{-4}$) (MOULSON; HERBERT, 2003; AZCONDO et al., 2015), mas o seu alto coeficiente da temperatura ressonante ($\tau_f = 450 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) o torna inadequado para aplicações em circuitos de micro-ondas, sendo que os valores desejáveis estão na faixa de $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \leq \tau_f \leq +10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ (SEBASTIAN, 2008). O óxido de titânio apresenta uma alta permissividade elétrica isotrópica, mas uma pobre estabilidade na frequência de ressonância que o impede de ser explorado comercialmente (CAMPOS et al., 2015).

Portanto tendo por base a literatura apresentada na exposição acima sobre a matriz cerâmica $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) constituída por reação em estado sólido dos óxidos SrCO_3 (Vetec, 97% de pureza), Nb_2O_5 (Aldrich, 99% pureza) e Co_2O_3 (Vetec, 97% pureza) e adicionado com óxido de titânio anatase nas proporções de 0, 5%, 10%, 20%, 40%, 60% e 80% em massa foi escolhido como projeto diretor desta tese a preparação e estudo das propriedades dielétricas da perovskita complexa $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$, assim como sua caracterização estrutural, morfológica e dielétrica na faixa de radiofrequência e de micro-ondas e seu comportamento como antena ressoadora dielétrica (DRA), bem como avaliar os efeitos das adições do TiO_2 na matriz cerâmica SCNO, principalmente quanto a melhoria das propriedades dielétricas quando aplicadas como DRA

1.1 Motivação do trabalho

A capacidade de se comunicar em movimento cresceu desde que Guglielmo Marconi demonstrou a capacidade do rádio de fornecer contato contínuo com navios navegando pelo canal inglês no ano de 1897 (SMULYAN et al., 2017), desde então novos métodos e serviços de comunicações sem fio tem sido adotado em todo mundo, assim como novos serviços de comunicação tem se espalhado por todo o mundo. Nos últimos anos o setor de comunicações cresceu em ordem de grandeza, alimentado por melhorias na fabricação de circuitos digitais de radiofrequência e micro-ondas, bem como pela integração de circuitos em grande escala e tecnologias de miniaturização que tornam os equipamentos ainda menores, mais baratos e mais confiáveis (MARKENDAHL et al., 2017). Também há a exigência de maior largura de banda para a telefonia celular, aumento na transmissão de pacotes de dados para fotos e vídeos de alta resolução, televisão operando na faixa de micro-ondas, sistemas de internet e intranet que buscam cada vez mais transmissão de dados de alta velocidade através de roteadores sem fio (RAPPAPORT, 2002; RAPPAPORT et al., 2013).

Tudo isso mostra uma busca por novos materiais para fabricação de dispositivos que operem na faixa de radiofrequência e micro-ondas que atendam as exigências de projeto para adequar as propriedades eletromagnéticas às exigências do projeto. Para isso projetar a antena ou circuito torna os custos bem menores, portanto a pesquisa na área de materiais se faz de grande importância, principalmente na região de micro-ondas.

1.2 Justificativas e objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar as propriedades elétricas, dielétricas da matriz cerâmico $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ adicionado com TiO_2 nas proporções de 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 60% e 80% em massa, buscando avaliar seu potencial para aplicações como dispositivos que operam na faixa de radiofrequência e micro-ondas, tais como capacitores ou antenas ressoadoras dielétricas (DRA).

O desempenho deste material especialmente na faixa de micro-ondas foi realizado com o intuito de elaborar um compósito termoestável, ou seja, o coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) na faixa de $-10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ a $+10\text{ppm}/^\circ\text{C}$. Uma vasta literatura destaca as vantagens e características de dispositivos que apresentam estas características, neste caso as aplicações são inúmeras como aplicações em área militar ou espacial, telecomunicações, células de combustível, supercondutividade etc.

1.3 Objetivos específicos:

- a) Produzir compósitos cerâmicos tomando a matriz cerâmica $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) adicionado com TiO_2 (anatase).
- b) Identificar a estrutura do material compósito e as fase que se apresentam através do raio x em conjunto com o refinamento Rietveld.
- c) Avaliar as superfícies das amostras através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- d) Fazer um estudo completo das amostras na região de radiofrequência e de micro – ondas e estudar características importantes do material como permissividade, tangente de perda, condutividade através do Hakki-Coleman, métodos Silva-Fernandes –

Sombra (SFS), Espectroscopia de impedância e simulações de antenas através do HFSS.

- e) Fazer um estudo da estabilidade térmica do material através do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f).
- f) Analisar o funcionamento dos compósitos como antena através do HFSS(@).
- g) Avaliar os resultados e apresentar perspectivas futuras do trabalho.

1.4 Estrutura do Trabalho (Tese)

Este trabalho está organizado em 10 capítulos. O primeiro capítulo faz uma apresentação do trabalho, traz a apresentação, motivação e mostra as justificativas e objetivas. O segundo capítulo faz um estudo analítico da literatura sobre materiais e compósitos cerâmicos. O terceiro capítulo traz uma revisão sobre o estudo da perovskita $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) e o óxido de titânio anatase (TiO_2) abordados na literatura.

No quarto capítulo discute-se a metodologia empregada para a obtenção dos dados da pesquisa. No quinto capítulo são discutido os resultados para os compósitos $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6\text{-TiO}_2$ nas proporções de 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 60% e 80% em massa produzidos, sendo denominados SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80. No sexto capítulo apresentamos as conclusões e no sétimo capítulo temos as perspectivas futuras a respeito do trabalho. Encerramos este trabalho apresentando os trabalhos produzidos decorrentes deste trabalho e trabalhos produzidos durante o curso, referências e anexos.

2. COMPÓSITOS CERÂMICOS

Compósitos são uma mistura de dois ou mais materiais provenientes das categorias de matérias tais como metais, polímeros e cerâmicas. O principal objetivo de um compósito é a combinação de propriedades que não são exibidas por um único material e também adquirir as melhores características de cada componente presente na mistura. Um grande número de tipos de compósitos são representados por diferentes combinações de metais, cerâmicas e polímeros. Alguns materiais conhecidos na natureza já são compósitos, como exemplo temos a madeira e o osso(JAMES; SHACKELFORD; ALEXANDER, 2001).

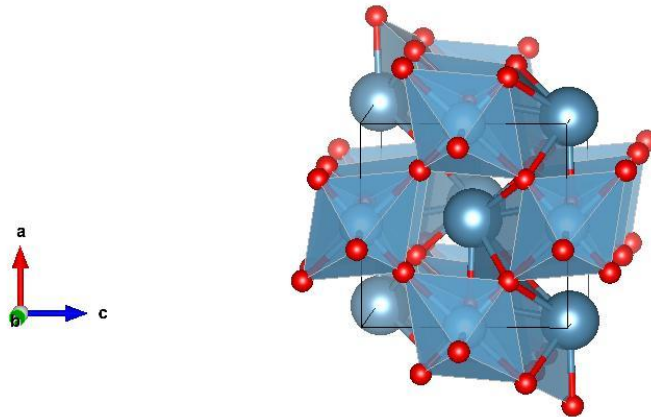
Mistura de materiais tem sido muito estudado desde a segunda metade do século vinte. Um compósito é considerado um material multifase que exhibe uma significativa proporção de propriedades de ambas as fases constituintes tais que uma melhor combinação de propriedades sempre se deseja alcançar. De acordo com este princípio de ação as melhores combinações de propriedades são formadas pela junção de dois ou mais materiais distintos. O trade-off das propriedades também são feitos para muitos compósitos(DUAN et al., 2016).

Compósitos tipos cerâmicos inclui uma união de ligações iônicas e covalentes para formar um material de alto grau de dureza, ponto de fusão, alta expansão térmica e resistência à corrosão. Como esses materiais podem ser frágeis a resistência a fratura também é uma propriedade mecânica importante. Compósitos cerâmicos avançados podem ser aplicados em muitas áreas tais como: automotiva, energia renovável, eletrônica, aeroespacial etc (CARTER; NORTON, 2007). Na seção 2.1 e 2.2 apresentamos dois compósitos importantes pela suas aplicações e importância histórica o CTO e MTO. Na seção 2.3 e 2.4 apresentamos o SCNO, alvo de estudo desta Tese e o TiO_2 material que foi adicionado ao SCNO.

2.1 CaTiO_3

O CTO é o primeiro compósito da família das perovskitas a ser estudada e apresenta propriedades importantes com muitas aplicações mostradas na literatura. O CaTiO_3 (CTO), composto inorgânico, é um mineral da família das perovskitas, que recebeu este nome em decorrência do mineralogista russo Lev Alekseevich Perovski por Gustave Rose, que posteriormente esse nome foi dado a família representado pela fórmula química ABX_3 . onde o Cálcio encontra-se na posição do átomo A exibindo carga +2 e o Titânio encontra-se na posição do átomo B exibindo carga +4(KINGERY, 1977; NAVROTSKY; WEIDNER, 1989; LANFREDI et al., 2017). A Figura 2.1 mostra a estrutura do CaTiO_3 .

Figura 2.1: Estrutura do titanato de cálcio



Fonte Próprio autor

Dependendo da temperatura de síntese ao qual esteja submetido o CTO sua simetria pode ser cúbica, trigonal ou ortorrômbica. Apresenta características importantes como permissividade acima de 90 quando sinterizado em temperatura de 1300°C e perda dielétrica da ordem de 10^{-4} na região de micro-ondas, e coeficiente de temperatura da frequência ressonante de 625 ppm/°C. CTO possui excelentes propriedades na região de radiofrequência e micro-ondas, que pode ser aplicado como ressonador dielétrico pela sua alta constante dielétrica (ϵ'), baixa perda dielétrica e pode ser combinado com um elemento cujo τ_f seja negativo para conferir estabilidade térmica por causa do alto valor de $\tau_f = +625$ ppm/°C, desse modo formando um composto termoestável. Na literatura o CTO é bastante explorado como material para fotocatalise, formando composto para estabilidade térmica, antena ressonadora dielétrica (DRA), caracterização do CTO como filme fino, capacitor (KONISHI, 1991; SEBASTIAN, 2008).

2.2 MgTiO₃ (MTO)

Um exemplo de um material composto muito estudado na literatura é o MTO, que é um mineral de óxido de titânio (TiO₂) e magnésio (MgO), pertence ao grupo ilmenita possuindo fraco magnetismo. Seu grupo espacial é trigonal formando cristais pretos tipicamente opacos. Foi descrito pela primeira vez em 1892 por causa dos carregadores de cascalhos da joalheria Ceylonese. Seu nome foi atribuído ao geólogo escocês Sir Archibald Geikie, por isso o titanato de magnésio é comumente chamado Geikielite. Suas propriedades dielétricas em micro-ondas são muito exploradas na literatura. Sua permissividade em 7 GHz

é 17, fator de qualidade é $Q = 22000$ e o coeficiente de temperatura da frequência ressonante é $-45\text{ppm}/^\circ\text{C}$. Este material apresenta inúmeras aplicações. A literatura mostra trabalhos do MTO como compósito buscando melhorar as propriedades elétricas e dielétricas e buscando a composição com outros materiais que apresentam valores do coeficiente de temperatura da frequência ressonante negativos para se trabalhar a estabilidade térmica do material. Encontram-se trabalhos que aplicam o MTO como anticorrosivo orgânico e varias aplicações com luminescência e antenas ressoadoras dielétricas (DRA).

Na literatura encontra-se o MTO-CTO formando compósito, que é um sistema bastante interessante e muito explorado, pois suas propriedades dielétricas na faixa de 7 GHz como permissividade através do método de Hakki-Coleman é 21, fator de qualidade 8000 e $\tau_f \sim \text{zero}$. A formação de um compósito utilizando esses materiais forma um novo material termoestável, que apresentam aplicações importantes em projetos que exigem dos circuitos em micro-ondas estabilidade térmica levando se em conta que o objetivo de um compósito é a melhora das propriedades dielétricas e estabilidade térmica do material (SEBASTIAN, 2008; WU; WANG; TENG, 2012; ULLAH et al., 2015).

2.3 TiO_2

O dióxido de titânio é muito utilizado com outros óxidos para formação de diversas fases, pois apresenta propriedades importantes e além disso é utilizado como agente sinterizante por suas propriedades elétricas e dielétricas. O TiO_2 aparece na natureza como anatase, rutilo e brookita. Após aquecimento de 800°C as fases metaestáveis da anatase e brookita se convertem na fase estável de rutila, cada uma de suas fase contém seis titânios coordenados. Sua simetria pode ser monoclinica, tetragonal e ortorrômbica (SEBASTIAN, 2008).

O dióxido de titânio em estado bruto é purificado através da conversão do tetracloreto de titânio (TiClO_4) comumente chamado tetracloreto de titânio, muito importante na produção do metal titânio e do pigmento dióxido de titânio. Neste processo o minério bruto é reduzido com carbono e oxidado com o cloro para dar tetracloreto de titânio. Este tetracloreto é destilado e ré-oxidado em uma chama de oxigênio puro ou plasma entre 1227°C - 1727°C , para obter dióxido de titânio puro ao mesmo tempo regenerando o cloro.

Devido ao seu brilho, alto índice de refração e a sua baixa deterioração ao longo do tempo é utilizado como corante industrial, dentifrício, alimentar e têxtil. O TiO_2 é utilizado em

cosméticos para a pele e protetores solares como um bloqueador físico, devido a seu alto índice de refração e sua grande capacidade de absorver a radiação ultravioleta (UV)(HAIDER et al., 2017).

O TiO_2 anatase convertido por síntese hidrotérmica para nanotubos inorgânicos de anatase delaminado e nanofitas de “titânio”, torna este elemento como suporte catalítico e fotocatalisador. Okay e Barash mediram a permissividade (ϵ') e o fator de qualidade (Q) de cristais simples de TiO_2 em temperatura ambiente e abaixo de 50 K na faixa de micro-ondas utilizando a técnica da linha de transmissão. Na década de 60 Cohen e seus colaboradores da Rantec Corporation realizaram uma grande revolução teórica e experimental dos ressoadores dielétricos, ou seja, mediram a permissividade do TiO_2 na fase rutilo e obtiveram um valor ~ 100 (AZCONDO et al., 2015).

O TiO_2 tem uma pobre estabilidade da frequência ressonante (τ_f) que impede sua exploração comercial e utilização como componentes em circuito que trabalham em altas frequências. Foi por esse motivo que os primeiros filtros propostos por Cohen em 1968 não puderam ser utilizados, pois o dióxido de titânio apresenta alto τ_f e não teria utilidade prática. Foi por esse motivo que nos primeiros anos da década de 70 Massa e colaboradores realizaram uma revolução na tecnologia de cerâmicas, desenvolvendo as primeiras cerâmicas termoestável e baixa perda misturando TiO_2 com óxidos que apresentavam coeficiente de temperatura da frequência ressonante negativo, criando assim os titanatos com alto grau de estabilidade térmico como o nanotitanato de bário ($\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$). A companhia Murato fabricou uma matriz cerâmica ZrTiO_4 e SnTiO_4 , cujos τ_f das composições variavam de $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ a $+10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ (CARTER; NORTON, 2007; SEBASTIAN, 2008)

Na literatura encontramos muitas aplicações do TiO_2 como agente sinterizante por causa das suas propriedades elétricas e dielétricas. A formação de composto com a alumina $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}-(\text{TiO}_2)_x$ e com niobato de estrôncio $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6-\text{TiO}_2$ levam a um aumento na densidade relativa, permissividade dielétrica e melhora a estabilidade térmica e propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas (CAMPOS et al., 2015; DE MORAIS et al., 2017).

2.4 $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$

O niobato de estrôncio e cobalto é uma estrutura química formada através do carbonato de estrôncio (SrCO_3) pré aquecido em 150°C , óxido de nióbio (Nb_2O_5) pré aquecido a 500°C e óxido de cobalto (Co_2O_3), que em proporções estequiométricas forma a fase $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) que na literatura dar-se com aquecimento de 1200°C e moagens

intermediárias. Outros trabalhos afirmam que a temperatura de formação da fase é de 1290°C. Trabalhos mostram que sua simetria é cúbica com espaço de grupo pm3m, mas também pode apresentar simetria tetragonal com espaço de grupo I4/m (YOSHII, 2000; XIA et al., 2008; BASHIR; SHAHEEN, 2011).

O SCNO é da família das perovskitas que se enquadra na fórmula $A_2B'B''O_6$, $AB''_{0.5}B'_{0.5}O_3$, sendo um perovskita complexa que tem atraído grande interesse da comunidade científica devido a descoberta do Sr_2FeMoO_6 , onde A é um elemento alcalino terroso Sr, Co e Ba etc. B' é um elemento com valência +2 ou +3 e B'' é um íon metal com valência +5 ou +6, tais como Nióbio (Nb), Tântalo (Ta), Molibdênio (Mo) e tungstênio (W). A carga média nos sítios B é +4 quando o composto é estequiométrico. O SCNO é uma estrutura perovskita bem definida e pode ser descrita com uma construção de cadeias octaédricas BO_6 rodando paralelamente ao eixo c com cátions localizados nos sítios A no interstício entre os octaedros. A célula unitária resultante pode ser vista como um alongamento dos três eixos observando a célula primitiva da estrutura. Se a carga de B' e B'' são diferentes os oxigênios são levemente deslocados para os cátions mais carregados nas estruturas ordenadas embora a estrutura seja preservada (SEBASTIAN, 2008).

Desde a descoberta da estrutura $BaTiO_3$ durante a segunda guerra mundial esta perovskita tem sido bastante estudada pelo interesse e importantes propriedades físicas tais como piezoelectricidade e ferroelectricidade ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$), comportamento óptico não linear ($KNbO_3$), supercondutividade ($Ba_{1-x}K_xBiO_3$ e $BaBi_{1-x}Pb_xO_3$), magnetoresistência colossal ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$) e condutividade iônica ($LaMnO_{3-\delta}$ e $BaCe_{1-x}Nd_xO_3$), $Ba_3ZnTa_2O_9$, que é usado em bases de telecomunicações móvel devido a suas propriedades dielétricas (BIERINGER et al., 2003; DREWS et al., 2010)

Percebe-se que a família de perovskitas a qual pertence o SCNO apresenta inúmeras aplicações. Na literatura o SCNO apresenta aplicações em materiais condutores mistos (MIEC's), ou seja exibem condutividade eletrônica e iônica, isto proporciona numerosas aplicações tecnológicas como eletrólise da água, eletrocatalítica, membrana de gás semipermeável eletrólitos e eletrodos para células de combustível sólido (SOFC) (XIA et al., 2008). Em aplicações práticas estes materiais requerem ter alta condutividade eletrônica e iônica e grande estabilidade sob duras condições. O SCNO está entre os mais promissores grupos de condutores mistos devido a sua alta condutividade iônica e eletrônica em elevadas temperaturas e em várias atmosferas. Um outro típico exemplo de perovskita que se enquadra nestas propriedades é o $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, cuja condutividade total está entre 200 – 500 $S \cdot cm^{-1}$.

As estruturas $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) e o $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ (BCNO) são perovskitas duplas, sendo que o BCNO apresenta uma fase monoclínica com espaço de grupo $p2_1/n$, enquanto o SCNO apresenta uma fase tetragonal com espaço de grupo $I4/m$ como outras perovskitas que apresentam cobalto ambas exibem alto valor de constante dielétrica em temperatura ambiente e em baixas frequências (BASHIR; SHAHEEN, 2011). Para Wang o SCNO é preparado via reação em estado sólido e mostra uma estrutura tetragonal e espaço de grupo $I4/m$. Suas propriedades foram estudadas em baixa temperatura ($-183^\circ\text{C} - 57^\circ\text{C}$) para observação de transição de fase na faixa de frequência de 20Hz até 10MHz. Este trabalho mostrou que as propriedades dielétricas do $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ estão ligadas com a condutividade, que é dominada por portadores de carga saltando. Os processos de salto não somente produzem considerável condutividade, seguindo o comportamento de resposta dielétrica universal, mas também dar surgimento aos efeitos dipolares que levam ao relaxamento na faixa de temperatura citada anteriormente (WANG et al., 2013). Para temperaturas suficientemente baixas, o processo de salto é congelado e o relaxamento de baixa temperatura de Maxwell–Wagner devido a transportadores congelados torna a perda constante. Em altas temperaturas o transporte a longa distância dos portadores torna-se notável. Estes portadores são facilmente bloqueados por várias interfaces, resultando na liberação de cargas espaciais e o relaxamento de Maxwell–Wagner na faixa de alta temperatura. O trabalho de Wang mostra que os processos de multirelaxação em vez de um único processo de relaxação dá surgimento a propriedade colossal do SCNO. No trabalho de Morais foram fabricados compósitos baseados na matriz cerâmica $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ adicionado com titânio (TiO_2), nas proporções de 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 60% e 80%. O SCNO foi sintetizado por reação em estado sólido e a difração de raios-X foi utilizada para caracterização estrutural desta síntese e a geometria espacial encontrada foi cúbica e o espaço de grupo $pm3m$. As propriedades dielétricas foram medidas na faixa de micro-ondas pela técnica de Hakki-Coleman e a permissividade encontrada para os compósitos foram de 22 – 67 e a perda dielétricas para os compósitos 10^{-2} – 10^{-3} (DE MORAIS et al., 2017). A estabilidade térmica na faixa de micro-ondas foi medida pelo método SFS e o coeficiente da temperatura da frequência ressonante variou de $-714\text{ppm}/^\circ\text{C}$ – $448\text{ppm}/^\circ\text{C}$. O TiO_2 melhorou a estabilidade térmica do SCNO e atuou como agente sinterizante, como indica vários trabalhos na literatura, crescendo consideravelmente a permissividade do SCNO. As matrizes cerâmicas foram testadas como antenas ressoadora dielétricas (DRA) e o desempenho deste material apresentou um coeficiente de reflexão abaixo de -10dB , ganho acima de $4,03\text{dBi}$ e as antenas mostraram eficiência de radiação acima de 60%.

3 ESTUDO DA LITERATURA

3.1 Raios – X

A radiação de raio-X é uma ferramenta experimental poderosa, pois é o resultado da radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Pode ser usada para se determinar a estrutura de um novo material ou a estrutura conhecida de um material comum, podendo ainda ser usada como fonte de identificação química (TILLEY, 2013).

A radiação é o resultado da radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. A grade de difração faz com que a luz seja espalhada com uma intensidade forte em algumas direções específicas. A direção exata do espalhamento observado é uma função do espaçamento exato entre as ranhuras da grade de difração em relação ao comprimento de luz incidente.

A estrutura cristalina se apresenta como redes de difração em uma escala sub-nanométrica, a parte do espectro eletromagnético com um comprimento de onda nesse intervalo é a radiação X. Como resultado, a difração de raio-X é capaz de caracterizar a estrutura cristalina. Os átomos são os centros de espalhamento. O mecanismo específico de espalhamento é a interação de um fóton de radiação eletromagnética com um elétron orbital no átomo. Um cristal atua como uma grade de difração tridimensional (PECHARSKY; ZAVALIY, 2009).

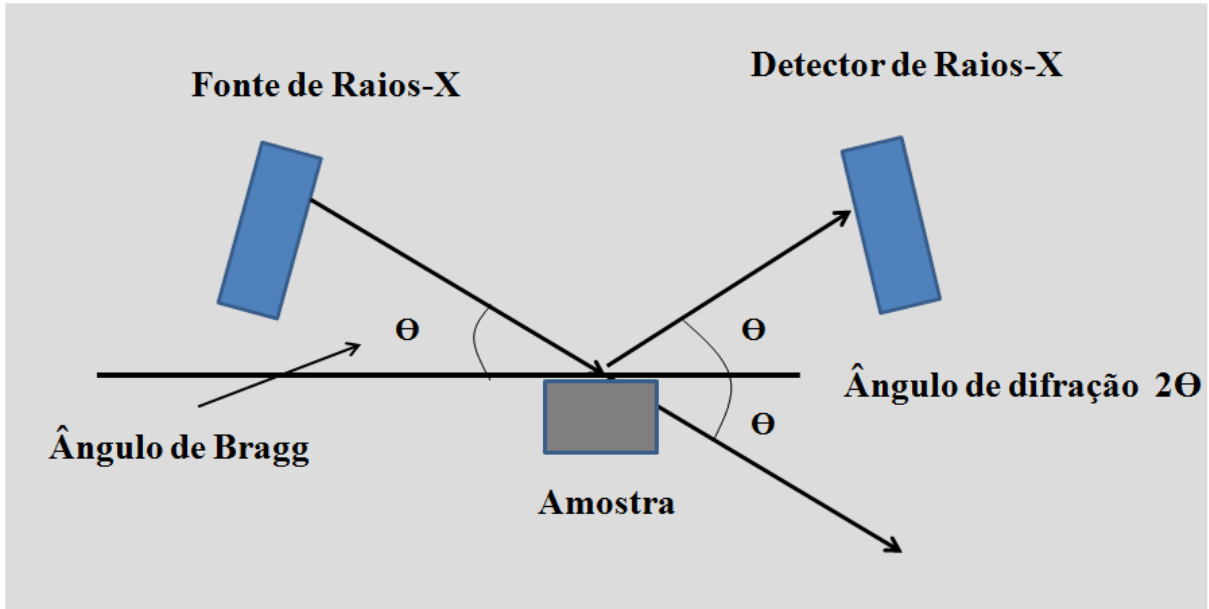
Para uma rede cristalina simples para que haja difração os feixes de raio-X espalhados por planos cristalinos adjacentes precisam estar em fase. Caso contrário ocorre interferência destrutiva de ondas e basicamente nenhuma intensidade espalhada é observada. Na geometria para interferência construtiva a diferença de caminho entre os feixes de raio-X adjacentes é um número inteiro n de comprimento de onda de radiação λ , a relação que demonstra essa condição é a equação de Bragg, conforme Equação 3.1.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde d é o espaçamento entre planos cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de espalhamento, normalmente é conhecido como ângulo de Bragg e o 2θ é conhecido como ângulo de difração. O espaçamento interplanar é uma função dos índices de Miller para o plano. Para um sistema cúbico a relação é mais simples e o espaçamento entre os planos hkl é visto na Equação 3.2 e o modelo para a medida de difração de raio-X é vista na Figura 3,1..

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

Figura 3.1: Modelo para a medida de Difração de Raio-X (DRX)



Fonte: Próprio autor

A lei de Bragg é uma condição necessária, porém insuficiente, para a difração. Ela define a condição de difração para células unitárias primitivas, ou seja aquelas redes de Bravais com sítios apenas nos vértices das células unitárias, como a cúbica e a tetragonal simples. Estruturas cristalinas com células não primitivas possuem átomos em locais adicionais da rede, localizados ao longo de uma aresta, dentro de uma face ou no interior de uma célula unitária. Os centros de difração extra podem ocasionar difração fora de fase em certos ângulos de Bragg, por isso regras de reflexão para estruturas de metais comum são estabelecidas. O uso da lei da Bragg em conjunto das regras de reflexão permite uma medição precisa dos espaçamentos interplanares na estrutura cristalina. Materiais monocristalinos ou policristalinos ou em pó podem ser analisados dessa maneira (WILL, 2006).

Todos os dados obtidos para o SCNO e compósitos SCNO-TiO₂ foram obtidos no laboratório raios-X, departamento de física da Universidade Federal do Ceará utilizando difratômetro modelo Xpert Pro MPD da Panalytical, utilizando uma fonte de radiação K α do elemento Cobalto (Co) (40kV e 30mA, $\lambda = 1,788965\text{nm}$). As medidas do SCNO foram realizadas dentro de um intervalo angular (2θ) que foi de 20° até 80°. As medidas foram realizadas com velocidade de 0,5°/min.

O tratamento dos dados consistiu em identificar possíveis fases cerâmicas que melhor adequassem às medidas obtidas. A identificação foi realizada através do banco de dados ICSD

(Inorganic Crystal Structure Database). Identificada a fase pura trabalhou-se no sentido de explicar a estrutura das amostras adicionadas.

A fase de refinamento consiste em comparar a medida obtida experimentalmente com um padrão gerado através de uma simulação numérica fornecida pelo laboratório onde se realizou a medida da difração de raio-X. O refinamento nos orienta sobre qual fase é a mais adequada para a medida experimental. O programa utilizado para o refinamento foi DBWSTools 2.3, cuja simulação numérica é baseada no método de Rietveld. Os parâmetros refinados para a amostra pura foram W da largura total a meia altura máxima, parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros térmicos (isotrópicos e anisotrópicos), U e V da largura total da meia altura máxima (BLEICHER; SASAKI; PAIVA SANTOS, 2000).

Com respeito ao método de Rietveld, os requisitos básicos para o refinamento são: medidas precisas de intensidade dadas no intervalo 2θ e um modelo próximo a estrutura real do cristal obtido pela Equação 3.3 (SCHERRER, 1918; SOUSA, 2002).

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

Onde k é o coeficiente de perfil para os pontos específicos da rede cristalina (reciprocal lattice point-r.l.p), β é a largura total a meia altura (full width at half maximum-FWHM), e θ é o ângulo de Bragg. O parâmetro foi corrigido utilizando-se a Equação 3.4;

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (3.4)$$

Onde β_{exp} é a largura medida β_{inst} é a largura devido ao instrumento (largura instrumental). Os picos de difração são aproximados a uma distribuição gaussiana. O parâmetro β_{inst} foi obtido utilizando a Equação 3.5 (CAGLIOTI; PAOLETTI; RICCI, 1958):

$$\beta_{inst} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \theta + W} \quad (3.5)$$

Onde U , V e W podem ser obtidos a partir do refinamento de Rietveld de uma amostra padrão LaB₆ (SRM660 – National Institute of Standard Technology) O erro residual (R_{wp}), que é um fator de confiança do refinamento é determinada pela Equação 3.6.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_i^{Obs} - Y_i^{Calc})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{Obs})^2}} \quad (3.6)$$

Onde Y_i^{Obs} e Y_i^{Calc} são as intensidade observadas e calculadas para cada ponto e $w_i = \frac{1}{Y_i^{Obs}}$ é peso médio (ponderação) para cada ponto. R_{wp} é o peso residual. O fator R esperado (R_{Exp})

determina se o modelo é ideal para um dado padrão de difração observado, ou seja, para um bom refinamento o fator R_{Exp} deve sempre se aproximar do R_{wp} como mostra a Equação 3.7 (MOYER et al., 2008).

$$R_{Exp} = \left(\frac{N - P}{\sum_i w_i (Y_i^{Obs})} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Outro conceito importante para o refinamento é o χ^2 conhecido como “Goodness off it” conhecido como parâmetro G ou S_{GOF} . Pela Equação 3.8 temos:

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (Y_i^{Calc} - Y_i^{Obs})^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{Exp}} \right)^2 \quad (3.8)$$

Um bom refinamento pelo método de Rietveld depende de condições relacionadas ao método e de condições não relacionadas ao método como preparação da amostra, contaminações com outros agentes, etc., que podem afetar diretamente o refinamento. Esta análise como mostra algumas equações pretende-se dar uma visão geral no entendimento do que é a difração de raio-X e o refinamento Rietveld, que em conjunto podem caracterizar estruturalmente um material fornecendo todos os parâmetros necessários para classificarmos qual tipo de estrutura tem-se em mãos para se trabalhar.

3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Em microscopia eletrônica de varredura os elétrons são acelerados com uma quantidade de energia de 5–50KeV e direcionados para pequenos pontos de 50Å - 500Å de diâmetro na superfície da amostra. O feixe de elétrons primários incide sobre a amostra produzindo elétrons secundários que são canalizados em um detector. A profundidade de penetração do feixe de elétron é tipicamente até 1µm. A profundidade de escape de vários elétrons e radiações depende de sua energia. Elétrons retro espalhados (BSE) são capazes de escapar de uma região mais espessa da amostra desde que evitem colisões após o evento inicial de espalhamento(WEST, 2014).

A profundidade de escape para os elétrons ionizados secundários ou radiação emitida (raio-X, luz visível etc) é mais superficial por que esses apresentam muito menos energia do que o feixe incidente. Os elétrons incidentes que penetram mais profundamente na amostra perdem energia por vibrações reticular ou danos à radiação e não conseguem escapar da

amostra. No MEV os elétrons incidentes são incapazes de escapar da amostra completamente ao contrário da microscopia de transmissão (TEM) e microscopia de transmissão de varredura (STEM). Os limites inferiores de resolução com o MEV é de aproximadamente 100 Å.

No bombardeamento de uma amostra com elétrons no MEV, partículas e radiações com amplas faixas de energia surgem de um grande número de processos que podem ser detectados. Estes incluem surgimento de elétrons secundários, absorção e processos de re-emissão; elétrons retro espalhados, sem apreciável perda de energia, elasticamente espalhados ou difratados (WEST, 2014).

A principal aplicação do MEV é para pesquisas de ampliação de materiais e fornecimento de informações sob determinadas áreas, formas e composições vistos em superfícies sólidas. Os resultados complementam os obtidos a partir de microscopia óptica, fornecendo informações sobre partículas de tamanhos nanométricas, mas também podem se estender até centenas de microns. As imagens podem ser gravadas utilizando elétrons secundários e elétrons retro-espalhados com condições instrumentais otimizadas para um bom contraste topográfico

Para análise do SCNO e compósitos formados com TiO₂ foram realizadas fotografias das superfícies das amostras através da microscopia eletrônica de varredura para que fosse possível observar o tamanho de grão e avaliar porosidade apresentada nas superfícies das cerâmicas fabricadas. As micrografias para o SCNO foram obtidas no microscópio eletrônico da TESCAN SEM (Model VEGA\XMU, Czech Republic), com resolução de 3,5nm em 30kV, sendo as amostras recobertas com uma fina camada de ouro.

3.3 Picnometria

A densidade absoluta é definida como a quantidade de massa em um certo volume, conforme Equação 3.9

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.9)$$

A densidade absoluta é uma propriedade específica, isto é, cada substância pura tem uma densidade própria, que a identifica e a diferencia das outras substâncias. A densidade relativa de um material é a relação entre a sua densidade absoluta e a densidade absoluta de uma substância estabelecida como padrão. O padrão estabelecido é a densidade absoluta da água que é igual a 1gcm⁻³ a 4°C. A densidade de um sólido é função da sua temperatura, e

principalmente da sua estrutura cristalina, haja vista, que os diferentes polimorfos de um composto exibem diferentes densidades.

O princípio de Arquimedes afirma que “um fluido em equilíbrio age sobre um corpo nele imerso com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de um fluido deslocado, cuja a intensidade é igual ao peso do volume de fluido deslocado” (HALLIDAY; RESNICK, 1991)

No interior de um líquido em equilíbrio, certa porção cujo peso seja P_L , as forças hidrostáticas com que o restante do líquido age sobre a porção considerada devem equilibrar o peso da porção líquida. Sabe-se que a resultante de todas as forças envolvidas é chamada de empuxo (\vec{E}). Dessa maneira de acordo com a Equação 3.10 temos:

$$\vec{E} = \vec{P}_L \quad (3.10)$$

Se mergulharmos no líquido um corpo de forma e volume idênticos aos da porção líquida considerada, não se alteram as condições de equilíbrio para o líquido, dessa maneira as forças hidrostáticas, cuja resultante é o empuxo, continuarão a equilibrar o peso do líquido que agora transbordou por causa do corpo sólido. Nessa situação o empuxo irá equilibrar o peso do corpo sólido (P_C), pela Equação 3.11 temos:

$$E = P_L = m_L \cdot g \quad (3.11)$$

Onde g é a aceleração da gravidade e m_L é a massa do líquido dada pela Equação 3.12.

$$m_L = d_L \cdot V_L \quad (3.12)$$

onde d_L é a densidade do líquido e V_L é o volume do líquido deslocado. Substituindo m_L da Equação 3.11 na Equação 3.12 teremos a Equação 3.13:

$$E = d_L V_L g \quad (3.13)$$

Sendo a fórmula do empuxo e o peso é dado pela Equação 3.14:

$$P_C = d_C V_C g \quad (3.14)$$

Onde V_C e d_C são, respectivamente, o volume e a densidade do corpo. O volume do líquido deslocado é igual ao volume do corpo sólido $V_C = V_L = V$. Assim nas Equações 3.13 e 3.14 substituindo V_L e V_C por V e combinando teremos a Equação 3.15:

$$E \cdot d_C = P_C \cdot d_L \quad (3.15)$$

Como $d_L < d_C$, isto resulta que $P_C > E$, em consequência o corpo sólido fica sujeito a uma resultante vertical com sentido de cima para baixo, denominada “peso aparente (P_{AP})” cuja intensidade é dada pela Equação 3.16.

$$P_{AP} = P_C - E \quad (3.16)$$

Substituindo E da Equação 3.13 na equação 3.16 teremos a Equação 3.17 e 3.18.

$$(P_C - P_{AP}).d_C = P_C.d_L \quad (3.17)$$

$$d_C = \left(\frac{P_C}{P_C - P_{AP}} \right).d_L \quad (3.18)$$

Sendo:

$$P_{AP} = m_{AP}.g \quad (3.19)$$

$$P_C = m_C.g \quad (3.20)$$

Onde m_C e m_{AP} são respectivamente, a massa do corpo sólido e a massa do corpo imerso em água. Substituindo as Equações 3.19 e 3.20 na Equação 3.18 teremos a Equação 3.21 para a densidade do corpo.

$$d_C = \left(\frac{m_C}{m_C - m_{AP}} \right).d_L \quad (3.21)$$

A Equação 3.21 é utilizada para determinação da densidade de sólidos não porosos, ou seja, densos, mas alguns sólidos caracterizam-se por apresentar porosidade e, dessa maneira, ao medirmos o peso aparente do corpo sólido poroso temos que considerar o volume de líquido deslocado para preencher os poros V_L , assim o peso aparente de um corpo sólido poroso será dada pela Equação 3.22.

$$P_{APP} = P_U - d_L.V_{LP} \quad (3.22)$$

Onde P_U é o peso do sólido poroso com os poros preenchidos pelo líquido e V_{LP} é o volume de líquido utilizado para preencher os poros, que pode ser calculado pela Equação 3.23:

$$V_{LP} = \frac{P_U - P_{APP}}{d_L} \quad (3.23)$$

Para corpos sólidos porosos determinamos sua densidade aparente pela Equação 3.24:

$$d_{APP} = \frac{P_{CP}}{V_{LP}} \quad (3.24)$$

Onde P_{CP} é o peso do sólido poroso. Substituindo V_{LP} da Equação 3.23 na Equação 3.24 temos como determinar a densidade de um corpo sólido poroso (d_{CP}), conforme mostra a Equação 3.25.

$$d_{CP} = \left(\frac{m_{CP}}{m_U - P_{APP}} \right).d_L \quad (3.25)$$

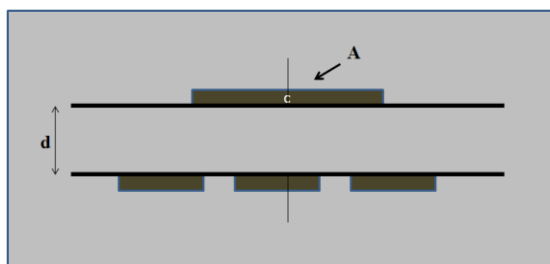
Onde m_{CP} é a massa do corpo sólido poroso seco; m_U é a massa do corpo sólido poroso com poros preenchidos com líquido; m_{APP} é a massa aparente do corpo sólido poroso imerso no líquido. A determinação das densidades pelo método de Arquimedes envolve somente medidas de massa. A densidade pode ser calculada com grande precisão e exatidão, empregando-se uma balança analítica.

As análises das densidades das cerâmicas obtidas neste trabalho foram realizadas pela técnica da picnometria, em cilindros cerâmicos com altura e raio de 8 mm aproximadamente. O picnômetro utilizado apresenta volume de 75 mL, com água destilada em temperatura ambiente em conjunto com uma balança analítica digital com precisão de 0,1mL.

3.4 Espectroscopia de Impedância e modelos de relaxação

A técnica de espectroscopia de impedância foi desenvolvida para o estudo dos processos elétricos e se constitui em um método de caracterização elétrica aplicada em materiais, circuitos dispositivos eletrônicos, processos eletroquímicos entre outros (PIRES JUNIOR, 2014). É uma medida não destrutiva e é bastante adequado para o estudo de materiais e dispositivos. As medidas se estendem de 0.1mHz até 32MHz, sendo bastante simples de serem feitas neste intervalo. Ela pode ser automatizada controlando a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização, a precisão de medida etc (JONSCHER, 1999; MOULSON; HERBERT, 2003). As funções dielétricas no domínio do tempo $f(t)$ e no domínio da frequência $f(\omega)$ representam a forma mais básica de informação sobre as propriedades dielétricas e formam uma base da interpretação de dados em análise experimental. Os dados dielétricos possuem uma característica muito particular comparada com outros dados físicos relacionados a situações de estados estacionários, pois envolvem variáveis de tempo ou frequência que, além disso, envolve variáveis tais como temperatura, pressão, composição etc, que se aplica em todas as medidas de materiais (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Figura 3.2: Capacitor de placas paralelas



Fonte: Próprio autor

Consideremos um capacitor de placas paralelas uniforme e desprezemos os efeitos de borda, Figura 3.2. As placas apresentam área A e espessura d . Neste modelo admitimos que as dimensões laterais é muito maior que a distância d , para desprezarmos os efeitos de borda. Estipulamos ainda $A^2 \gg d$. O material entre as placas é homogêneo e que os eletrodos apresentam um bom contato com este material e apresenta resposta linear com respeito a amplitude da voltagem aplicada, então a expressão do campo elétrico é dada pela Equação 3.26.

$$E = \frac{V}{d} \quad (3.26)$$

A carga total é dada por 3.27:

$$Q = AD \quad (3.27)$$

e

$$D = \varepsilon E \quad (3.28)$$

Onde A é a área entre as placas e D a densidade de carga total induzida entre os eletrodos, Equação 3.28, que reescrevendo chegamos na Equação 3.29.

$$Q = A\varepsilon E = \frac{\varepsilon AV}{d} \quad (3.29)$$

Organizando, temos a expressão para o capacitor dada na Equação 3.30.

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} \quad (3.30)$$

Desta maneira a medida da capacitância que é facilmente realizada em termos das medidas das quantidades físicas de carga e de voltagem leva-nos diretamente para determinação da permissividade dielétrica. Se a voltagem aplicada é uma voltagem estável, a capacitância assim obtida é uma capacitância estável. Se a voltagem aplicada é um sinal alternado na frequência ω , então a capacitância medida é uma quantidade complexa cuja parte real e imaginária corresponde diretamente as componentes real e imaginária da permissividade complexa como observa-se na Equação 3.31 (TERUYA, 2008).

$$C(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) = \frac{A}{d} \{ \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \} \quad (3.31)$$

$C'(\omega)$ corresponde a capacitância real, enquanto a $C''(\omega)$ corresponde a componente da perda dielétrica. Em muitas aplicações é comum definir o ângulo de perda ($tg \delta$) pela Equação 3.32.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.32)$$

O significado prático de $\operatorname{tg} \delta$ é que representa a relação da energia dissipada por ciclo no dielétrico pela energia armazenada no pico da polarização. Ele fornece uma indicação direta da sensibilidade necessária do sistema de medição para avaliação de qualquer material. Em materiais de baixa perda, onde a dispersão da parte real da permissividade é desprezível é evidente que a frequência dependente da $\operatorname{tg} \delta$ é a mesma que a de $\varepsilon''(\omega)$, embora em valores absolutos sejam diferentes (MOULSON; HERBERT, 2003).

É conveniente para algumas aplicações definir a capacitância geométrica do capacitor em termos do valor de capacitância que pode ser obtido com a mesma geometria, mas com o meio dielétrico sendo substituído pelo espaço livre (vácuo), Equação 3.33.

$$C_o = \frac{\varepsilon_o A}{d} \quad (3.33)$$

A relação entre a capacitância medida e a capacitância C_o dá a relação entre a permissividade complexa e a permissividade do espaço livre, conhecida como permissividade relativa, Equação 3.34.

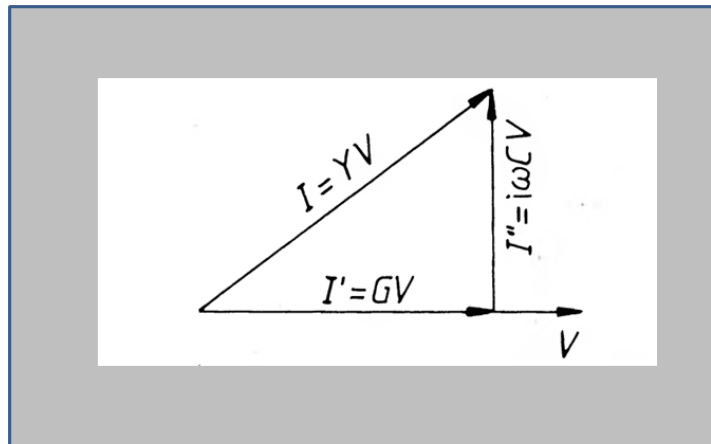
$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_o} = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_o} \quad (3.34)$$

Descreve-se o campo alternado e sua resposta em termos de fasores ou vetores rotativos no plano complexo. A relação entre a corrente e a tensão é conhecida como admitância, segundo a Equação 3.35.

$$Y(\omega) = \frac{I(\omega)}{V(\omega)} \quad (3.35)$$

Isto é, em geral, uma quantidade complexa indicando uma fase deslocada φ entre os dois fasores. Esta relação é melhor compreendida em termos de uma voltagem de referência fixa conduzindo uma corrente através do sistema, que pode ser representado através de uma corrente I' em fase com V e outra componente I'' em quadratura com V , como mostrado na Figura 3.3.

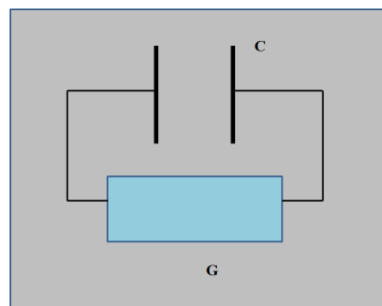
Figura 3.3: Relação entre a corrente e a tensão representado por fasores



Fonte: (MOULSON; HERBERT, 2003)

Representa-se esse esquema pelo circuito equivalente da Figura 3.4.

Figura 3.4: Capacitor apresentando condutância G e capacitância C .



Fonte:Próprio autor.

Mostrando a condutância G_o e uma capacitância C_o com a mesma voltagem V dirigido pela corrente, conforme Equação 3.36

$$I(\omega) = \{G(\omega) + i\omega C(\omega)\}V(\omega) \equiv Y(\omega)V(\omega) \quad (3.36)$$

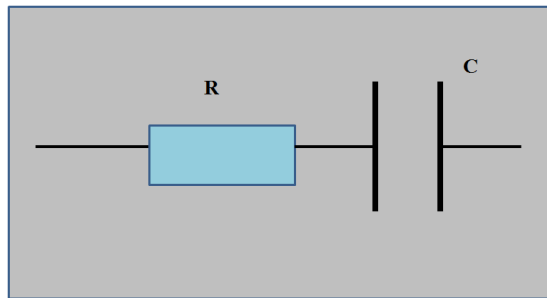
Onde a condutância e a capacitância são assumidas ser ideal ou frequência independente ou puramente real. Não existe perda dielétrica associada, assim alguma perda que pode estar presente em um capacitor pode ser representada pela condutância G . Portanto um capacitor ideal tem a admitância do vetor de pointing em certos ângulos, a corrente está em completa quadratura com a direção do campo e a tensão de condução. Para capacitores não ideal a corrente de perda é muito menor que a corrente de deslocamento $G_o \ll \omega C_o$ e observa-se que $\delta = \pi/2 - \phi$. Isto é importante, pois a partir do seu recíproco conhece-se a impedância dada

pela Equação 3.37.

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y(\omega)} = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.37)$$

Que representa, portanto a voltagem resultante do fluxo em um sistema de uma corrente de referência e corresponde a um circuito RC, segundo mostra a Figura 3.5.

Figura 3.5: Circuito Resistor-Capacitor



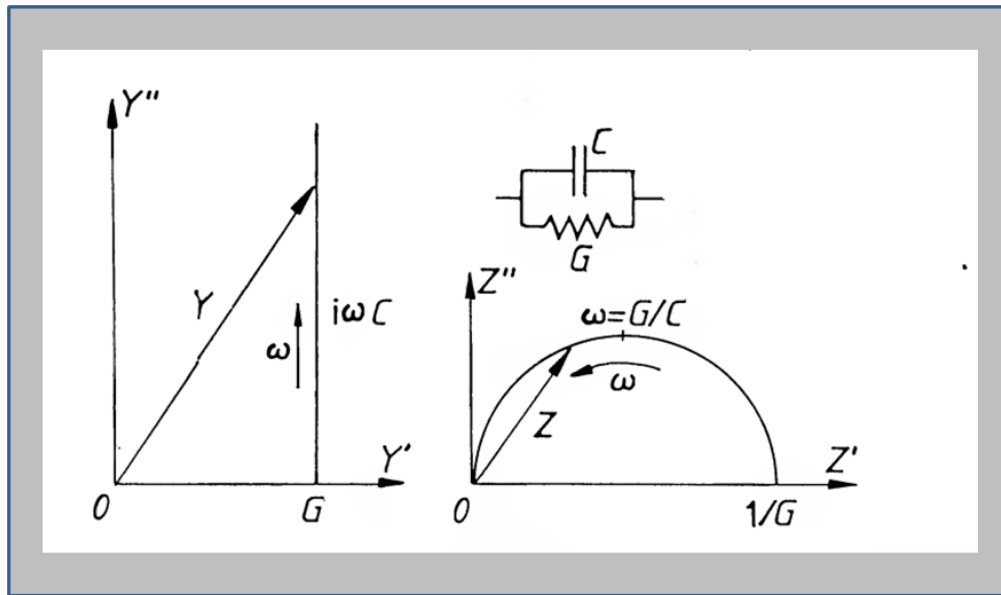
Fonte: Próprio autor

assim pode-se escrever a Equação 3.38;

$$V(\omega) = \left\{ R_0 + \frac{1}{i\omega C_0} \right\} I(\omega) \equiv Z(\omega)I(\omega) \quad (3.38)$$

A admitância é um caminho natural para descrever fenômenos físicos em que dois mecanismos existem em paralelo e a mesma voltagem ou campo conduz dois componentes de correntes através do sistema, enquanto a representação da impedância é adequada para duas diferentes regiões fisicamente diferentes que estão em série com uma outra, assim a mesma corrente de referência causa duas quedas de tensão separadas em regiões separadas. Um exemplo típico da situação anterior é a presença de um mecanismo de condução finita dc em paralelo com a polarização dielétrica que inevitavelmente está presente em todos os materiais. O segundo exemplo seria a combinação em série que é encontrada em todos os sistemas onde uma região de barreira está presente em um “bulk” ou em um material semiconductor. A barreira está vazia de portadores de carga e aparece como um capacitor, enquanto o “bulk” funciona como uma resistência em série (MOULSON; HERBERT, 2003). Assim $Z(\omega)$ é o inverso de $Y(\omega)$. Deste modo a Equação 3.39 é representada no diagrama complexo Y parte a, enquanto a sua inversão é portanto um semicírculo de diâmetro $1/G_0$ no plano complexo Z , veja a Figura 3.6. Similarmente os circuitos em série da Equação 3.40

Figura 3.6: a) Relação da admitância com a b) impedância no plano complexo, circuito em paralelo.



Fonte: (TERUYA, 2008)

As expressões analíticas são dadas por

$$Y = i\omega C_0 \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\tau = R_0 C_0) \quad (3.39)$$

$$Z = \left(\frac{1}{G_0} \right) \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \left(\tau = \frac{C_0}{G_0} \right) \quad (3.40)$$

Que corresponde a uma linha direta no plano complexo Z e sua inversão no semicírculo no plano Y, veja Figura 3.7. Definimos uma capacitância complexa pela Equação 3.41;

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (3.41)$$

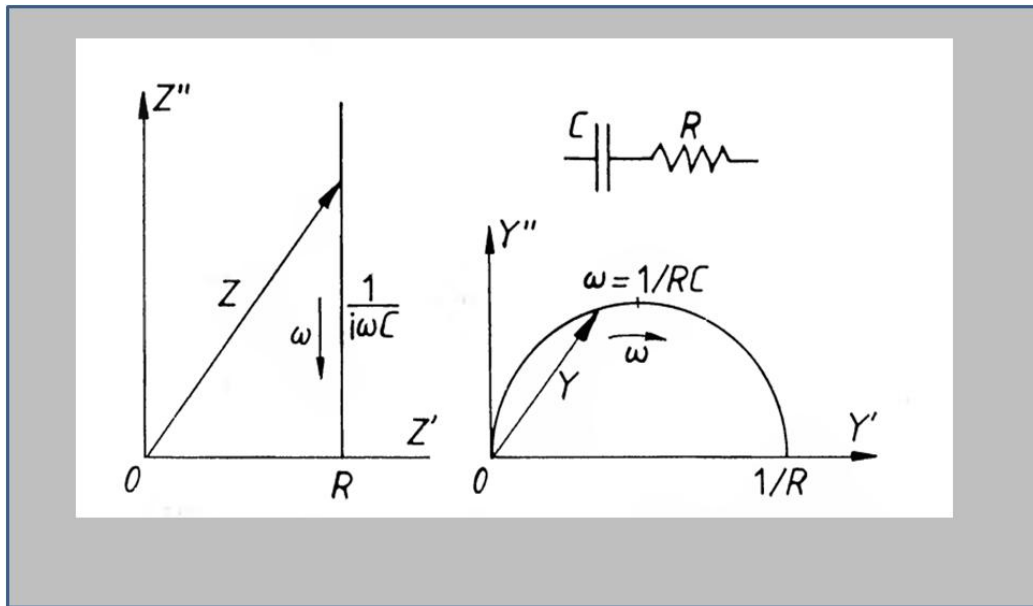
Tal que a corrente é dada por 3.42.

$$I(\omega) = i\omega C^*(\omega)V(\omega) \quad (3.42)$$

Que fica de acordo com a Equação 3.43.

$$C^*(\omega) = \frac{Y(\omega)}{i\omega} = \left(\frac{A}{d} \right) \{ \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \} \quad (3.43)$$

Figura 3.7: a) Relação da admitância com a Z b) impedância no plano complexo, circuito em série.



Fonte: (TERUYA, 2008)

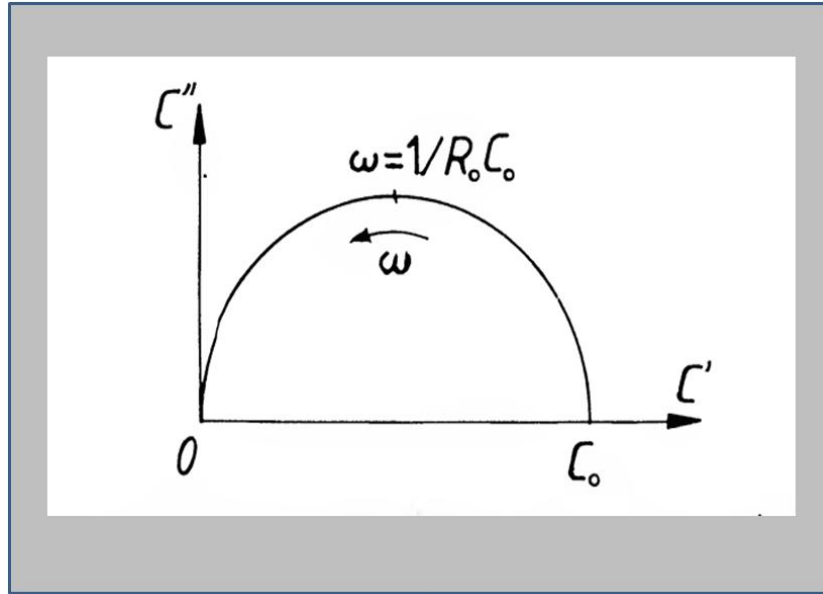
Deste modo a capacitância efetiva é relacionada com a admitância pela Equação 3.43 e constitui a base para a determinação da permissividade efetiva de um sistema dielétrico da medida da admitância. Com referência a Equação 3.39 nota-se que a capacitância efetiva de um circuito R-C é dado pela Equação 3.44.

$$C^* = C_0 \frac{1}{1 + i\omega\tau} = C_0 \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\tau = R_0 C_0) \quad (3.44)$$

O significado deste resultado torna-se claro no contexto dos modelos físicos. É bem conhecida que a expressão representa no plano complexo um contorno semicircular como mostrado na Figura 3.8 que dá a parte real contra a parte imaginária da capacitância complexa.

A literatura apresenta vários modelos e equações empíricas para se estudar a relaxação dielétrica do material. O modelo de Debye (DEBYE, 1929; JONSCHER, 1999; BHALLA et al., 2013; GROSSE, 2014), Cole-Cole (VASTAROUCHAS; TSIRIMOKOU; PSYCHALINOS, 2018), Cole-Davidson (STANISLAVSKY; WERON, 2009) e Havriliak-Negami (SMAOUI et al., 2010) propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais

Figura 3.8: Parte real contra a parte imaginária da capacitância complexa.



Fonte: (PIRES JUNIOR, 2014)

O primeiro modelo de relaxação foi proposto por (DEBYE, 1929) que assumiu que as moléculas dipolares possuíam a forma esférica e se encontravam num solvente não polar. As esferas são sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. A permissividade dielétrica \mathcal{E}^* obtida pelo modelo de Debye apresenta a forma da Equação 3.45

$$\mathcal{E}^* = \mathcal{E}' - j\mathcal{E}'' = \mathcal{E}_\infty + \frac{\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_\infty}{1 + j\omega\tau}$$

(3.45)

τ é o tempo de relaxação, \mathcal{E}_S e \mathcal{E}_∞ são respectivamente a permissividade dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$) e para altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$). A parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência é dada por 3.45 e 3.46;

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E}_\infty + \frac{\mathcal{E}_S + \mathcal{E}_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.46)$$

$$\mathcal{E}'' = \frac{(\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.47)$$

Os gráficos são apresentados na Figura 3.9 e a frequência de relaxação é $\omega_r = 1/\tau$. O processo de polarização ocorre pelo mesmo processo de difusão ativado pela temperatura. O tempo de relaxação depende da temperatura através de um fator exponencial dado na Equação 3.48.

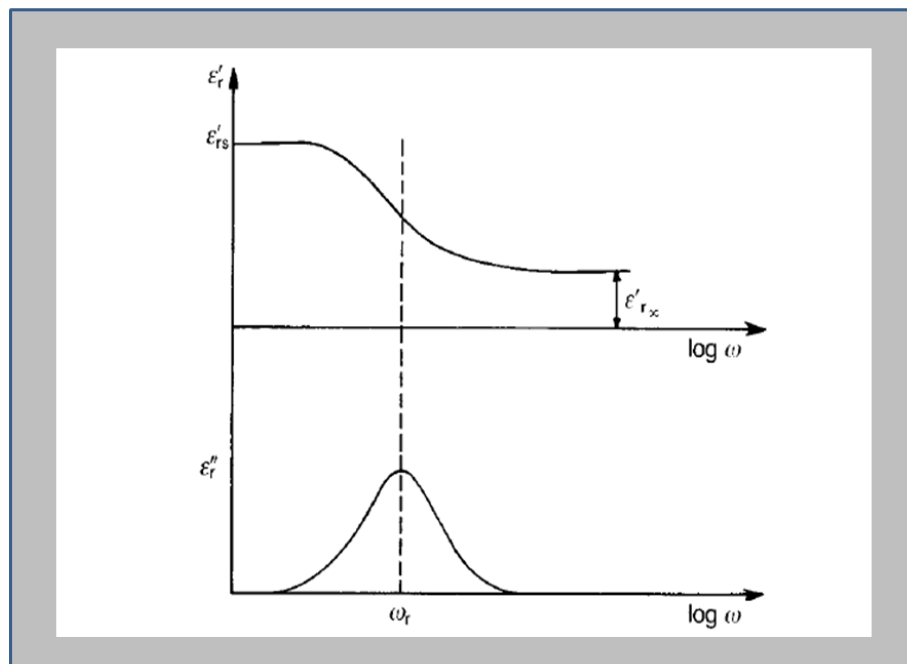
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\mathcal{E}_A}{kT}\right) \quad (3.48)$$

A permissividade real decresce do valor estático até o valor de alta frequência e a curva da permissividade imaginária apresenta um pico de formato simétrico em relação ao seu máximo da qual chamamos de pico de relaxação dielétrica e a sua posição é determinada por $\omega\tau = 1$. Eliminando-se ω das equações da permissividades real e imaginária das Equações 3.46 e 3.47 tem-se a Equação 3.49.;

$$\left(\mathcal{E}' - \left(\frac{\mathcal{E}_S + \mathcal{E}_\infty}{2}\right)\right)^2 + (\mathcal{E}'')^2 = \left(\frac{\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_\infty}{2}\right)^2 \quad (3.49)$$

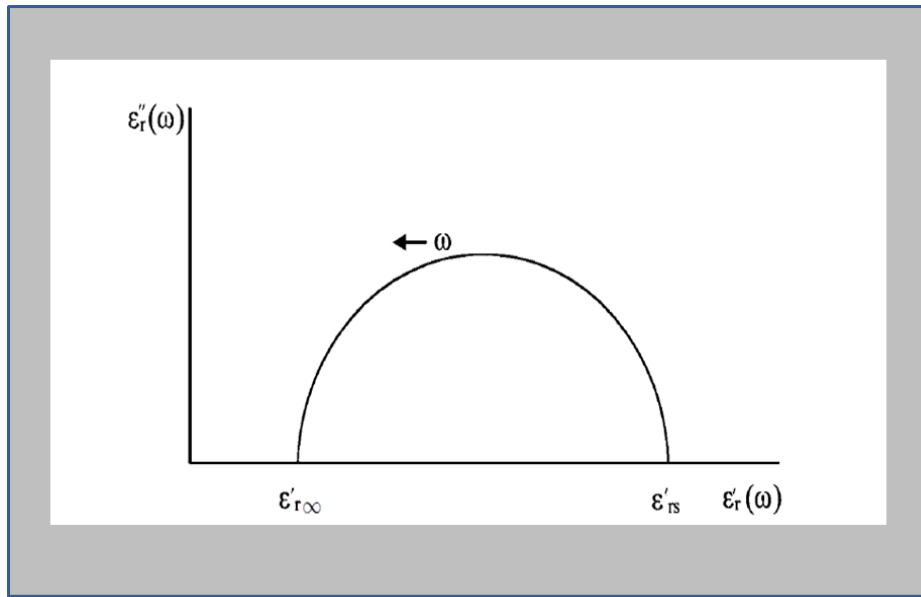
Que corresponde a uma equação de um círculo com raio $R = \frac{\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_\infty}{2}$ e centro localizado nas coordenadas $\mathcal{E}' = \frac{\mathcal{E}_S + \mathcal{E}_\infty}{2}$ e $\mathcal{E}'' = 0$, como mostrado na Figura 3.10.

Figura 3.9: Permissividade Real e Imaginária



Fonte:(TERUYA, 2008)

Figura 3.10: Permissividade Real contra a Permissividade Imaginária



Fonte: (TERUYA, 2008)

Cole–Cole remodelou a equação de Debye introduzindo o fator $1-\alpha$ no termo $j\omega\tau$ ($0 \leq \alpha < 1$) propondo uma equação empírica para descrever a permissividade dielétrica complexa. O objetivo foi explicar resultados experimentais que não podiam ser explicados pelo modelo de Debye. Escreve-se a permissividade complexa de acordo com a Equação 3.50.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.50)$$

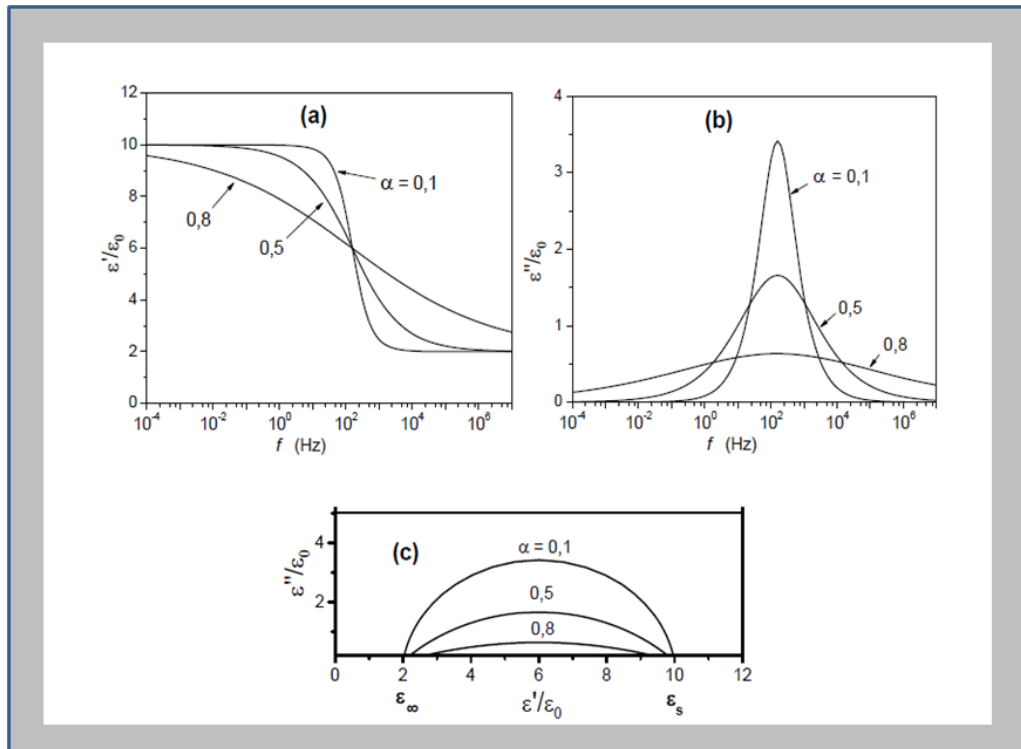
Cuja parte real é escrita em 3.51;

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2} \right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2} \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2} \right)^2} \quad (3.51)$$

E a parte imaginária é dada em 3.52;

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2}}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen} \frac{\pi\alpha}{2} \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2} \right)^2} \quad (3.52)$$

Figura 3.11: a) Curva de permissividade real b) Curva de permissividade imaginária c) Curva de permissividade imaginária contra permissividade real.



Fonte: (TERUYA, 2008)

Na Figura 3.11 parte a são mostradas as curvas de permissividade real e na parte b as curvas de permissividade imaginária em função da frequência. As diferenças entre as curvas de Cole–Cole e Debye são que o pico da curva imaginária alarga quando α aumenta e a curva da permissividade real decresce mais suavemente com a frequência. Na figura 3.11 c obtém-se um arco de círculo para ϵ'' versus ϵ' , mas o centro do círculo está localizado em

$$\epsilon'' = -\frac{(\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{2} \operatorname{tg} \frac{\pi\alpha}{2} \text{ e } \epsilon' = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \text{ e seu raio é igual a } R = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \sec \frac{\pi\alpha}{2}.$$

Cole–Davidson propuseram outra modificação na equação de Debye introduzindo o termo $(1 + j\omega\tau)$ elevado ao expoente β ($0 < \beta \leq 1$), ou seja:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (3.53)$$

a parte real da permissividade elétrica é dada em 3.54:

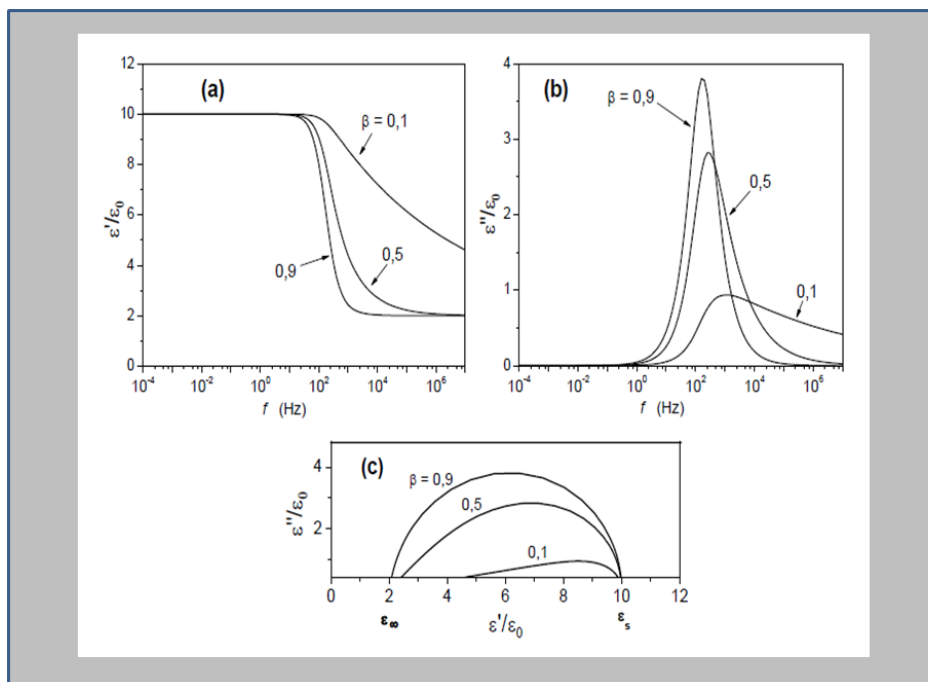
$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi\beta \quad (3.54)$$

E a parte imaginária é dada em 3.55.

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \sin \varphi\beta \quad (3.55)$$

A figura 3.12 mostra que as curvas de impedâncias real e imaginária são distintas dos modelos anteriores. \mathcal{E}'' versus a frequência tem um pico assimétrico em relação ao seu máximo. A curva \mathcal{E}'' x \mathcal{E}' é uma curva que não tem mais o formato de um semicírculo.

Figura 3.12: a) Curva da permissividade real b) Curva da permissividade imaginária c) Curva da permissividade real contra a imaginária.



Fonte: (TERUYA, 2008)

Outra modificação na equação de Debye foi proposta por Havriliak–Negami, que propôs uma equação empírica mais geral que incorporou as equações de Cole–Cole e Cole–Davidson. Esta equação está escrita em 3.56;

$$\mathcal{E}^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}\right]^\beta} \quad (3.56)$$

Onde $1-\alpha$ e β são as duas constantes previamente definidas nas equações de Cole–Cole e Cole–Davidson. O expoente α produz o alargamento da curva de \mathcal{E}' , enquanto que a constante β introduz a assimetria do pico na curva de \mathcal{E}'' . Para $\beta = 1$ a equação se reduz a equação de Cole–Cole e para $\alpha = 0$ a equação se reduz a equação de Cole–Davidson e quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$ obtém-se a equação de Debye. As partes real e imaginária são dadas em 3.57 e 3.58;

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{M^{\beta}} \cos \beta \phi \quad (3.57)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{M^{\beta}} \sin \beta \phi \quad (3.58)$$

Onde M é mostrado na Equação 3.59:

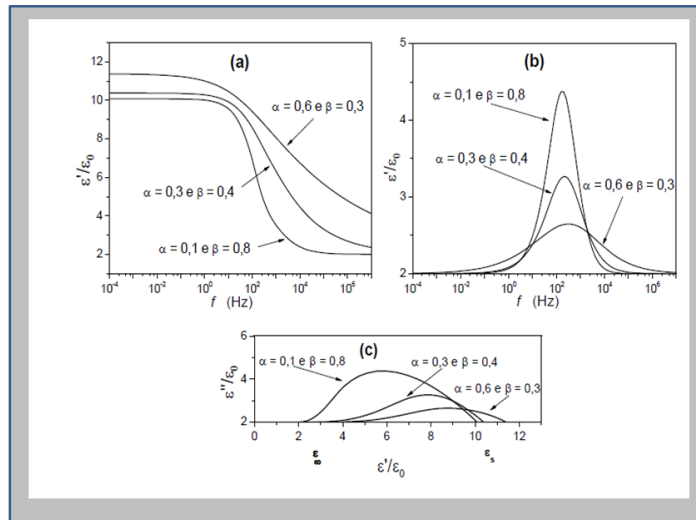
$$M = \left[\left((1 + \omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2} \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.59)$$

Onde o ângulo ϕ é dado em 3.60:

$$\phi = \arctan \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \left(\frac{\alpha\pi}{2} \right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \left(\frac{\alpha\pi}{2} \right)} \quad (3.60)$$

as curvas da Figura 3.13 parte a e b mostram as impedâncias real e imaginária em função da frequência, enquanto a parte c mostra a curva ε'' x ε' que dependem dos valores de α e β .

Figura 3.13: a) Permissividade real b) Permissividade imaginária c) ε'' x ε'



Fonte: (TERUYA, 2008)

3.5 Caracterização dielétrica em Micro-ondas

As propriedades elétricas e dielétricas estudadas de um material tem grande relevância no desenvolvimento de novas tecnologias, pois com o conhecimento de determinadas propriedades permite o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos. Diversas técnicas podem ser utilizadas para medir as propriedades elétricas e dielétricas de um material. Estas técnicas contemplam vários fatores como estados físico do material analisado, faixas de temperatura, faixas de frequências trabalhadas etc (GEVORGIAN, 2009).

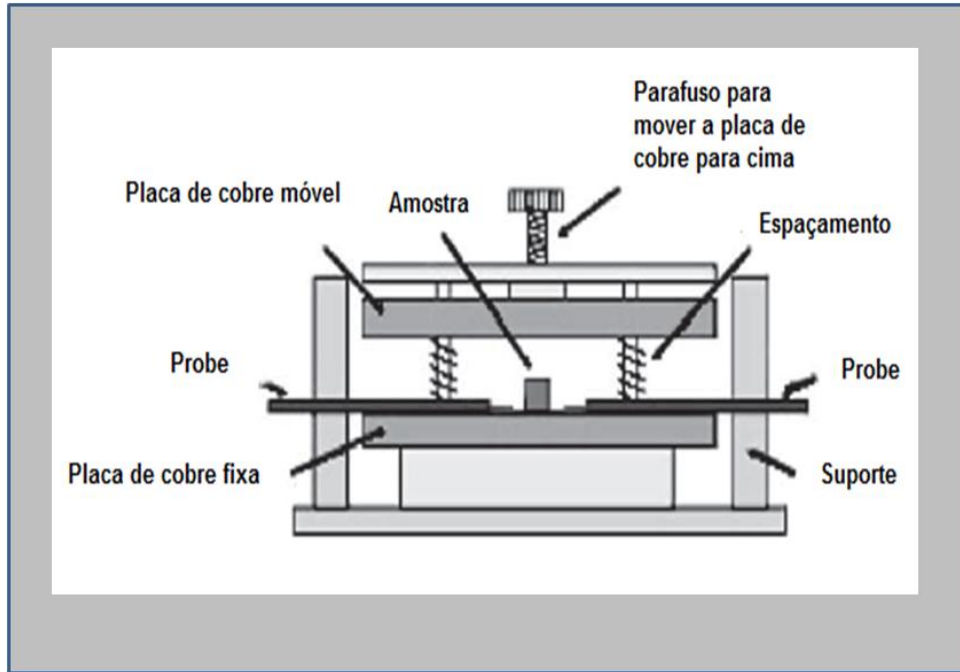
As técnicas mais comuns de medidas das propriedades elétricas e dielétricas consistem em métodos ressoantes e métodos não ressoantes, que apresentam características distintas e uma completando a outra. Podemos afirmar que são métodos complementares entre si. Técnicas para medir propriedades em micro-ondas foram bastante revisadas por Courtney (COURTNEY; MOTIL, 1999; CHEN et al., 2004). Os métodos são subdivididos em: métodos que dependem de ondas estacionárias dentro do dielétrico, métodos que dependem de uma onda refletida pelo dielétrico, métodos que dependem de uma onda transmitida e métodos ressoantes (COURTNEY, 1970).

A escolha do método ou combinação entre eles dependerá da frequência ressonante, dos valores da permissividade e da tangente de perda dielétrica, da quantidade e do material a ser avaliado e da precisão requerida. Os métodos que dependem de ondas estacionárias dentro do dielétrico somente se aplicavam a líquidos, enquanto os métodos que dependem de uma onda refletida pelo dielétrico levam a erros grosseiros nas medidas de permissividade e os métodos que dependem de uma onda transmitida requerem muito cuidado no preparo das amostras apesar de ser adequados para medir grandes valores de permissividades, a dificuldade estava em produzir amostras perfeitas que evitassem os espaços de ar. Os métodos ressoantes que usavam a técnica perturbada, em geral são adequados apenas para medidas de constante elétrica menor que 10, é um método que requer amostras preparadas e depende muito dos parâmetros do ressoador. Os métodos dos quais Courtney (1970) considerou mais detalhado que os já detalhados foram: método de Hakki–Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960) e o método ressonante de Cohn–Kelly (COHN; KELLY, 1966), no entanto ele resolveu utilizar no seu trabalho o método de Hakki–Coleman.

O método desenvolvido por Hakki–Coleman e modificado por Courtney consiste em um material na forma de um cilindro inserido entre duas placas condutoras infinitas matematicamente, como mostrado na Figura 3.14. As placas são bem polidas feitas de cobre e revestidas de ouro. Um cilindro circular de permissividade relativa (ϵ_r), comprimento L e diâmetro D colocado entre as placas de metal. O diâmetro das placas dielétricas deve ser bem maior que o diâmetro dos cilindros. O modo TE_{011} é normalmente o utilizado para fazer as medidas. A razão do diâmetro em relação a altura deve estar na proporção de 2:1 para haver ampla definição do modo, pois o modo TE_{011} não é perturbado por outros modos adjacentes. Se o material é isotrópico, então a equação característica para uma estrutura ressonante para o modo TE_{0ml} é dado por 3.61;

$$\alpha \frac{j_0(\alpha)}{j_1(\alpha)} = -\beta \frac{K_0(\beta)}{K_1(\beta)} \quad (3.61)$$

Figura 3.14: Esquema para medida do Hakki-Coleman



Fonte:(CHEN et al., 2004)

Onde $J_0(\alpha)$ e $J_1(\alpha)$ são as funções de Bessel do primeiro tipo de ordem zero e um. $K_0(\beta)$ e $K_1(\beta)$ são as funções de Bessel modificadas do primeiro tipo de ordem zero e um. Os parâmetros α e β dependem da geometria, do comprimento de onda ressonante dentro do DR e das propriedades dielétricas. Deste modo temos as Equações 3.62 e 3.63:

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda_0} \left[\varepsilon_r - \left(\frac{l\lambda_0}{2L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.62)$$

$$\beta = \frac{\pi D}{\lambda_0} \left[\left(\frac{l\lambda_0}{2L} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.63)$$

Onde l é a variação longitudinal do campo ao longo da variação do eixo, L é a altura do DR, D é o diâmetro do DR e λ_0 é o comprimento de onda do espaço livre. Hakki–Coleman utilizou uma solução gráfica para resolver a equação característica. Para cada valor de β existe um número infinito de (α_n) que satisfaz a equação característica. A parte real da permissividade do ressonador pode ser calculado utilizando os parâmetros α_1 e β_1 , a frequência ressonante (f) e as

dimensões do dielétrico utilizando a Equação 3.64.

$$\varepsilon_r = 1 + \left[\frac{c}{\pi D f} \right]^2 (\alpha_1^2 + \beta_1^2) \quad (3.64)$$

O fator de qualidade não carregado (Q_u) é dado pela Equação 3.65:

$$Q_u = \frac{Q_L}{1 - \beta_C} \quad (3.65)$$

Onde Q_L é o fator de qualidade carregado, pois a medida é dada pelo circuito externo que carregará o ressonador. β_C é o valor da constante de acoplamento conforme 3.66.

$$\beta_C = 10^{\frac{-S_{21}}{20}} \quad (3.66)$$

Se a distancia entre as extremidades das placas condutoras é menor que o correspondente a meio comprimento de onda para a frequência ressonante, então os campos eletromagnéticos serão evanescentes fora do dielétrico na região do ar. Isto ocorre quando a relação D/L da amostra é maior que certos valores mínimos que dependem de ε_r da amostra. Quanto menor a ε_r da amostra maior deve ser a relação esperada da amostra para evitar as perdas por radiação. Quando as placas estão separadas por uma distância maior que meio comprimento de onda, então o modo TE₀₁₁ tem baixo fator de qualidade devido as perdas por radiação. Para materiais com $\varepsilon_r \geq 10$ a relação esperada D/L = 1.4 – 1.8, não é adequado para medição uma vez que baixo fator de qualidade leva os modos TM₂₁₀ e TM₀₂₀ muito próximos do modo TE₀₁₁

Para $\varepsilon_r < 10$ as condições de corte requer D/L > 1.55. Os modos quase – TEM e TM não são adequados para medir ε_r . Isto é devido ao fato que o mínimo espaço entre a amostra e a placa de metal altera a frequência ressonante que afeta a exatidão da ε_r . O fator de qualidade pode ser medido pelo método de Hakki–Coleman e método em curto – circuito. O fator de qualidade medido por este método será baixo visto que a perda ocorre devido a placa condutora e efeitos de radiação. O fator Q_u é obtido da frequência ressonante medida a meia potência (- 3dB) largura de banda Δf do modo ressonante TE₀₁₁. A tangente de perda pode ser calculada pela Equação 3.67.

$$\tan \delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s = A \left[\frac{1}{Q_u} - \frac{R_s}{A/B} \right] = \frac{1}{P_E} \left[\frac{1}{Q_u} - \frac{1}{Q_C} \right] \quad (3.67)$$

Onde Q_C é dado pela relação 3.68;

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{R_s}{G} \quad (3.68)$$

e $G = A/B$ e $P_E = 1/A$. R_s é a resistências da superfície das placas condutoras e é dada pela Equação (3.69);

$$R_s = \sqrt{\frac{\pi f \mu}{\sigma}} \quad (3.69)$$

onde σ é a condutividade da placa condutora. A permeabilidade para um metal não magnético é $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m. As Equações 3.70, 3.71 e 3.72 mostram respectivamente A , B e W .

$$A = 1 + \frac{W}{\epsilon_r} \quad (3.70)$$

$$B = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^3 \left(\frac{1+W}{30\pi^2 \epsilon_r l} \right) \quad (3.71)$$

$$W = \frac{j_1^2(\alpha) K_0(\beta) K_2(\beta) - K_1^2(\beta)}{K_1^2(\beta) j_1^2(\beta) - j_0(\alpha) j_2(\alpha)} \quad (3.72)$$

λ_0 é o comprimento de onda ressonante, $\lambda_g = 2L/l$ ($l = 1, 2, 3, \dots$). W é a razão da energia do campo elétrico armazenado de fora para dentro da haste. Deste modo a condutividade e a tangente de perda podem ser obtidas. Kobayashi e Tamura tem reportado um método para medir o valor de R_s usando amostras de uma haste dielétrica que tem o mesmo diâmetro, mas difere em comprimento (KOBAYASHI; AOKI; KABE, 1985). Uma das hastes para o modo ressonador TE_{01p} , enquanto o outro para o TE_{011} , onde $p \geq 2$. Os modos tem quase a mesma frequência ressonante, mas difere em fatores de qualidades não carregados (Q_U) por causa das diferentes contribuições das perdas dos condutores nos dois casos. Como as hastes tem as mesmas tangentes de perdas, a Equação 3.73 pode ser obtida:

$$R_s = 30\pi^2 \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_0} \right)^3 \frac{\epsilon_r + W}{1+W} \frac{p}{p+1} \left[\frac{1}{Q_{ml}} - \frac{1}{Q_{mp}} \right] \quad (3.73)$$

onde Q_{ml} e Q_{mp} são medidas para fator de qualidade não carregado para os modos TE_{011} e TE_{01p} . A diferença entre Q_{ml} e Q_{mp} aumenta com a permissividade ϵ_r e p , portanto podemos ter a seguinte simplificação na Equação 3.74;

$$tg \delta = \frac{A}{p-1} \left(\frac{p}{Q_{mp}} - \frac{1}{Q_{ml}} \right) \quad (3.74)$$

que é independente de R_s e permite medida de precisão da tangente de perda.

3.6 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante(τ_f)

O coeficiente de temperatura da frequência ressonante é o parâmetro que indica a estabilidade do ressoador. O τ_f indica o quanto a frequência ressonante se desloca com a variação de temperatura. Os dispositivos eletrônicos que operam na faixa de micro-ondas requerem que o τ_f estejam com valores tão próximos de zero quanto possível. Circuitos de micro-ondas normalmente devem apresentar baixo valores de τ_f , pois os componentes que estão presentes nestes circuitos devem compensar o inerente deslocamento da frequência ressonante. A origem do τ_f é relacionado ao coeficiente de expansão linear que afeta as dimensões dos ressoadores e sua constantes dielétricas que variam com a temperatura. a relação matemática para o cálculo do τ_f é vista na Equação 3.75.(SEBASTIAN, 2008);

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (3.75)$$

onde τ_ϵ é o coeficiente de temperatura da permissividade e α_L é o coeficiente de expansão térmica linear do material dielétrico, que é usualmente positivo. Na prática esta equação é válida para o armazenamento total da energia elétrica no dielétrico e o coeficiente de expansão térmico do material é desprezível. Para um ressoador ideal o coeficiente de temperatura da frequência ressonante deve ser próximo de zero, portanto da equação para um τ_f zero, o τ_ϵ pode ter duas vezes o valor de α_L e ser negativo. Visto que ressoadores são utilizados em sistemas de comunicações, a estabilidade em relação a temperatura é um importante fator. Para muitos dos materiais cerâmicos eletrônicos, α_L é cerca de 10 ppm/°C, indicando uma significativa influência de τ_ϵ no τ_f

Experimentalmente o τ_f é medido seguindo o deslocamento da frequência ressonante do pico com a variação da temperatura. A fim de medir o τ_f o ressoador dielétrico é mantido dentro de um forno com temperatura controlada. O ressoador é acoplado ao probe. O modo HE_{118} é identificado e o esquema montado é aquecido numa faixa de 25°C – 80°C. Quando a temperatura fica estabilizada utilizamos um analisador de rede para verificarmos o deslocamento do pico ressonante(SILVA, 2012). O τ_f é calculado pela inclinação da curva usando a Equação 3.76:

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \quad (3.76)$$

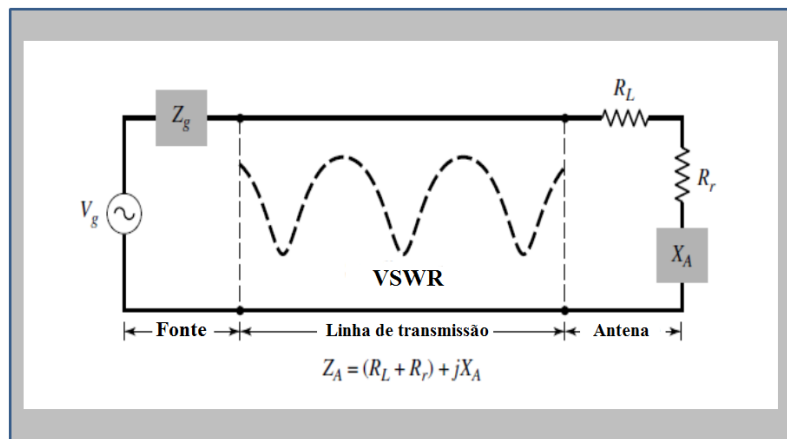
O τ_f é expresso em ppm/°C.

3.7 Antenas

Uma antena é definida usualmente como um dispositivo metálico que pode receber e irradiar ondas de rádio, ou seja a antena é uma estrutura de transição entre o espaço livre e o guia de onda (BALANIS, 2005, 2012). O guia ou linha de transmissão pode tomar a forma de uma linha coaxial ou um tubo oco, que é utilizado para transportar ondas energia das ondas eletromagnéticas da fonte de transmissão para a antena, ou seja temos uma antena para transmitir e uma antena para receber as informações.

Uma linha de transmissão representada pelo circuito equivalente em thevenin de um sistemas de antena é mostrada na figura 3.15.

Figura 3.15: Linha de transmissão representada pelo circuito equivalente em thevenin



Fonte: (BALANIS, 2005)

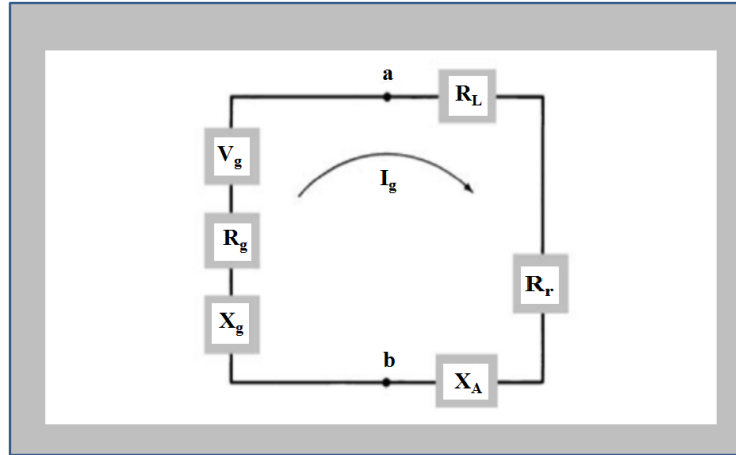
onde a fonte é representada por um gerador ideal, a linha de transmissão é representada por uma linha com características de impedância Z_C e a antena é representada por uma carga Z_A , onde Z_A é definida pela Equação 3.76;

$$Z_A = (R_L + R_r) + jX_A \quad (3.76)$$

conectado pela linha de transmissão. O circuito equivalente Thevenin e Norton da antena são mostrados na Figura 3.15. A resistência de carga R_L é usada para representar a condução e perdas dielétricas associadas com a estrutura da antena, enquanto R_r refere-se como a resistência de radiação e utilizado para representar a radiação pela antena. A reatância X_A é utilizada para representar a parte imaginária da impedância associada com a radiação da antena.

No circuito equivalente de Thevenin apresentado na Figura 3.16, a impedância interna do gerador Z_g é decomposta em suas componentes real (R_g) e imaginária (X_g) a corrente I_g que circula na malha é dada pela Equação 3.77;

Figura 3.16: Circuito equivalente de Thevenin



Fonte: Próprio autor

$$I_g = \frac{V_g}{Z_g + Z_A} = \frac{V_g}{(R_r + R_L + R_g) + j(X_A + X_g)} \quad (3.77)$$

e sua magnitude é dada por 3.78;

$$|I_g| = \frac{V_g}{\sqrt{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2}} \quad (3.78)$$

a potência entregue à antena para radiação (P_r) é dada pela Equação 3.79:

$$P_r = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_r = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_r}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right] \quad (3.79)$$

Enquanto a potência dissipada P_L na carga é dada por:

$$P_L = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_L = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_L}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right] \quad (3.80)$$

a potência restante é dissipada na forma de calor na resistência interna no gerador (P_g), sendo dada por 3.81;

$$P_g = \frac{1}{2} |I_g|^2 R_g = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_g}{(R_r + R_L + R_g)^2 + (X_A + X_g)^2} \right] \quad (3.81)$$

a máxima transferência de potência ocorre quando há casamento conjugado, ou seja, $R_r + R_L = R_g$. O que equivale a dizer que $X_A = -X_g$. Portanto as potências P_r , P_L e P_g tornam-se, respectivamente segundo as Equações 3.82, 3.83 e 3.84.

$$P_r = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_r}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[\frac{R_r}{(R_r + R_L)^2} \right] \quad (3.82)$$

$$P_L = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_L}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[\frac{R_L}{(R_r + R_L)^2} \right] \quad (3.83)$$

Temos:

$$P_g = \frac{|V_g|^2}{2} \left[\frac{R_g}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[\frac{R_r + R_L}{(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_g|^2}{8} \left[\frac{1}{R_r + R_L} \right] \quad (3.84)$$

a potência fornecida pelo gerador (P_g), na condição de casamento conjugado, é dado por 3.85:

$$P_g = \frac{1}{2} V_g I_g^* = \frac{1}{2} V_g \left[\frac{V_g^*}{2(R_r + R_L)} \right] = \frac{|V_g|^2}{4} \left[\frac{1}{R_r + R_L} \right] \quad (3.85)$$

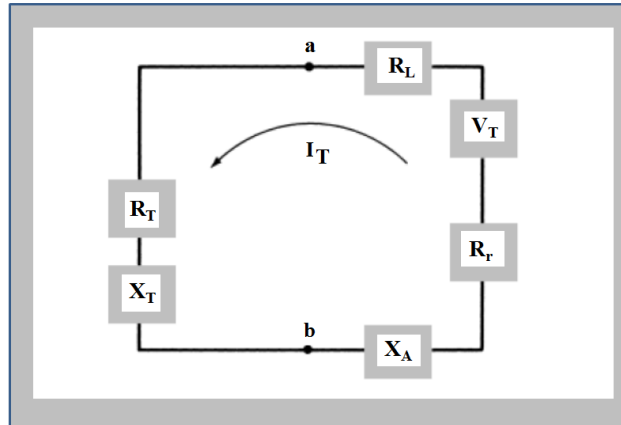
Em determinadas condições a energia gerada pela fonte pode ser transferida totalmente para a resistência de radiação R_r , que é utilizada para representar radiação pela antena. Levando-se em conta a impedância interna da fonte e desprezando as perdas das linhas de transmissão e reflexão a máxima potência é entregue a antena sob casamento conjugado.

As ondas refletidas da interface criam juntamente com as ondas viajantes da fonte para a antena um padrão de interferência construtivo e destrutivo, referindo-se como ondas “stading waves”, dentro da linha de transmissão que representa concentração de pacotes de energia e armazenados, típicos de dispositivos de ressonância. Um típico “stading waves” é mostrado em linha pontilhada na Figura 3.15.

Se o sistema não for projetado a linha de transmissão pode atuar como um grande armazenador de energia em vez de um guia de onda e dispositivo que transporta energia. Se a intensidade máxima do campo do “stading waves” são suficientemente grandes eles podem causar arcos dentro das linhas de transmissão. As perdas devido as linhas, antenas e “stading waves” são indesejáveis. As perdas devido as linhas podem ser minimizadas selecionando linhas de baixa perda, enquanto as perdas das antenas podem diminuir reduzindo as perdas de resistência representadas por R_L .

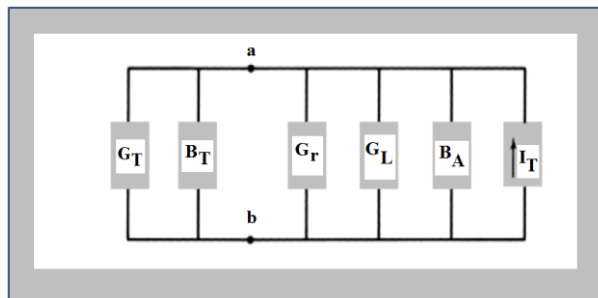
A Figura 3.17 mostra o circuito equivalente Thevenin da antena receptora, enquanto a Figura 3.18 representa o circuito equivalente Norton.

Figura 3.17: Circuito equivalente Thevenin



Fonte: (BALANIS, 2005)

Figura 3.18: Circuito Equivalente Norton



Fonte: (BALANIS, 2005)

No circuito equivalente Norton, temos as seguintes grandezas envolvidas: G_T é a condutância da carga, que está em paralelo com a sua susceptância B_T . G_r e G_L são as condutâncias de radiação e de perda da antena de recepção; B_A é a susceptância da antena e I_T é a corrente de Norton.

Utilizando um procedimento similar o que foi discutido para a antena no modo transmissão, pode-se mostrar que as potências entregues a R_T , R_r e R_L são dadas principalmente pelas equações 3.86, 3.87 e 3.88:

$$P_T = \frac{|V_T|^2}{2} \left[\frac{R_T}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[\frac{R_T}{(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[\frac{1}{(R_r + R_L)} \right] = \frac{|V_T|^2}{8R_T} \quad (3.86)$$

$$P_r = \frac{|V_T|^2}{2} \left[\frac{R_r}{4(R_r + R_L)^2} \right] = \frac{|V_T|^2}{8} \left[\frac{R_r}{(R_r + R_L)^2} \right] \quad (3.87)$$

e

$$P_L = \frac{|V_T|^2}{8} \left[\frac{R_L}{(R_r + R_L)^2} \right] \quad (3.88)$$

a potência induzida P_C (extraída ou capturada) é dada por 3.89;

$$P_C = \frac{1}{2} V_T I_T^* = \frac{1}{2} V_T \left[\frac{V_T^*}{2(R_r + R_L)} \right] = \frac{|V_T|^2}{4} \left[\frac{1}{R_r + R_L} \right] \quad (3.89)$$

O VSWR pode ser reduzido e o armazenamento na linha de transmissão minimizada casando a impedância da antena com as características de impedância da linha. A resistência de radiação R_r é utilizada para representar no modo receptor a transferência de energia da onda no espaço livre para a antena, além disso a energia recebida ou transmitida de uma antena em um sistema wireless avançado e usualmente requerido para acentuar ou otimizar e energia radiada em uma direção e suprimida em outras. Além disso a antena também deve servir como um dispositivo direcional e probe. A antena deve apresentar várias formas para atender as necessidades podendo ser um fio condutor, uma antena de abertura, uma placa, um conjunto de elementos (array), um refletor, uma lente e muitas outras formas. Em sistemas de comunicações wireless a antena é um dos mais críticos componentes. Um bom modelo de antena pode melhorar a performance geral do sistemas (MICKELSON, 1999; BALANIS, 2005).

3.8 Análise de uma DRA

Uma análise simples de uma DRA cilíndrica foi realizada juntamente com coordenadas cilíndrica padrão. Na análise a superfície do DRA são assumidas ser um perfeito condutor magnético e com o probe de alimentação ignorado temporariamente. Para tal cavidade as funções de onda que são transversais elétricos (TE) e transversal magnético todas em relação ao eixo z podem ser escritas como Equação 3.90 e 3.91. (LONG; MCALLISTER; LIANG SHEN, 1983):

$$\psi_{TE_{n\phi m}} = J_n \left(\frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{senn}\phi \\ \cos n\phi \end{cases} \text{sen} \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (3.90)$$

$$\psi_{TM_{npm}} = J_n \left(\frac{X'_{np}}{a} \rho \right) \left\{ \begin{matrix} \text{senn}\phi \\ \cos n\phi \end{matrix} \right\} \cos \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (3.91)$$

Onde J_n é a função de Bessel de primeira classe, com $J_n(X_{np})=0$, $J'_n(X'_{np})=0$, $n = 1, 2, 3, \dots$, $p = 1, 2, 3, \dots$, $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

Da Equação 3.92 de separação

$$k_\rho^2 + k_z^2 = k^2 = \omega^2 \mu \epsilon \quad (3.92)$$

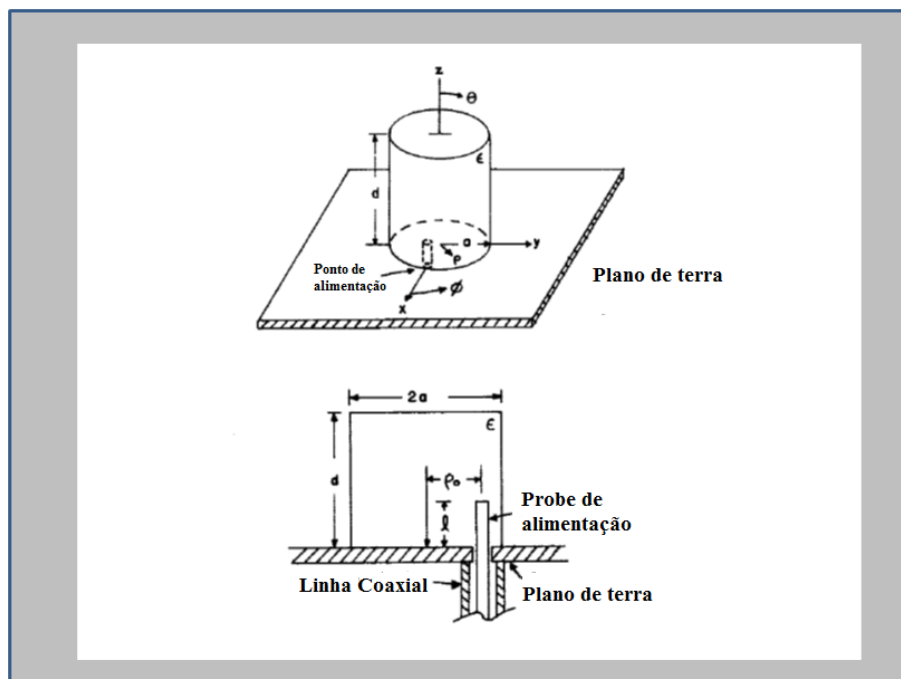
a frequência ressonante do npm pode ser encontrada como segue na Equação 3.93;

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu \epsilon}} \sqrt{\left\{ \begin{matrix} X_{np}^2 \\ X'_{np}{}^2 \end{matrix} \right\} + \left[\frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2} \quad (3.93)$$

Na prática estamos interessados no modo dominante ou modo fundamental, que apresenta a mais baixa frequência ressonante. O modo fundamental é o TM_{110} , com a frequência ressonante dada pela Equação 3.94 e Figura 3.19.

$$f_{TM_{110}} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu \epsilon}} \sqrt{X_{11}^2 + \left(\frac{\pi a}{2d} \right)^2} \quad (3.94)$$

Figura 3.19: Modelo para uma DRA cilíndrica



Fonte (LUK; LEUNG, 2003)

O campo do modo TM_{110} dentro da DRA cilíndrica são utilizados para derivar expressões de campo distante. A função de onda do modo fundamental TM_{110} é dada por 3.95:

$$\psi_{TM_{110}} = \psi = J_1\left(\frac{X'_{11}\rho}{a}\right) \cos\phi \cos\frac{z\pi}{2d} \quad (3.95)$$

o termo $\cos\phi$ é selecionado por causa da posição da alimentação em $\phi=0$. O termo $\sin\phi$ pode ser utilizado se o probe está localizado em $\phi=\pi/2$. Da função de onda as variações de campo E podem facilmente ser encontradas através de 3.96.

$$E_\phi = \frac{1}{j\omega\epsilon\rho} \frac{\partial^2\psi}{\partial\phi\partial z}, \quad E_z = \frac{1}{j\omega\epsilon} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2\right)\psi, \quad E_\rho = \frac{1}{j\omega\epsilon} \frac{\partial^2\psi}{\partial\rho\partial z} \quad (3.96)$$

as correntes equivalentes são tratadas como fontes de radiação para os campos de radiação. Nas expressões 3.97 e 3.98, as coordenadas são usadas para indicar a fonte e o campo, respectivamente. $\vec{M} = \vec{E} \times \hat{n}$, onde \hat{n} é o vetor de Poynting normal a superfície do DRA as seguintes correntes equivalentes são obtidas:

1 – Para a parede lateral temos 3.97:

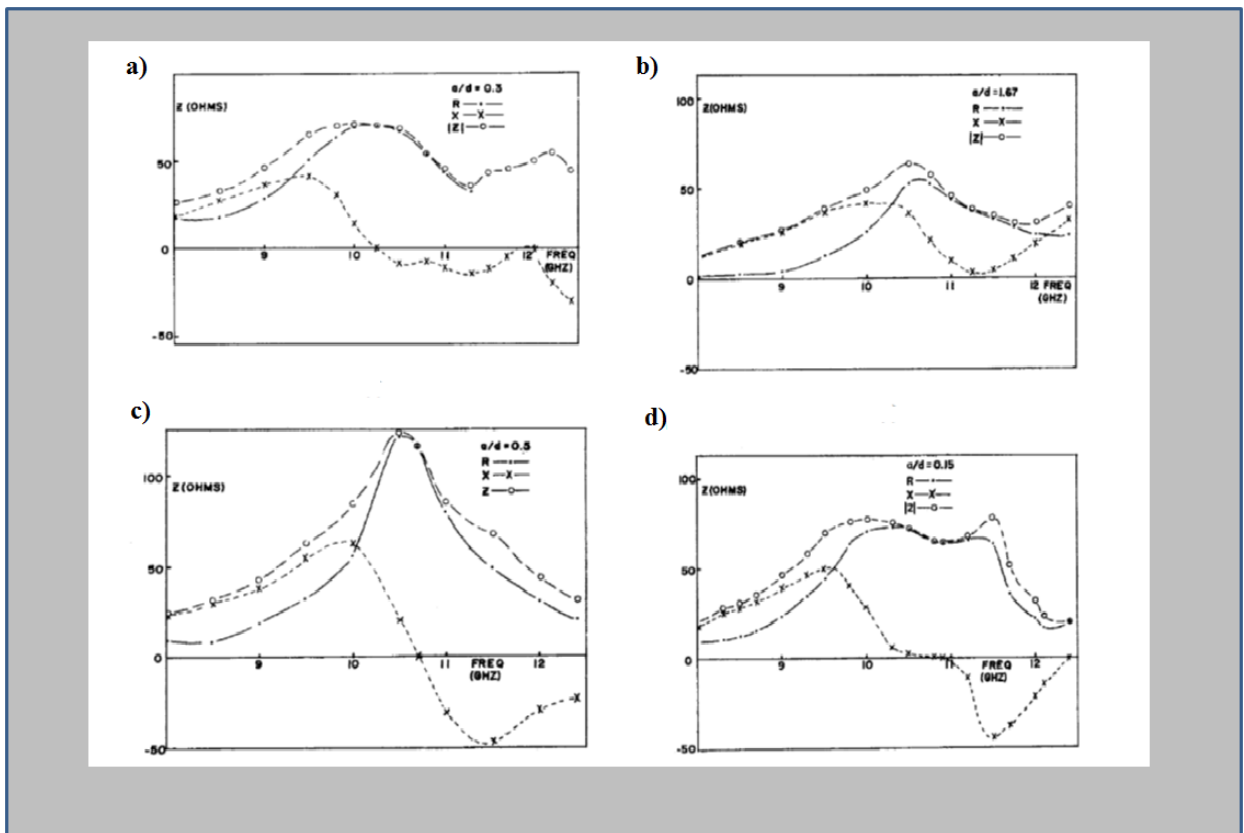
$$M_{z'} = \frac{\pi}{2j\omega\epsilon ad} J_1(X'_{11}) \sin\phi' \sin\frac{\pi z'}{2d} \quad (3.97)$$

2 – Para o topo e o fundo da DRA temos a Equação 3.98;

$$M_{\phi'} = \frac{1}{j\omega\epsilon} \left(\frac{X'_{11}}{a}\right) J_1(X'_{11}) \cos\phi' \cos\frac{\pi z'}{2d} \quad (3.98)$$

Como a impedância de entrada não pode ser calculada utilizando o modelo das paredes magnéticas a impedância de entrada estudada foi sobretudo experimental. Quatro DRA cilíndricos de constante elétrica $\epsilon_r = 8.9$ foram fabricadas com relação raio altura $a/d = 0.3, 0.5, 1.67, e 0.15$. Cada DRA foi alimentado por um probe de comprimento 0.38 cm. Os resultados são produzidos na figura 3.24 a-d. Os primeiros dois modo TM_{110} e TM_{111} estão muito próximos um do outro, correspondendo aos valores de 9.90 GHz e 10.52GHz, respectivamente:

Figura 3.20: Impedância contra frequência para várias razões a/d e permissividade 8,9 a) $a/d = 0,3$ b) $a/d = 0,5$ c) $a/d = 1,67$ d) $a/d = 0,15$



Fonte: (LUK; LEUNG, 2003)

A Tabela 3.1 compara os modos TM_{110} calculados e medidos das frequências ressonantes para as quatro DRA. Como pode ser observado a partir dos gráficos a reatância de entrada tem um deslocamento para cima devido ao carregamento indutivo da sonda, conseqüentemente a frequência em que a reatância de entrada é máxima não coincide com a frequência de reatância zero. Na Tabela 3.1 cada frequência medida foi tomada no ponto onde a resistência é máxima e boa concordância entre teoria e experimental foi obtida.

Tabela 3.1: Comparação entre frequências calculadas e medidas

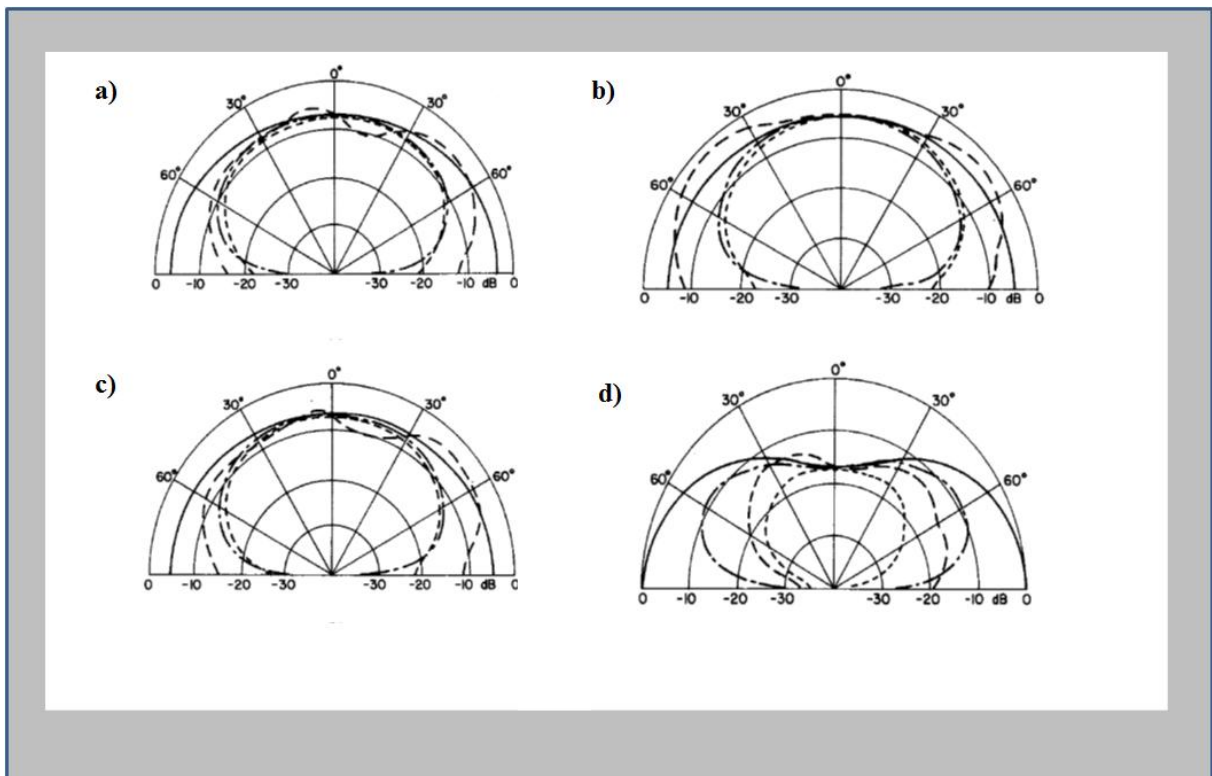
Amostra	a(cm)	d (cm)	a/d	Freq. Calculada (GHz)	Freq. Medida (GHz)
1	0,3	1,0	0,3	10,13	~10,1
2	0,3	0,6	0,5	10,67	~10,5
3	0,3	0,3	1,67	10,24	~10,5
4	0,3	2,0	0,15	9,90	~9,9

Fonte: (LUK; LEUNG, 2003)

A Figura 3.21 mostra o calculado e medido padrão de campo para os quatro DRA cilíndricos. Razoável concordância é mostrada para os três primeiros DRA com uma única diferença próximo de $\theta = 90^\circ$ para os valores medidos de E_θ devido ao plano de terra finito.

Figura 3.21: Diagrama de radiação para várias razões a/d e permissividade 8,9 a) $a/d = 0,3$ b) $a/d = 0,5$ c) $a/d = 1,67$ d) $a/d = 0,15$

E_θ : ————— Teórico E_θ : - - - - - Experimental
 E_ϕ : Teórico E_ϕ : Experimental



Fonte: (LUK; LEUNG, 2003)

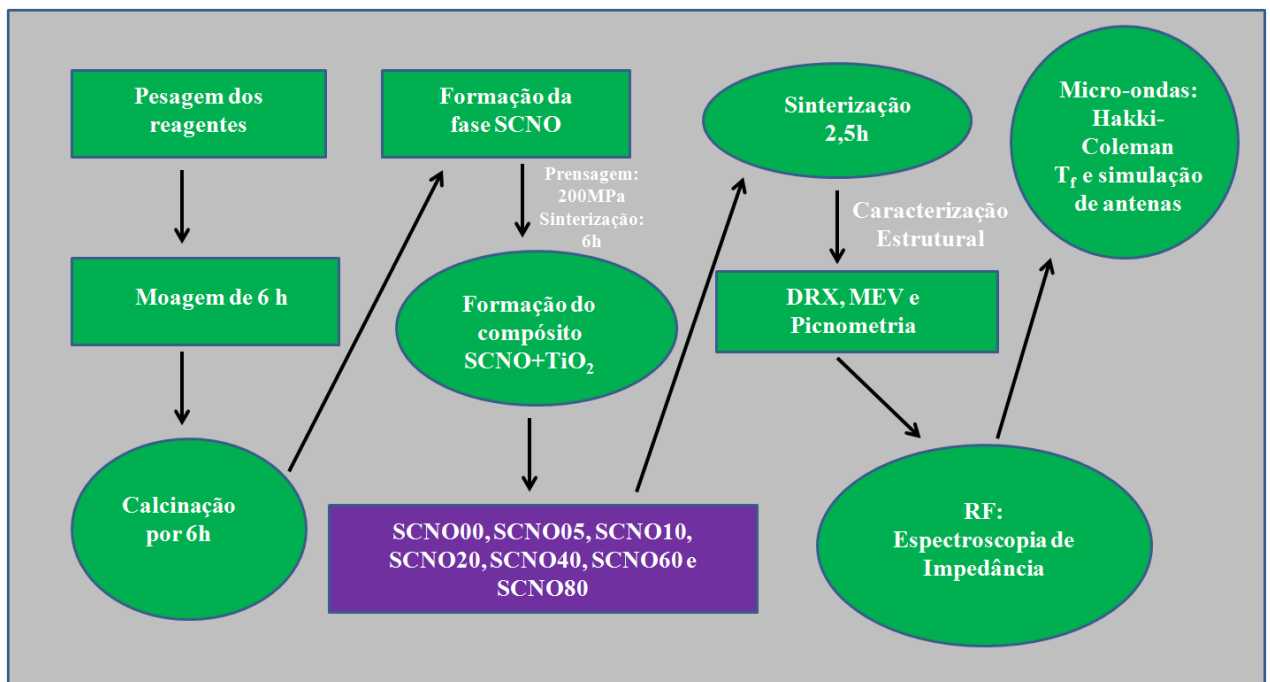
Uma rigorosa análise de uma DRA cilíndrica foi realizada utilizando um método do corpo de revolução (BOR). O método das diferenças finitas no domínio do tempo (FDTD) foi utilizado para analisar a DRA cilíndrica (JUNKER; KISHK; GLISSON, 1994; LUK; SHUM, 1995).

O próximo capítulo tratará do procedimento experimental empregado na pesquisa. Serão descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados na preparação dos compostos cerâmicos investigados. Será realizada uma exposição acerca das diferentes metodologias empregadas tendo em vista os tipos de medida que serão conduzidas

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção, são apresentados os procedimentos experimentais praticados neste trabalho. São descritos os materiais, equipamentos e métodos empregados para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos investigados, bem como a metodologia de preparação de amostras para cada tipo de medição e técnica utilizada. A Figura 4.1 ilustra as etapas da metodologia experimental utilizada nesta Tese, para obtenção das matrizes cerâmicas $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) adicionado com TiO_2 e produção da série de compósitos formados a partir dessa fase.

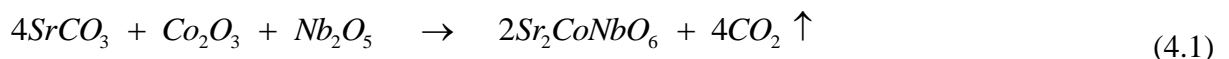
Figura 4.1: Fluxograma para a realização do Procedimento Experimental



Fonte: Próprio autor

4.1 Preparação das amostras

A síntese das amostras cerâmicas $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) foi realizada através do método de reação em estado sólido e seguindo as proporções estequiométricas dos reagentes em pó, SrCO_3 (Vetec, 97% pureza), Nb_2O_5 (Sigma – Aldrich, 99% pureza) e Co_2O_3 (Vetec, 97% pureza) como precursores na síntese do SCNO, como mostrado na Equação 4.1.



De acordo com a estequiometria, uma quantidade adequada da amostra, em gramas, foi medida em uma balança analítica de precisão, cuja precisão é de 0.1 mg. Os óxidos foram

pré-calcinados a 200°C durante 1h a fim de eliminar umidade e posteriormente misturados e homogeneizados por 6h em moinho planetário de alta energia, Fritsch Pulverisette 5, dentro de painéis de poliacetal com esferas de zircônia (ZrO_2) que para cada 10 gramas do material foram misturados 97,7 gramas de zircônia para moagem efetiva. A moagem foi realizada com o intuito de diminuir o tamanho dos grãos e prover homogeneidade à mistura de pós. Após a moagem o material foi peneirado e dentro de cadinhos cerâmicos foram postos em fornos resistivos programáveis (JUNG LF0914). Nos fornos foi realizado o processo de calcinação, iniciado à temperatura ambiente de 30°C, e que há uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min atingindo uma temperatura de 850°C, na qual permaneceu por 6h. O pó calcinado é macerado manualmente para formação dos cilindros ressoadores.

Os compostos formados Sr_2CoNbO_6 adicionados com TiO_2 foram estequiometricamente pesados, a fim de se obter os compósitos $(Sr_2CoNbO_6)_{1-x} - (TiO_2)_x$ em que x representa a porcentagem em massa do óxido de titânio

Inicialmente foram obtidos de acordo com a estequiometria uma quantidade de sessenta gramas do material, equivalente a seis amostras de dez gramas moídas em painéis de poliacetal. Cada uma das seis amostras passou pelo mesmo processo discutido anteriormente. Um dos principais objetivos deste trabalho é obter um compósito, cuja taxa de variação da frequência ressonante (τ_f) com a variação de temperatura em micro-ondas seja um valor próximo de zero. Para isso partimos do pressuposto que em alguma porcentagem teríamos o τ_f próximo de zero. As amostras foram nomeadas de acordo com a concentração de TiO_2 , sendo SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.

Os pós foram conformados em forma de aço e prensados em uma prensa uniaxial. O objetivo da prensagem é proporcionar determinada resistência mecânica para que o material suporte as diversas etapas ao longo do processo de elaboração: secagem, transporte, armazenagem e queima. A prensagem também confere resistência suficiente para que as reações que envolvam troca de gases durante a etapa de aquecimento se completem no tempo adequado e permite que o produto final apresente as características microestruturais desejadas como porosidade, distribuição de tamanho de poros e tamanho do grão, que serão determinantes para características técnicas da peça. A prensagem uniaxial é amplamente utilizada para compactação de pequenas formas, especialmente de cerâmicas isolantes, dielétricos, magnéticos para dispositivos elétricos incluindo formas simples, tais como buchas, espaçadores, suportes e capacitores dielétricos, e formas mais complexas, tais como suportes para tubos, interruptores e transistores. A prensagem uniaxial envolve a compactação

do pó em um molde, aplicando pressão ao longo de uma única direção axial através de um pistão (ROCHA et al., 2013).

Na produção das amostras cilíndricas foram produzidos cilindros cerâmicos (pastilhas) e cilindros maiores. Para a produção de cilindros cerâmicos de altura média 1,4 mm e diâmetro médio de 13 mm foi empregada a prensa uniaxial com pressão de 200 MPa. Os cilindros serão utilizadas nas medidas de radiofrequência e caracterização micro estrutural. Para a produção de amostras cilíndricas maiores de altura média 6,5 mm e diâmetro médio de 13 mm foi também utilizada uma pressão de 600 MPa. As amostras maiores serão utilizados em medidas de micro-ondas, portanto pela técnica que será utilizada a relação diâmetro/altura deverá estar mais próxima de 2/1 o quanto possível. Essa relação é desejável afim de se obter o melhor acoplamento eletromagnético para verificação do modo TE_{011} no ressonador e um maior confinamento da radiação, minimizando as perdas e aumentando o fator de qualidade da medida.

A etapa seguinte a prensagem e fabricação das peças é o processo de sinterização. A sinterização convencional ou sinterização em estado sólido é o processo no qual o pó é tratado termicamente de modo a formar um sólido com boa resistência e conseqüentemente influenciando na qualidade das densidades das amostras estudadas. Na sinterização convencional algumas variáveis são levadas em conta, como por exemplo a temperatura final do processo, a taxa de aquecimento, o tempo utilizada nas etapas de aquecimento o tamanho e a distribuição das partículas do pó cerâmico. Na produção da matriz cerâmica estudada a sinterização transforma o corpo cru em um material denso por difusão, neste processo a densificação e o crescimento de grãos ocorrem simultaneamente (DE JONGHE; RAHAMAN, 2003; CALLISTER, 2012).

As amostras de SCNO adicionadas com TiO_2 nas seguintes proporções 0%, 5%, 10%, 20%, 40%, 60% e 80% em massa. Os pós foram misturados e homogeneizados com pistilo em almofariz e em seguida seguiu todo o processo descrito acima. Conformados em molde de aço e prensado com prensa uniaxial com 600 MPa de pressão. Os cilindros e peças maiores foram sinterizado em forno com atmosfera de ar a $1200^{\circ}C$ durante 2,5 h a um passo de $5^{\circ}C/min$. Como se observa tentou-se dar a fabricação das peças o mesmo procedimento. As peças retiradas do forno foram lixadas para regularização da superfície. Assim para avaliar os efeitos das adições realizadas, como será discutido posteriormente, toda a série foi obtida nas mesmas condições de síntese. Tais amostra (7 no total) foram submetidas as análises estruturais, elétricas dielétricas e de superfície, ou seja, difração de raio-x, espectroscopia

dielétrica em micro-ondas, espectroscopia de impedância na região de radiofrequência e microscopia eletrônica de varredura (MEV). No estudo de espectroscopia de impedância as amostras foram pintadas com tinta prata nas duas faces e colocadas no forno a 600°C para secagem da prata e melhorar o contato entre a peça e os eletrodos promovendo reação de polimerização, deixando-as pronta para as medidas de impedância. Para o MEV as peças são lixadas e recobertas com ouro. Para a difração de raio-x utilizou-se o pó calcinado e macerado com pistilo em almofariz. Para análise por espectroscopia dielétrica e medidas de antenas na região de micro-ondas foram produzidas peças cilíndricas (SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80) que variaram a altura de 5,8mm–7,2mm e diâmetros variando de 12,1mm – 14,7mm.

As simulações foram realizadas com o simulador para estrutura de altas frequências (HFSS) e os parâmetros de campo distante como ganho, diretividade, largura de banda, eficiência de radiação, diagrama de radiação e carta de Smith foram apresentados e discutidos no capítulo de resultados. Os resultados de todas as técnicas de caracterização serão apresentados no capítulo de discussão de resultados.

4.2 Difratomia de raio – X

A técnica de difratometria de raio – X utiliza o fenômeno da difração de raio-X de altas energias para identificar as fases presentes em amostras de materiais cristalinos ou amorfos, fornecendo dados sobre sua estrutura e permitindo a análise qualitativa e quantitativa do material.

O perfil da difração de raio – X das amostras em pó foi obtido a temperatura ambiente utilizando um difratômetro da PANanalytical modelo Xpert Pro MPD com geometria espelho monocromador e radiação de Cu – K α ($\lambda = 1.54056$ nm) composto de um gerador de raio – X, sistemas de lentes e goniômetro vertical com o equipamento operando em 40 KV e 25 mA na geometria Bragg–Brentano com precisão de 0,5°/min sobre uma faixa angular $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$

De posse do raio – X a identificação das fases se deu através do programa X'Pert Highscore, onde foram encontrados fichas cristalográficas no banco de dados ICSD (Banco de Dados de Estrutura Cristalinas Inorgânicas - que seriam possíveis candidatos para a confirmação da fase do material – Inorganic Cristal Estructure Database). Para a confirmação da fase utilizou-se o programa DBWSTools 2.4 for Windows (BLEICHER; SASAKI; PAIVA SANTOS, 2000). Neste programa é aplicado o método de Rietveld (RIETVELD, 1967) para a

determinação da quantidade de fase submetida ao raio-X, onde muitos parâmetros são analisados, mas para se determinar a qualidade do refinamento os parâmetros mais importantes é o R_{WP} , que matematicamente é o indicador estatístico de maior significado, pois seu numerador é o residual que é minimizado (SOUSA, 2002) pois é o parâmetro que melhor reflete o refinamento. Outros parâmetros que também são levados em conta no refinamento é o goodness of fit ou parâmetro S , cujo valor para um bom refinamento deve estar abaixo de 1,6, o R_{Bragg} que deve estar abaixo de 9. Todos estes parâmetros indicam a efetividade do refinamento e a real confirmação da fase do material.

4.3 Microscopia eletrônica de Varredura.

O MEV é um aparelho que pode fornecer informações sobre a morfologia, ou seja, características microestruturais e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, sendo um instrumento bastante versátil. Observe os detalhes de medição na Figura 4.2

Figura 4.2: Esquema do Microscópio eletrônico de Varredura.



Fonte: Próprio autor

. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nm são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1nm (YAMAMOTO; YAMADA; NEGISHI, 1997).

Com o objetivo de se estudar a morfologia dos compósitos produzidos, micrografias foram obtidas com ampliação de 10000X Para análise do MEV cujo equipamento utilizado foi o microscópio Quanta 450 FEG – FEI, resolução nominal de 1 nm. Análise de superfície de materiais e análise em alto, baixo vácuo e pressão variável, possuindo vários detectores.

Metalização por ouro (30 nm) e voltagem utilizada de 30 kV(WEST, 2014).

4.4 Espectroscopia Dielétrica na Região de Radiofrequência

Os discos da matriz cerâmica fabricados tiveram suas faces polidas e pintadas com tinta prata e em seguida secada a 600°C. Os cilindros foram inseridas e colocadas no equipamento de medidas para realizar as medidas de impedância em função da frequência em temperatura ambiente e com variação de frequência (30°C–400°C). As medidas foram realizadas através de um analisador de impedância Solartron 1260 conectado a um computador de mesa na faixa de frequência de 0.1 Hz a 10MHz.

Através da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura do cilindro (t) e da área dos eletrodos, calculou-se o valor da permissividade dielétrica (\mathcal{E}). $C(\omega)$ foi obtida através da impedância elétrica $Z(\omega)$, sendo uma quantidade complexa que apresenta uma parte real e imaginária que corresponde as componentes da permissividade real (\mathcal{E}') e imaginária (\mathcal{E}''), conforme Equação 4.2.

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \frac{A}{t} [\mathcal{E}'(\omega) - j\mathcal{E}''(\omega)] \quad (4,2)$$

outra grandeza bastante importante é o ângulo de perda que está relacionado com a defasagem da densidade do fluxo elétrico $D(\omega)$ em relação campo elétrico. A tangente do ângulo de perda é dado por 4.3:

$$\text{tg } \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \frac{\mathcal{E}''(\omega)}{\mathcal{E}'(\omega)} \quad (4.3)$$

Foram determinados o valor da energia de ativação a partir da construção do gráfico de Arrhenius, tanto em relação a condutividade, conforme Equação 4.4, quanto em função da frequência máxima de pico da impedância imaginária (Z''), conforme Equação 4.5.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (4.4)$$

$$f_{Z''_{Max}} = f_{Z''_{Max_0}} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (4.5)$$

o coeficiente de variação de capacitância com a temperatura (TCC) foi calculado de acordo com a Equação 4.6;

$$TCC = \frac{C_{100} - C_{30}}{C_{30}(100 - 30)} \quad (4.6)$$

em que C_{100} é a capacitância medida a 100°C e C_{30} é a capacitância medida a temperatura ambiente de 30°C.

4.5 Espectroscopia Dielétrica na Região de Micro-ondas

Para as medidas na região de micro-ondas as amostras utilizadas foram prensadas, uniaxialmente a 600MPa, em moldes cilíndricos de aço inoxidável de tal maneira que após a sinterização os diâmetros variaram de 12,1 – 14,7 mm e as alturas entre 5,8 – 7,2 mm. A temperatura de sinterização na qual foram submetidas as amostras SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80 foi a mesma para as peças menores utilizadas na espectroscopia de impedância, ou seja, 1200°C por 2,5h com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As medidas das propriedades dielétricas em micro-ondas foram realizadas utilizando o analisador de rede HP 8719ET da Agilent empregando o método de Hakki Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960) com base na identificação da frequência do modo TE_{011} .

As medidas do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) foram realizadas na faixa de temperatura entre 25°C–80°C. Os coeficientes foram calculados a partir da inclinação da curva de regressão linear dos pontos de frequência de ressonância medidos para cada temperatura entre 25°C-80°C pela Equação 4.7:

$$\tau_f = \frac{1}{f_{25}} \frac{\Delta f}{\Delta T} = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} \quad (4.7)$$

Onde Δf é a diferença entre a frequência final (f_{80}) e a frequência inicial do processo (f_{25}) e ΔT é a diferença entre a temperatura final (80°C) e a temperatura inicial (25°C). A unidade τ_f é em ppm/°C.

Também na faixa de micro-ondas e utilizando um analisador de rede da Agilent N5230A com a técnica introduzida por (LONG; MCALLISTER; LIANG SHEN, 1983), na qual as amostras na configuração de ressoador dielétrico são excitadas por um cabo coaxial estando acima de um plano de terra com dimensões iguais a 35,50 cm x 30,00 cm x 0,2 cm. O cabo é conectado a um plano de terra através de um conector SMA soldado a este plano. (RODRIGUES, 2014). A frequência de ressonância do ressoador na antena ($f_r = f_0$) é o valor

de frequência para o qual a perda de retorno (S_{11}) é mínima. Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 dB indicam que toda energia é devolvida a fonte (BALANIS, 1989; KAJFEZ ; GUILLON, 1986; LUCK ; LEUNG, 2003). A largura de banda de uma DRA é calculada pela Equação 4.8:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}} \quad (4.8)$$

Onde Δf é a variação da frequência a -10 dB e s é o VSWR, que é a relação de onda estacionária desejada na entrada do DRA. Procura-se o melhor acoplamento do DR em relação ao probe, então os parâmetros de impedância (Carta de Smith) e perda de retorno (S_{11}) são medidos. A posição que indicar a menor perda de retorno indica o melhor casamento de impedância (50Ω) entre o DR e o probe. Também leva-se em conta os espaço de ar (gaps) entre a amostra e o plano de terra e entre a amostra e o probe, que é consequência de imperfeições nas amostras e no plano de terra.

4.6 Picnometria (Método de Arquimedes)

O método de Arquimedes aplicado é o método utilizado que trata da densidade de amostras porosas. As amostras foram medidas em uma balança de precisão (0.1 mg) e essa medida chamou-se de massa seca (m_s). Em seguida separadamente as amostras foram submergidas com água destilada durante 24 h. A massa do Becker vazio e com água destilada foi medida na mesma balança de precisão. No dia seguinte a temperatura em temperatura ambiente em torno de 28°C as amostras foram retiradas e medidas na balança, a esta medida chamamos de massa úmida (m_u). Em seguida retirou-se a amostra e mediu-se a massa de água no picnômetro. Após este procedimento as amostras foram colocadas no picnômetro uma a uma para determinação da massa aparente, detalhes são mostrados na Figura 4.3.

Figura 4.3: Picnômetro



Fonte: (MAZALI, 2010)

Os valores encontrados de massa seca, massa úmida e massa aparente das amostras sinterizadas a 1200°C foram utilizados para determinação da densidade experimental a partir da Equação 3.25 do Tópico 3.3. A densidade teórica pode ser determinada de duas formas: a partir do refinamento de Rietveld e calculadas por meio da contribuição percentual de cada fase de acordo com a Equação 4.9 (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012). A comparação entre os valores da densidade experimental e teórica podem ser utilizados para se calcular as densidades relativas e a porcentagem de porosidade na matriz cerâmica dos compósitos. Detalhes serão discutidos nos resultados.

$$\rho_{comp} = \frac{100}{\frac{\%SCNO}{\rho_{SCNO}} + \frac{\%TiO_2}{\rho_{TiO_2}}} \quad (4.9)$$

onde;

ρ_{comp} : Densidade teórica do monocristal do compósito ($g \cdot cm^{-3}$)

$\%SCNO$: Porcentagem em massa do SCNO no compósito

$\%TiO_2$: Porcentagem em massa do TiO_2 no compósito

ρ_{SCNO} : Densidade teórica do monocristal do SCNO ($g \cdot cm^{-3}$)

ρ_{TiO_2} : Densidade teórica do monocristal do TiO_2 ($g \cdot cm^{-3}$)

Os valores de densidades do monocristal do SCNO e TiO_2 foram obtidos através do refinamento Rietveld das medidas de difração de raio-X das fases puras.

5. RESULTADOS

Nesta seção são mostrados os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento da pesquisa, que se fundamentou em estudo bibliográfico com referências atualizadas, trabalho em laboratório com preparação e elaboração das amostras para em seguida aplicação de técnicas para caracterização microestrutural, morfológica, dielétrica e simulações de antenas e finalizando com discussão dos resultados.

Começamos com a discussão da caracterização estrutural, morfológica e física dos compósitos cerâmicos produzidos. Na seção 5.1 são apresentadas as amostras produzidas identificando suas características geométricas como diâmetro e altura. Na seção 5.2 descrevemos e discutimos a caracterização estrutural das amostras com a realização da difração de raio-X (DRX) e a confirmação da fase através da identificação da estrutura e refinamento de Rietveld para validação. A caracterização morfológica se deu através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) na seção 5.3. A caracterização física do material foi descrita e discutida no tópico 5.4 através da picnometria com o estudo das densidades teórica, experimental e relativas do material.

No tópico 5.5 descrevemos a caracterização dielétrica da amostra na região de radiofrequência realizada a temperatura ambiente e com variação de temperatura e nos três últimos tópicos foram realizados estudos na faixa de micro-ondas para determinação das propriedades dielétricas do material. Na seção 5.6 estudou-se o coeficiente de temperatura da frequência ressonante para análise da estabilidade térmica dos compósitos (τ_f). As técnicas de Hakki-Coleman para determinação e perda dielétrica foi estudada na seção 5.7 e para determinação dos parâmetros de campo distante através de simulações realizadas por software estrutural de altas frequências (HFSS)(@) na seção 5.8 foi realizado um estudo de antenas.

5.1 Amostras Produzidas

As peças são fabricadas de acordo com a técnica requerida para a medida. Para a realização do raio-X trabalhou-se com o pó calcinado e macerado em almofariz com pistilo. Para a realização da picnometria, espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas e τ_f requer a confecção de peças cilíndricas, enquanto técnicas como espectroscopia de impedância em temperatura ambiente e com variação de temperatura, microscopia eletrônica de varredura utilizam-se de cilindros delgados.

É necessário lembrar que no processo de sinterização ocorre a coalescência das partículas com o objetivo de reduzir a porosidade e aumentar a densificação da amostra. Observa-se que o material sinterizado não apresenta sempre as mesmas dimensões da forma utilizada para confeccioná-lo, pois sempre está ocorrendo redução de tamanho de suas medidas geométricas, devido a fatores como tempo e temperatura de sinterização, utilização de ligantes ou aglutinantes, pressão absoluta, taxas de prensagem e aquecimento, prensagem uniaxial ou hidrostática, etc.

Portanto para a realização da picnometria, espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas e τ_f as dimensões geométrica das amostras e a massa estão especificadas na Tabela 5.1, onde na tabela mostra-se a relação raio/altura que deve estar o mais próximo possível de um, pois esta é um dos pré requisitos para a técnica de Hakki Coleman e medidas de monopolo, onde isolamos o modo fundamental TE_{011} para determinação da permissividade e tangente de perda do material. Lixas de carbetto (400, 600, 1200) foram utilizadas para o polimento e acabamento das peças.

Tabela 5.1: Dimensão geométrica das amostras maiores e massa

Amostras	Diâmetro (d) (mm)	Raio (R) (mm)	Altura (a) (mm)	Raio/Altura	Massa (g)
SCNO00	12,14	6,07	5,75	1,06	3,47
SCNO05	14,73	7,36	7,18	1,03	3,35
SCNO10	12,12	6,06	6,09	1,00	3,29
SCNO20	12,41	6,20	6,76	0,92	3,26
SCNO40	12,39	6,20	7,05	0,88	3,23
SCNO60	12,17	6,08	7,23	0,84	3,13
SCNO80	12,14	6,07	5,75	1,06	3,47

Fonte: Próprio autor

Para técnicas como espectroscopia de impedância em temperatura ambiente e com variação de temperatura, microscopia eletrônica de varredura utilizam-se cilindros cerâmicos que são polidos e pintados com tinta prata e secada a 600°C para a remoção de agentes polimerizantes e melhorar o contato entre os eletrodos e as peças. A Tabela 5.2 apresenta os cilindros cerâmicos fabricados.

Tabela 5.2: Cilindros cerâmicos fabricadas

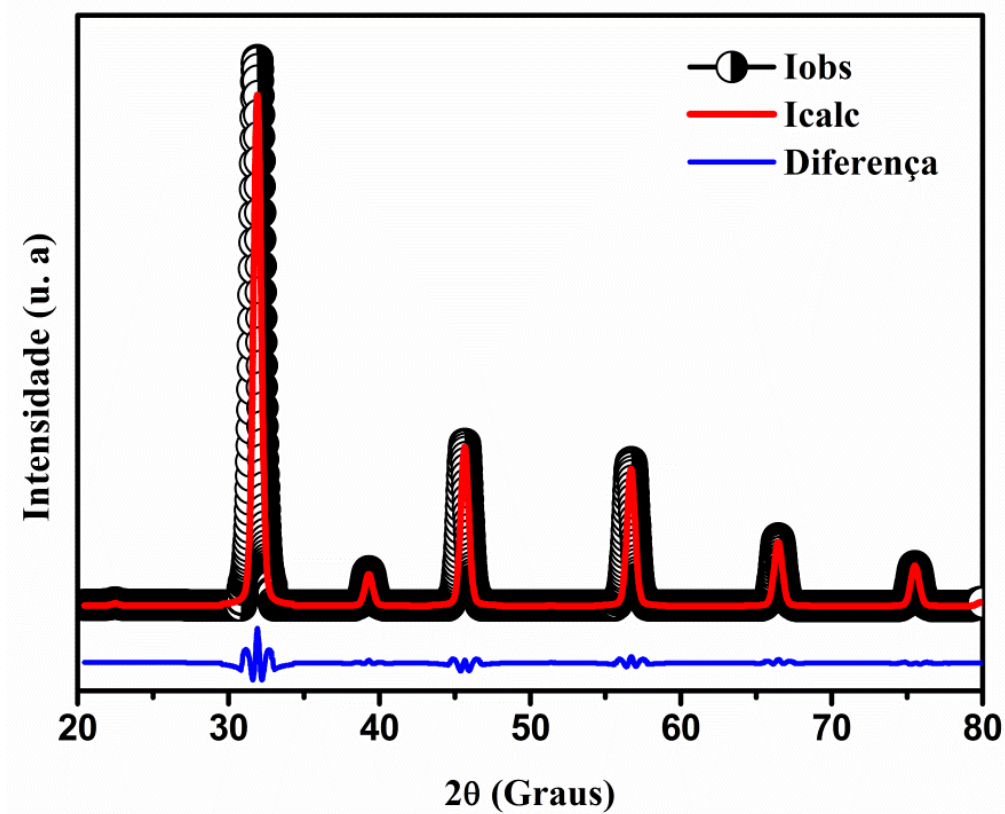
Amostras	Diâmetro (D) (mm)	Raio (R) (mm)	espessura(a) (mm)
SCNO	11,85	5,93	1,62
SCNO00	12,73	6,36	1,49
SCNO05	14,36	7,18	1,15
SCNO08	14,05	7,02	1,20
SCNO09	13,28	6,64	1,27
SCNO10	12,32	6,16	1,41
SCNO20	12,16	6,08	1,76
SCNO40	11,34	5,67	1,70
SCNO60	11,99	5,99	1,82
SCNO80	11,85	5,93	1,62

Fonte: Próprio autor

5.2 Difração de Raios-X

A confirmação da fase do $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) após a etapa de calcinação foi realizada através da difração de raio-X seguida da análise quantitativa analisada pelo método de Rietveld. Com relação a fase pura SCNO a Figura 5.1 mostra o resultado da medida realizada no raio-X após a calcinação de 850° por 6 h. O padrão de difração ICSD utilizado foi o 90384 o PDF : 00 – 052 – 0666. Nos difratogramas apresentados o intervalo angular 2θ variou entre 20° e 80° e as intensidades são medidas em unidades arbitrárias. Percebe-se que a diferença entre o observado e calculado é bastante pequena não apresentando possibilidades para fase secundária.

Figura 5.1: Padrão da difração de raio x para a amostra SCNO



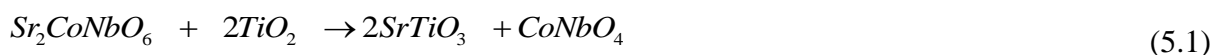
Fonte: Próprio autor

Neste refinamento a fase SCNO foi confirmada ser fase única com 100% em mol, de acordo com a literatura. A fase encontrada foi analisada ser de simetria cúbica de grupo espacial $pm3m$. Fazendo uma discussão do ponto de vista matemático o R_{WP} é o parâmetro estatístico de maior importância no sentido que seu numerador é o residual que é minimizado, por isso é o parâmetro que melhor reflete o refinamento. O parâmetro R_{WP} para esta amostra foi de 11,93%. e o parâmetro $R_P = 9,12\%$, que é o fator de confiança do refinamento, assim como deve estar próximo do fator esperado que para o refinamento estudado foi de $R_{EXP} = 8,04\%$. A densidade calculada para a fase do SCNO foi de $6,72\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e o volume de célula igual a $63,55 \text{ \AA}^3$. Os parâmetros de célula confirmaram a geometria cúbica do cristalito sendo que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e $a = b = c = 3,975 \text{ \AA}$. Os parâmetros de rede apresentaram um bom refinamento na difração de raio - x em pó e próximo do padrão ICSD utilizado.

Outro parâmetro muito útil para indicar um bom refinamento é o parâmetro S ou adequação do ajuste (goodness off fit). Para um bom refinamento $S \leq 1,6$ (PAIVA et al., 2016) abaixo deste valor o refinamento é considerado satisfatório. Para o refinamento do SCNO $S = 1,48$.

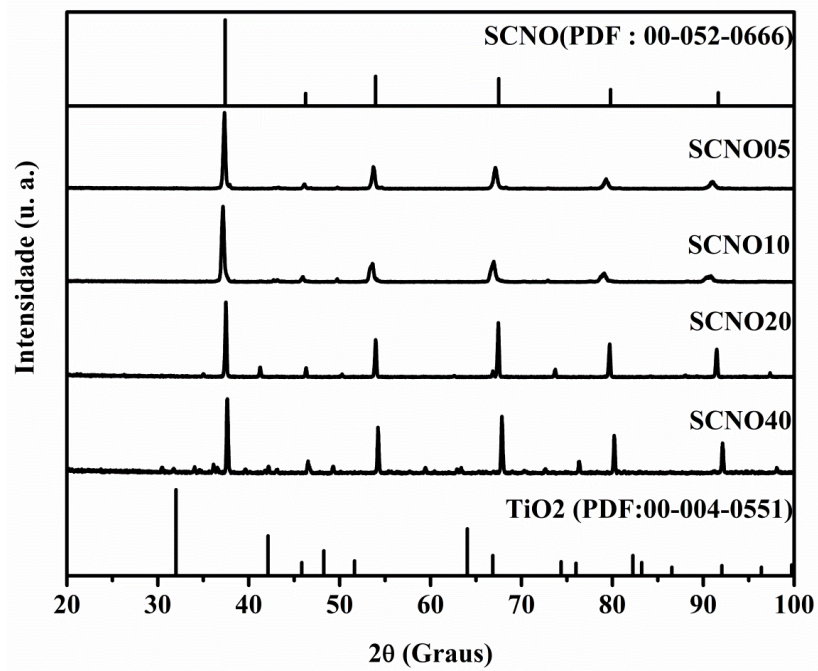
Após a obtenção da fase desejada SCNO, foram produzidos compósitos com a adição do óxido de titânio (TiO_2) com o objetivo de combinar características da perovskita com as características do óxido de titânio anatase, que possui, por exemplo coeficiente de temperatura da frequência ressonante positivo ($\tau_f=450\text{ppm}/^\circ\text{C}$). Espera-se com a mistura se obter um τ_f próximo de zero, que é um dos objetivos deste material.

Os compósitos foram misturados em almofariz e homogeneizados com pistilo e em seguida colocados no forno para sinterização, que ocorreu a 1200°C . A Figura 5.2 representa os difratogramas da série SCNO- TiO_2 dos compósitos SCNO05, SCNO10, SCNO20 e SCNO40, enquanto a Figura 5.3 mostra o difratogramas dos compósitos SCNO60 e SCNO80. Os difratogramas mostram a evolução dos picos do óxido de titânio e dos picos de SCNO com o aumento da concentração de TiO_2 é facilmente observado nestas medidas que os picos de TiO_2 são visíveis somente em composições em concentrações acima de 40% e um deslocamento dos picos dos planos (110) para a fase SCNO é também notável com o aumento da concentração de TiO_2 . Estes dois fatores podem ser explicados pela reação entre o SCNO e o TiO_2 , resultando em SrTiO_3 (STO) e uma outra fase resultante da reação entre o Co_2O_3 e Nb_2O_5 . Nestes resultados foi utilizado o padrão da difração de NbO_2 (PDF: 00 – 017 - 0717). Este óxido de nióbio utilizado para comparação é isoestrutural ao CoNbO_4 (CNO), note que o número de oxidação no NbO_2 pode ser devido a combinação do Co^{+3} e Nb^{+5} , resultando em um estado de oxidação média +4. A provável reação é mostrada na Equação 5.1.



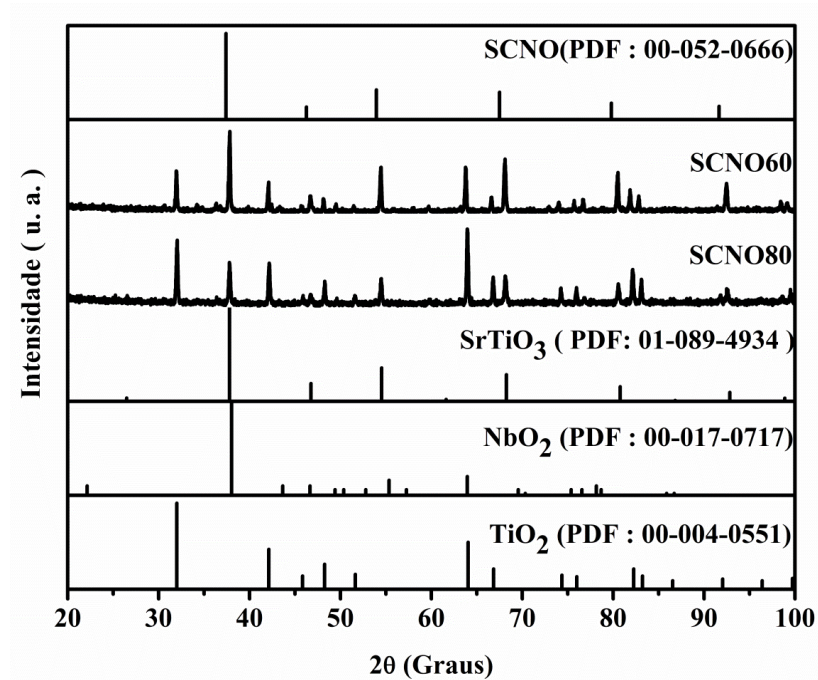
Nesta reação os resultados observados na difratometria mostraram a presença de óxido de titânio nos picos acima das concentrações de 40% (em massa) e o deslocamento do plano (110), pela reação dois mols de TiO_2 são necessários para a conversão de SCNO em STO, isto é a completa conversão do SCNO em STO somente é possível quando a razão molar for 1:2. Nos dados experimentais esta conversão é somente observado na composição acima de 40% , em que a razão SCNO – TiO_2 , é 1:3,5 com excesso de óxido de titânio, nesta reação é somente possível ver picos relacionados ao titânio acima da composição de 40%. O deslocamento observado no plano (110) do SCNO é a própria formação da estrutura STO com o aumento da concentração de TiO_2 .

Figura 5.2: Difração de raio-X dos compósitos SCNO05, SCNO10, SCNO20 e SCNO40



Fonte: Próprio autor

Figura 5.3: Difração de raio-X dos compósitos SCNO60 e SCNO80



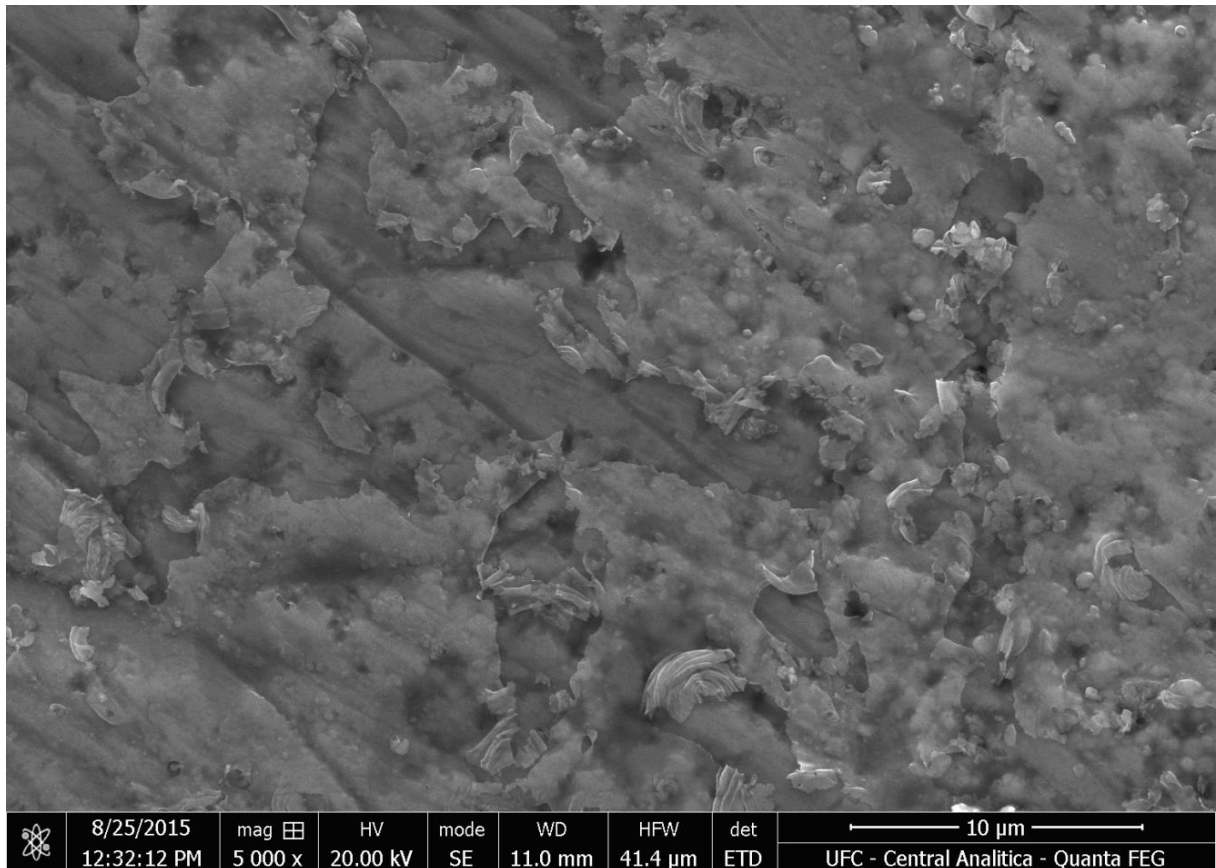
Fonte: Próprio autor

5.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A seguir são apresentados os resultados da microscopia eletrônica de varredura. A melhor resolução observada em todas as medidas é a de $10\mu\text{m}$. A voltagem utilizada foi de 30 kV e o aumento escolhido foi o de 10 000 x pela qualidade das micrografias apresentadas.

Nas Figuras 5.4 a 5.10 observa-se com detalhes as micrografias das amostras SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80, respectivamente a microscopia da fase pura revela que há uma boa homogeneidade do material e também mostra a presença de aglomerados e alguns poros, mas quando comparado a outros compostos apresenta alta densificação como mostra a picnometria no tópico 5.4.

Figura 5.4: Micrografia do SCNO00

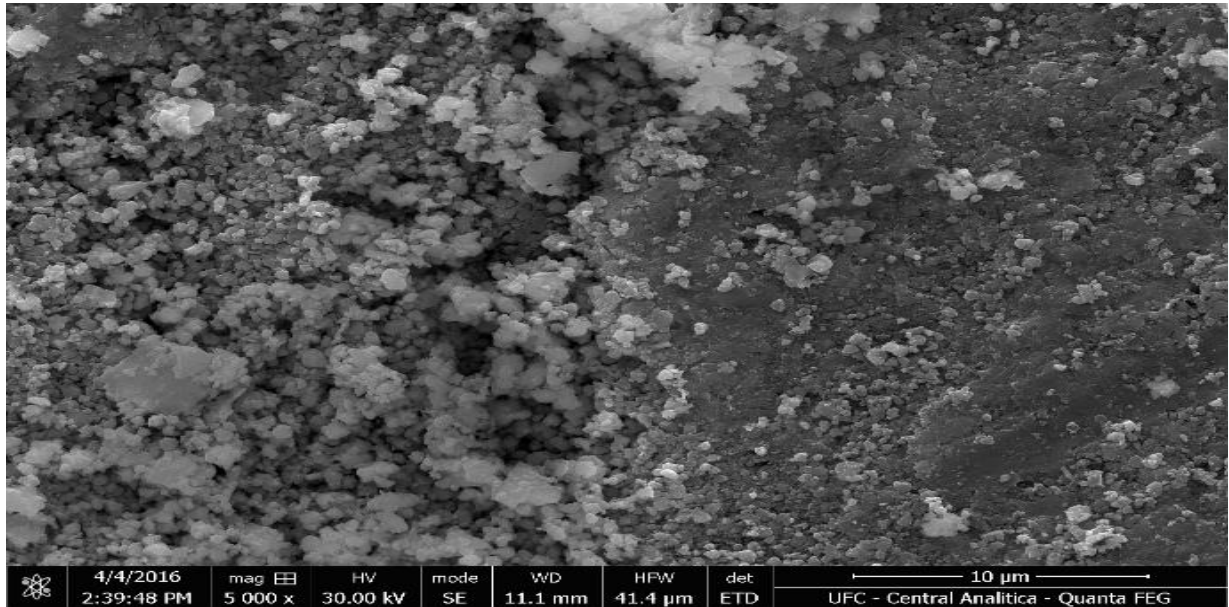


Fonte: Próprio autor

Para a micrografia SCNO05 na Figura 5.5, percebe-se a presença de duas fases distintas, sendo uma delas de aspecto granular, enquanto a outra mostra uma morfologia de placas apresentando boa densificação. Para a amostra SCNO10, mostrado na Figura 5.6, verifica-se um relevo com mais poros, mostrando nitidamente a formação de granulados com

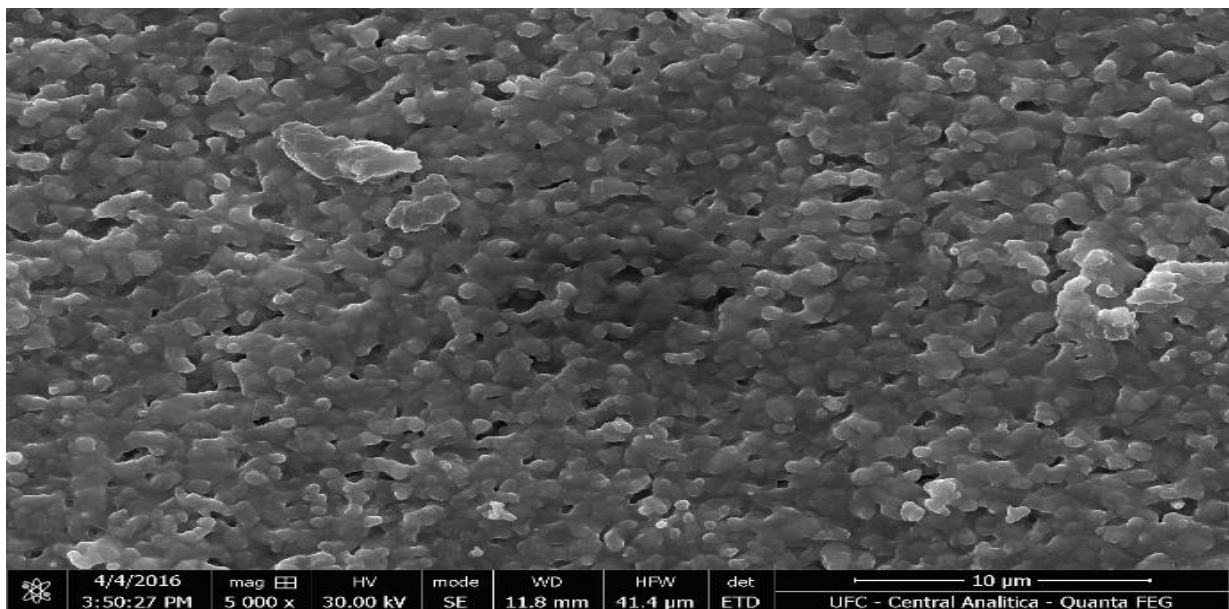
placas e um processo não muito bom de densificação da amostra. Não se percebe a presença de grãos nítidos como na amostra SCNO05.

Figura 5.5: Micrografia do SCNO05



Fonte: próprio autor

Figura 5.6: Micrografia do SCNO10

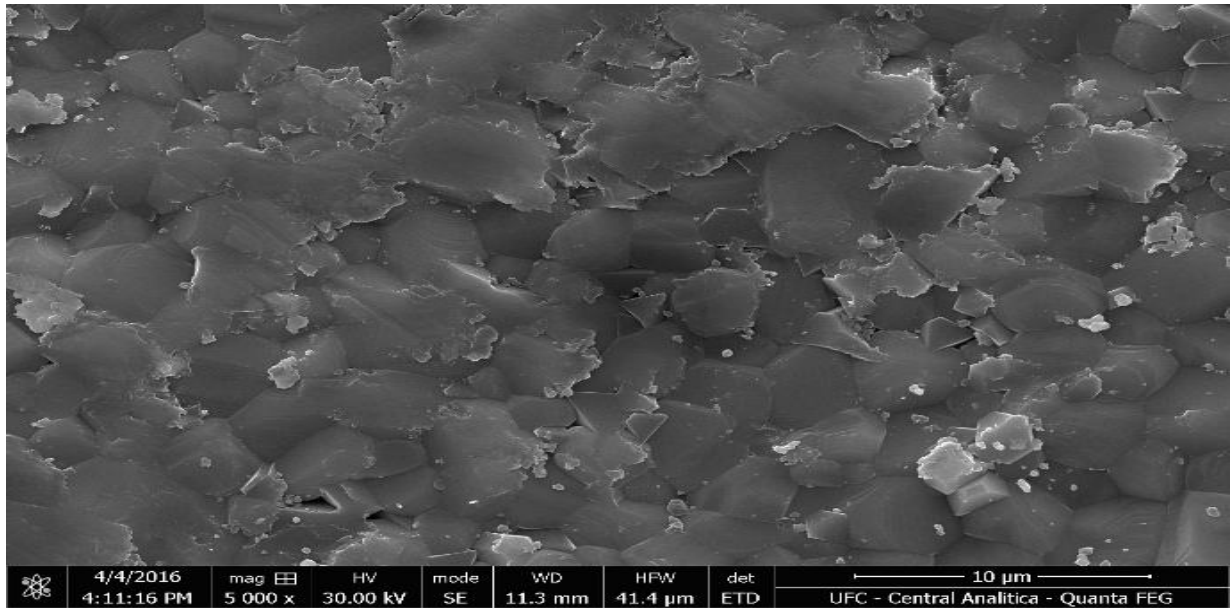


Fonte: Próprio autor

A amostra SCNO20, Figura 5.7, apresentou o melhor resultado para sua densificação, como mostrará a picnometria, nesta micrografia percebe-se a presença de grãos crescidos e compactados. Este crescimento do grão deve ser indício de uma nova fase como revela os

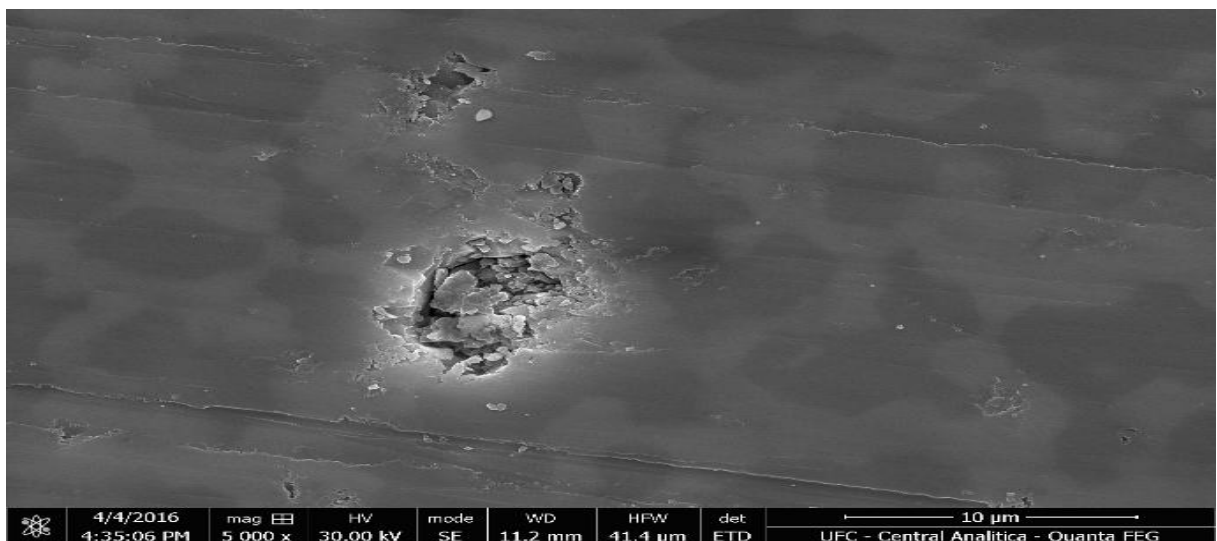
difratogramas das amostras. A amostra SCNO40, SCNO60 e SCNO80 são mostradas suas micrografias respectivamente nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10. Observa-se que a partir da amostra SCNO40 há um aumento do grão com poros. A densidade dessas amostras cai, conforme indica o estudo da picnometria. Não há uma definição do grão relativo ao SCNO e ao óxido de titânio (TiO_2).

Figura 5.7: Micrografia do SCNO20



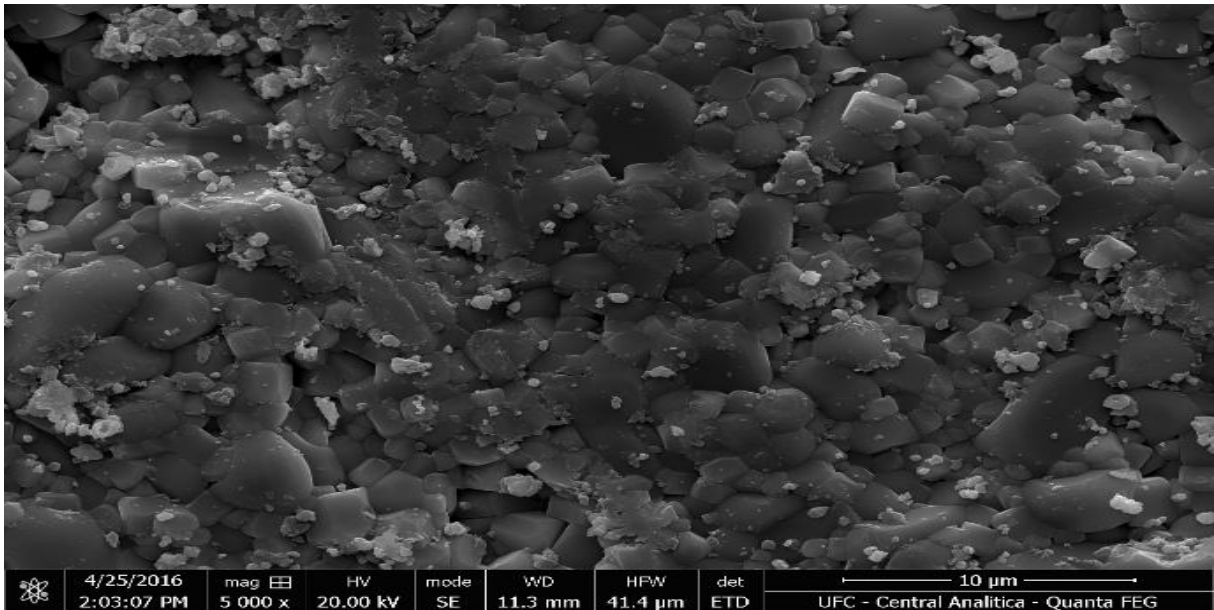
Fonte: Próprio autor

Figura 5.8: Micrografia do SCNO40



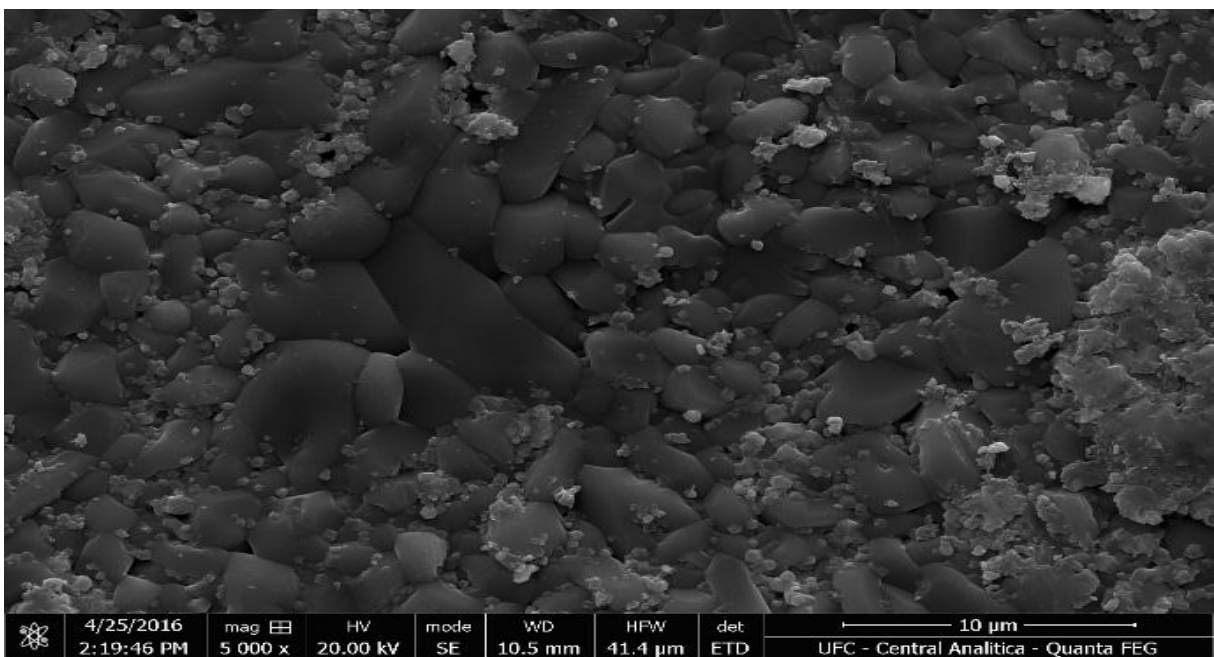
Fonte: Próprio autor

Figura 5.9: Micrografia do SCNO60



Fonte: Próprio autor

Figura 5.10: Micrografia do SCNO80



Fonte: Próprio autor

5.4 Picnometria

A densidade dos compósitos cerâmicos fabricadas foram medidas pelo método de Arquimedes (Picnometria) em matrizes cilíndricas de dimensões aproximadas de 6mm–7mm com alturas variando de 6mm–7mm. A densidade relativa dos compósitos foram calculadas para verificação da efetividade do processo de sinterização.

A densidade teórica dos compósitos foi obtida pelas Equação 5.2, em conjunto com as densidades dos monocristais do SCNO e TiO₂ obtidas através do refinamento de Ritveld.

$$\rho_{comp.} = \frac{100}{\frac{\%SCNO}{\rho_{SCNO}} + \frac{\%TiO_2}{\rho_{TiO_2}}} \quad (5.2)$$

onde $\rho_{comp.}$ é a densidade do compósito, $\%SCNO$ é a porcentagem em massa do SCNO no compósito, $\%TiO_2$ é a porcentagem em massa do TiO₂ no compósito, ρ_{SCNO} é a densidade teórica do monocristal do SCNO, enquanto ρ_{TiO_2} é a densidade teórica do monocristal de TiO₂. As densidades mencionadas tem como unidade g.cm⁻³. A Tabela 5.3 mostra as densidades experimentais, teóricas e relativas dos compósitos analisados.

Tabela 5.3: Densidades experimental, teórica e relativa

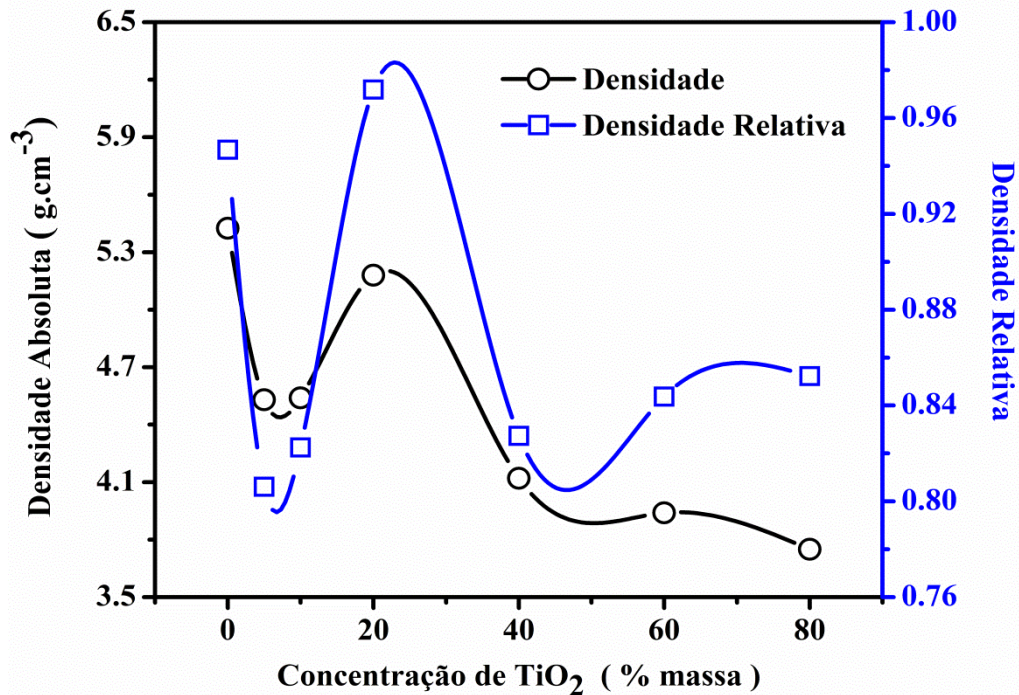
Amostras	$\rho_{Experimental}$ (g.cm ⁻³)	$\rho_{Teórico}$ (g.cm ⁻³)	$\rho_{Relativa}$ (%)
SCNO00	5.43	5.62	96.62
SCNO05	4.53	5.53	81.92
SCNO10	4.54	5.43	83.61
SCNO20	5.18	5.25	98.7
SCNO40	4.12	4.93	83.57
SCNO60	3.94	4.64	84.91
SCNO80	3.75	4.39	85.42

Fonte: Próprio autor

A eficiência da sinterização foi confirmada pela picnometria. Da Tabela 5.3 percebe – se que a densidade relativa do SCNO00 está em torno de 97%, que demonstra alta eficiência de sinterização do processo de fabricação da matriz cerâmica SCNO. A adição do óxido de titânio no SCNO apresenta dois objetivos importantes, sendo o primeiro a melhora do

processo de sinterização, pois muitos trabalhos científicos reportam o uso do óxido de titânio como agente sinterizante (CAMPOS et al., 2015) e o segundo interesse é porque o TiO_2 tem τ_f oposto ao do SCNO (SEBASTIAN, 2008), justificando a formação dos compósitos buscando sempre o τ_f mais próximo de zero quanto possível. As densidades para os compósitos SCNO– TiO_2 foram mostrados na Tabela 5.3 e graficamente na Figura 5.11.

Figura 5.11: Valores das densidades absolutas e relativas para todos os compósitos.

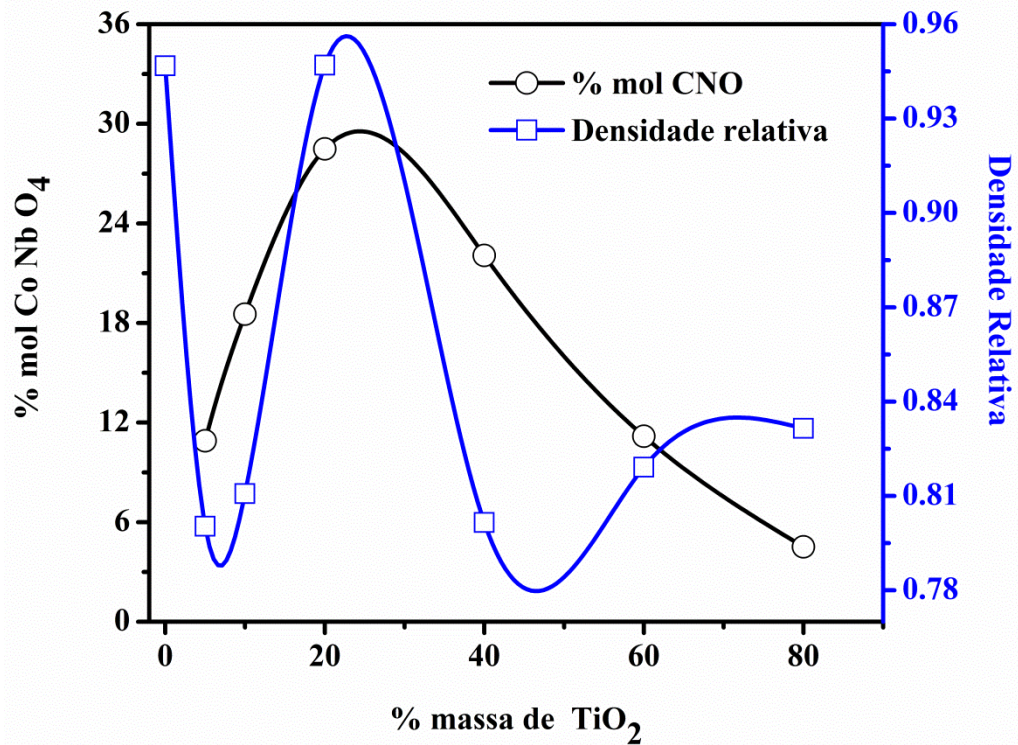


Fonte: Próprio autor

Fazendo-se um análise geral da densidade dos compósitos percebe-se uma diminuição das densidades quando comparamos ao SCNO, isto pode ser atribuído a presença do óxido de titânio, pois sua densidade de $4,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, é bem menor que a do SCNO $5,62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, embora a evolução do perfil das densidades como uma função da concentração, observada na Figura 5.11 demonstra que não existe nenhum comportamento esperado com a densidade máxima e a densidade relativa da série de compósitos. O máximo apresentado na Figura 5.11 pode ser explicado pela mais alta concentração da provável fase do CNO, como mostrado na Figura 5.12. Com a hipótese formulada com as medidas da difração do raio-X as fases de STO e TiO_2 , apresentam os mais altas valores de temperaturas de sinterização e o CNO atuaria como agente sinterizante para o STO – TiO_2 após a reação do SCNO – TiO_2 . Para concentrações acima de 20% o CNO começa a diminuir devido aos pequenos valores de SCNO utilizados para gerar esta fase diminuindo assim os valores de densidades. A densificação observada pode ser observada nas Figuras 5.4-5.10, que mostra as micrografias das amostras do

SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.

Figura 5.12: Variação da composição do CoNbO_4 e densidade relativas do CoNbO_4 e densidade relativas das concentrações de TiO_2 .



Fonte: Próprio autor

5.5 Espectroscopia de Impedância em Radiofrequência

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da técnica de espectroscopia de impedância na região de radiofrequência do espectro eletromagnético. Temos como objetivo caracterizar as amostras cerâmicas com fase principal $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ com as adições de TiO_2 , que foram denominadas SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80. Através da impedância complexa busca-se obter informações da permissividade do material, das perdas dielétricas associadas ao material, da condutividade da amostra, do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) e da energia de ativação responsável por realinhar os dipolos elétricos a medida que a temperatura está variando. Todos esses parâmetros podem ajudar a fornecer uma interpretação das características deste material, que intimamente está relacionada com sua microestrutura. Os valores da permissividade ϵ'_r e tangente de perda dielétrica são listadas na Tabela 5.4 nas frequências de 100Hz, 10kHz e 100kHz para a temperatura ambiente de 30°C.

Tabela 5.4: Valores da permissividade e tangente de perda dielétricas a 100Hz, 10kHz e 100kHz

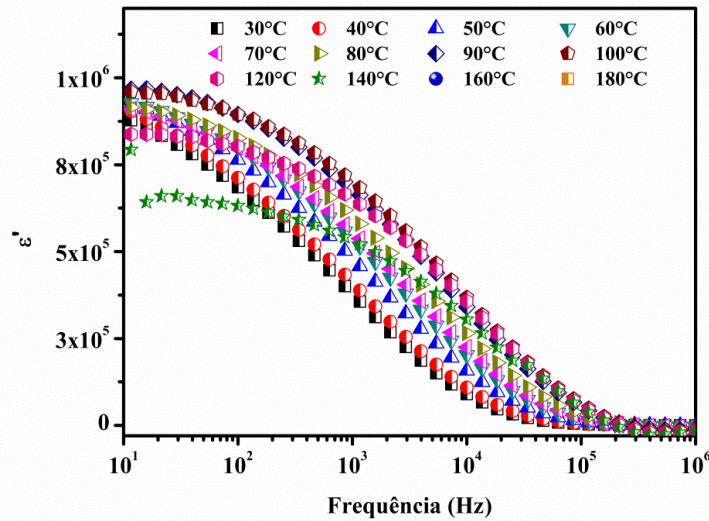
Amostras	100Hz		10kHz		100kHz	
	\mathcal{E}'_r	$Tg \delta$	\mathcal{E}'_r	$Tg \delta$	\mathcal{E}'_r	$Tg \delta$
SCNO00	684942,57	808	89656,39	1,94	4117,44	7,16
SCNO05	208629,62	2,198	11521,53	253	589,43	6,99
SCNO10	402,05	1,90	58,73	0,56	40,51	0,22
SCNO20	79,09	0,18	68,20	0,027	66,72	0,012
SCNO40	90,85	0,050	86,31	0,0047	86,10	0,0046
SCNO60	109,87	0,053	105,34	0,017	103,37	0,0097
SCNO80	95,86	0,035	91,78	0,017	89,94	0,010

Fonte: Próprio autor.

O maior valor de permissividade dielétrica foi para o SCNO00 que apresenta propriedades colossais já discutido anteriormente. As menores perdas são para o compósito SCNO40 nas frequências de 10kHz e 100kHz, apresentado valores respectivos de 0,0047 e 0,0046. Pode-se perceber ainda que com a adição do óxido de titânio, que apresenta permissividade bem menor que o SCNO em RF, a permissividade dos compósitos diminui com o aumento da adição e após a porcentagem de 20% passa a aumentar. Isto pode ser explicado pelo óxido de titânio que além de diminuir a permissividade do SCNO também reage com o mesmo, conforme explicado na seção que discute raios-X. Para porcentagens de titânio acima de 20% tem-se uma grande concentração de titânio em mol. Como em nossa teoria há formação do titanato de estrôncio, que eleva novamente a permissividade dielétrica do material em questão. Com o aumento da adição de titânio percebe-se que a tangente de perda diminui, sendo que acima da porcentagem de 20% a tangente de perda fica entre 10^{-1} e 10^{-3} , como estes valores de perda são pequenos este material pode ser utilizado como dispositivos que trabalham em RF. A Figura 5.13 mostra a variação da permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras analisadas: SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80. Pode-se observar para todas as amostras que os valores da permissividade dielétrica real ou constante dielétrica diminuem com o aumento da frequência e aumenta com valores maiores de temperatura. Este comportamento influencia a condutividade ac e mostra-se em toda a faixa de frequência. As mudanças com a frequência são devido aos processos de relaxação, segundo (JONSCHER, 1999) a dispersão da constante real da permissividade com a frequência é característica de

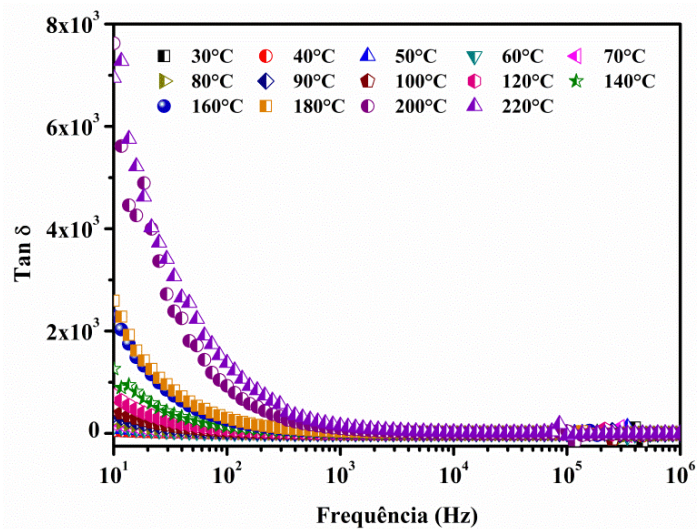
fenômenos de relaxação dielétrica.

Figura 5.13: Permissividade em função da variação de temperatura e frequência



Fonte próprio autor

Figura 5.14: Perda dielétrica em função da frequência e temperatura para a amostra SCNO00



Fonte: próprio autor

Nos gráficos da Figura 5.13 e 5.15(a-f) percebe-se que com o aumento da porcentagem do óxido de titânio a ordem de grandeza da permissividade real diminui da amostra pura SCNO00, cujos valores são da ordem de 10^6 , considerada permissividade colossal, para a mostra SCNO80, sendo seus valores da ordem de 10^2 a 10^3 . Esta diminuição mostra claramente o efeito do oxido de titânio e das reações ocorridas gerando as fases STO e CNO. As Figura 5.14 e 5.16 (a-f) apresenta a variação da tangente de perda dielétrica com a frequência e temperatura para toda a série. Observa-se que o valor da tangente de perda dielétrica tende a diminuir com o aumento da frequência e alcança menores valores acima de 1MHz. O valor da tangente de perda aumenta com o aumento do valor da temperatura para

todas as amostras analisadas, nota-se ainda que a medida que a concentração de titânio aumenta ocorre uma diminuição da tangente de perda dielétrica, isto ocasionado pelo titânio que apresenta baixa perda dielétrica, sendo visualizado mais acentuadamente nas Figuras 5.16 (e-f). Em todas as amostras há uma certa dispersão em baixa frequência com o aumento da temperatura, sendo mais acentuado nas figura 5.16(f), que pode ser atribuído a cargas espaciais. Nas Figuras 5.16(d-e) há um pico não muito definido entre as frequências 10^2 e 10^4 Hz, indicando possível fenômeno de relaxação dielétrica.

Figura 5.15: Permissividade em função da temperatura e frequência para as amostras a)SCNO05 b) SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCNO80

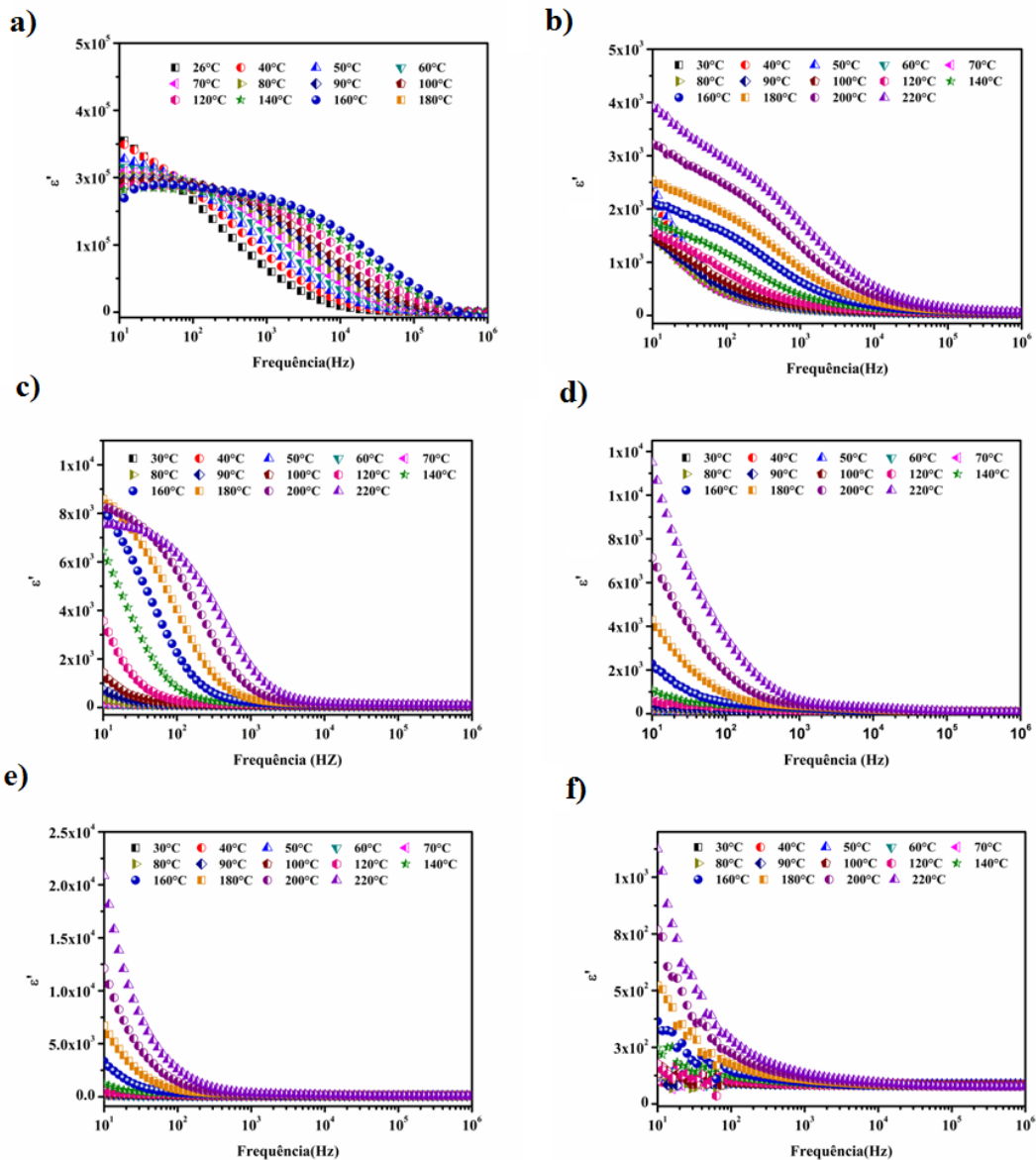
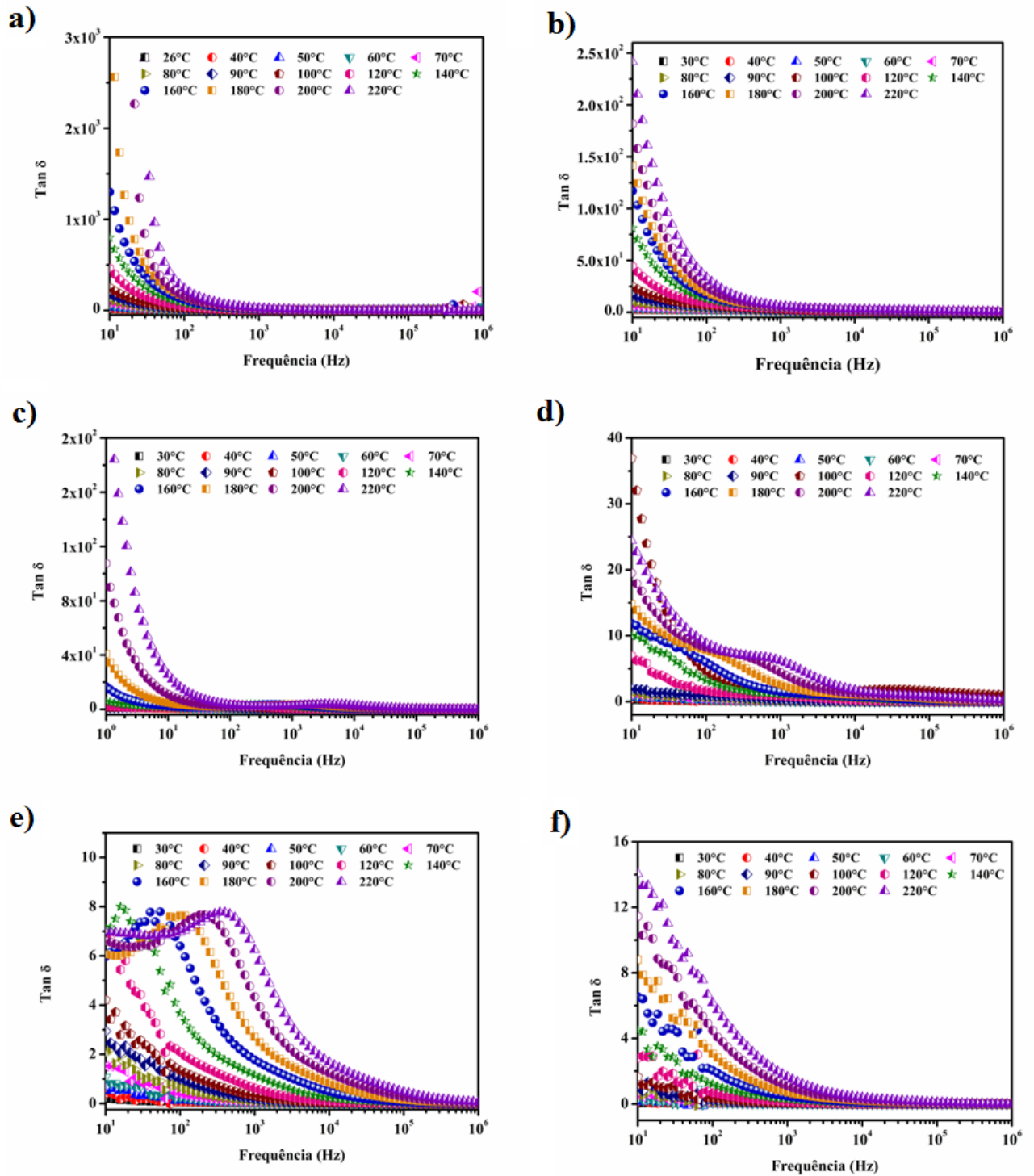


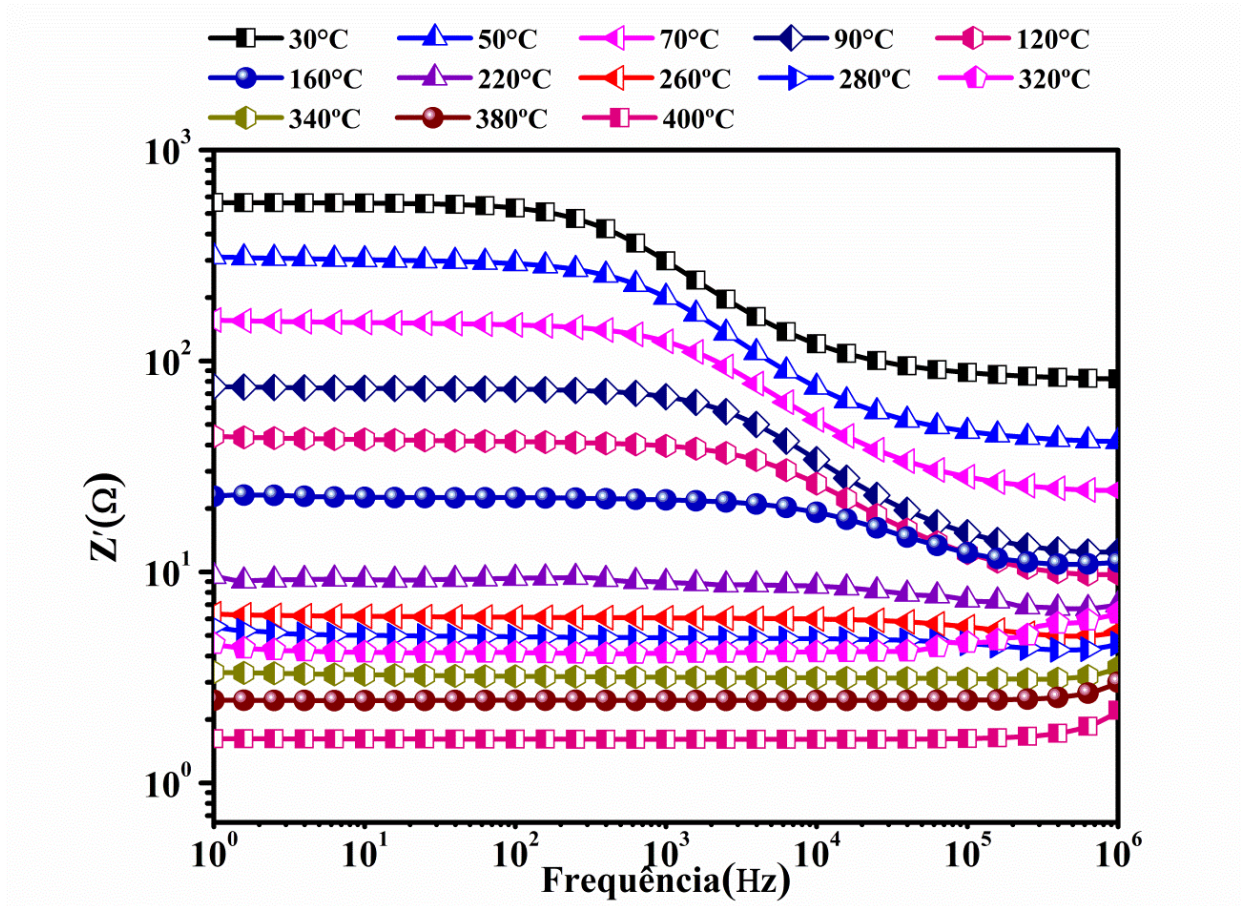
Figura 5.16: Tangente de perda dielétrica para as amostras a)SCNO05 b)SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCNO80



Fonte: Próprio autor

Na figura 5.17 observa-se a variação da parte real da impedância da amostra do SCNO00 em função da frequência e da variação de temperatura (30°C – 400°C)

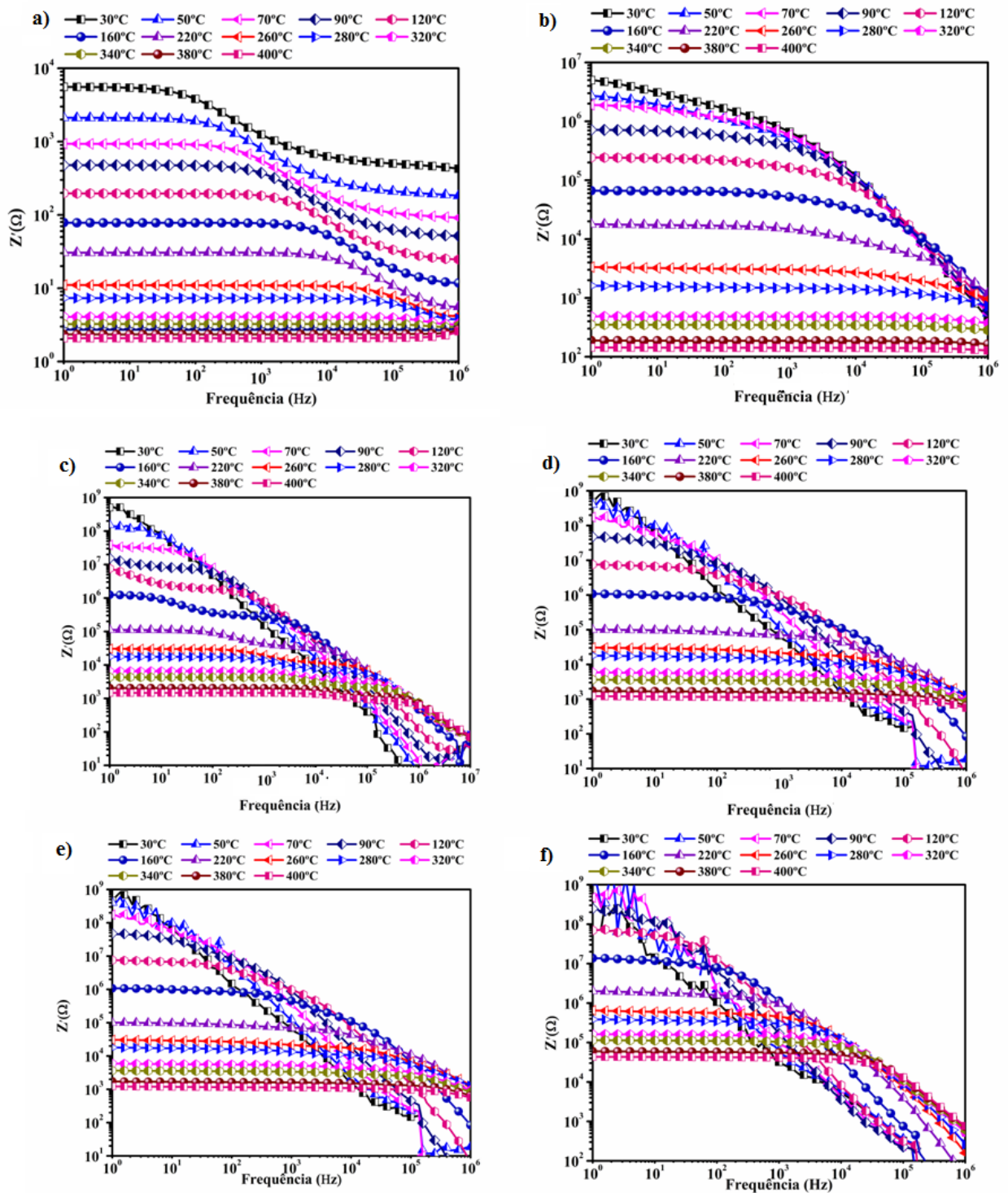
Figura 5.17: Impedância real com variação de temperatura e frequência



Fonte: Próprio autor

Percebe-se que a impedância real das amostras adicionadas em relação ao SCNO puro aumentam algumas ordens de grandeza. Altos valores de Z' em baixa frequência indicam predominância do efeito de polarização. A impedância real para a amostra pura mostra uma região de dependência da frequência, conforme Figura 5.17. Isto acontece para uma região de baixa frequência numa faixa que vai de 1Hz a 100Hz.

Figura 5.18: Impedância real com variação de temperatura e frequência para as amostras a)SCNO05 b)SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCNO80

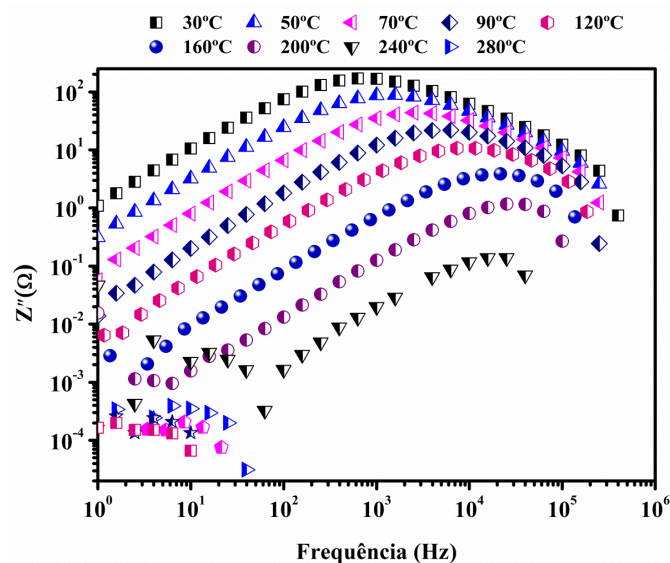


Fonte: Próprio autor

Para o SCNO00 a região independente da frequência estende-se até 10^2 Hz e esta região aumenta com o aumento da temperatura, enquanto o mesmo ocorre para a amostra

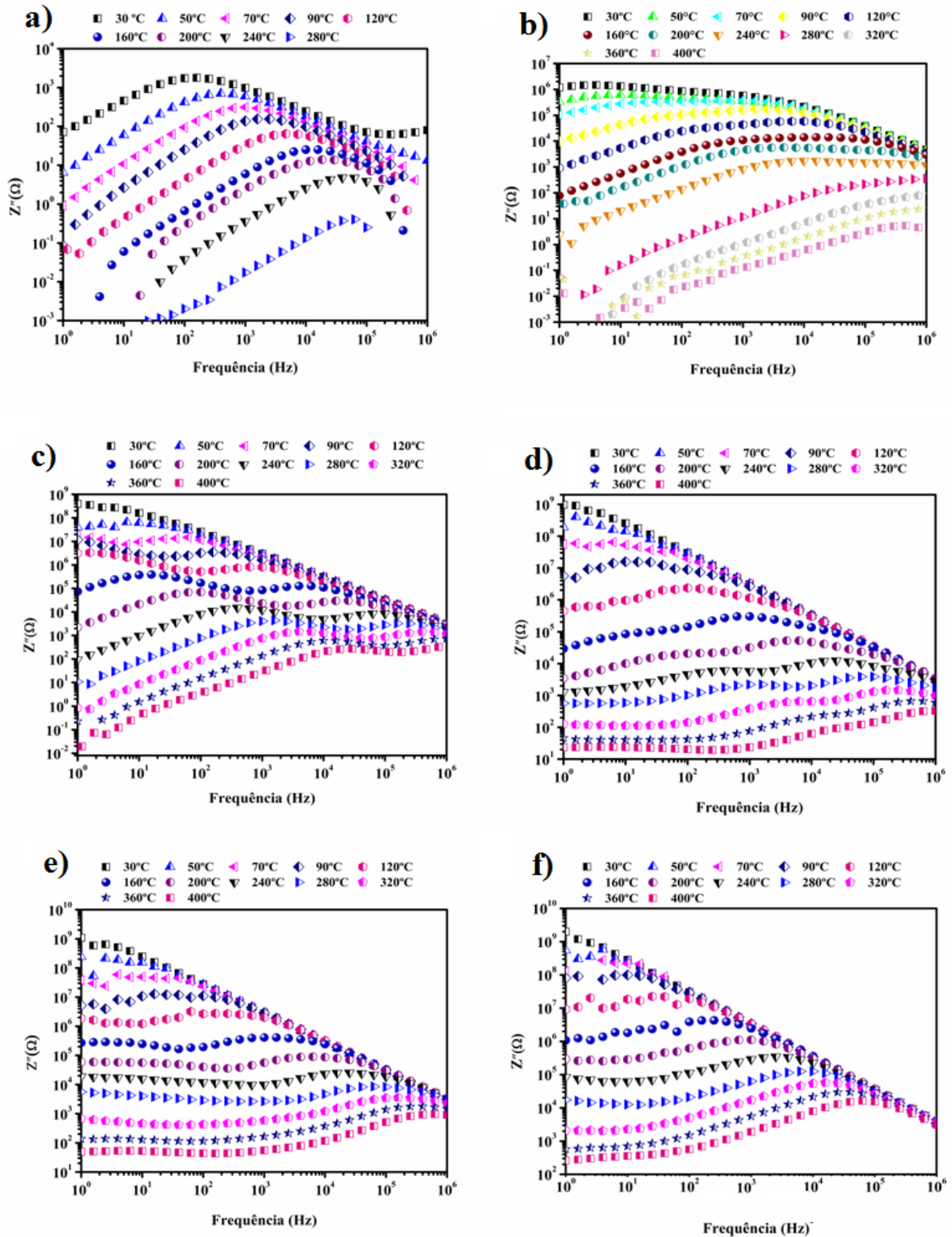
SCNO05, conforme Figura 5.18 (a). Nas demais amostras, conforme Figura 5.18, em baixas temperaturas não há região independente da frequência, percebendo-se em todo o range que a dependência aumenta com o aumento da temperatura. Para as amostras SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80, Figura 5.18 (a-f) há um declínio da impedância de maneira muito rápida em baixa temperatura. Com o aumento da frequência verifica-se uma diminuição da impedância real, como esperado, indicando um possível aumento da condutividade em corrente alternada, portanto com influência inversamente proporcional sobre a impedância real. Nestas amostras a convergência das curvas no lado de maior frequência pode sugerir uma possível liberação de cargas espaciais e conseqüentemente diminuindo a barreira de energia nos compósitos cerâmicos. Este fenômeno é notado pela coalescência em altas frequências da impedância de todas as temperaturas medidas. As amostras com adição acima de 10%, Figura 5.18 (c-f), de adição de TiO_2 tem apresentado altas impedâncias comparadas ao SCNO00. A Figura 5.19 mostra a impedância imaginária para o SCNO00 com uma região distinta, indicando que há um pico de relaxação na faixa de 10^2 Hz a 10^5 Hz. O pico vai se deslocando para altas frequências com o aumento da temperatura, este deslocamento ocorre com um pico de máximo em todas as temperaturas, indicando uma ativa condução associada com reorientação dos dipolos, esses deslocamentos são característicos de sistemas com permissividade elevadas, bem como condução localizada devido a efeito de grão e contorno de grão. Pode-se perceber que o comportamento da parte imaginária dos picos de impedância deslocam-se para regiões de mais altas frequências, conforme Figura 5.19 e Figura 5.20 (a-f).

Figura 5.19: Impedância imaginária como função da frequência e temperatura



Fonte: Próprio autor

Figura 5.20: : Impedância imaginária como função da frequência e temperatura para as amostras a)SCNO05 b)SCNO10 c)SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f)SCNO80

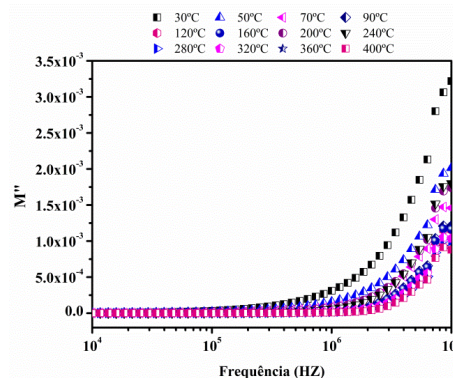


Fonte: Próprio autor

O pico de impedância diminui conforme a temperatura está aumentando, isto é devido a orientação dos dipolos em temperaturas mais elevadas, aumentando a impedância complexa momentaneamente, após a relaxação ocorre a ativação de uma condução que somada a

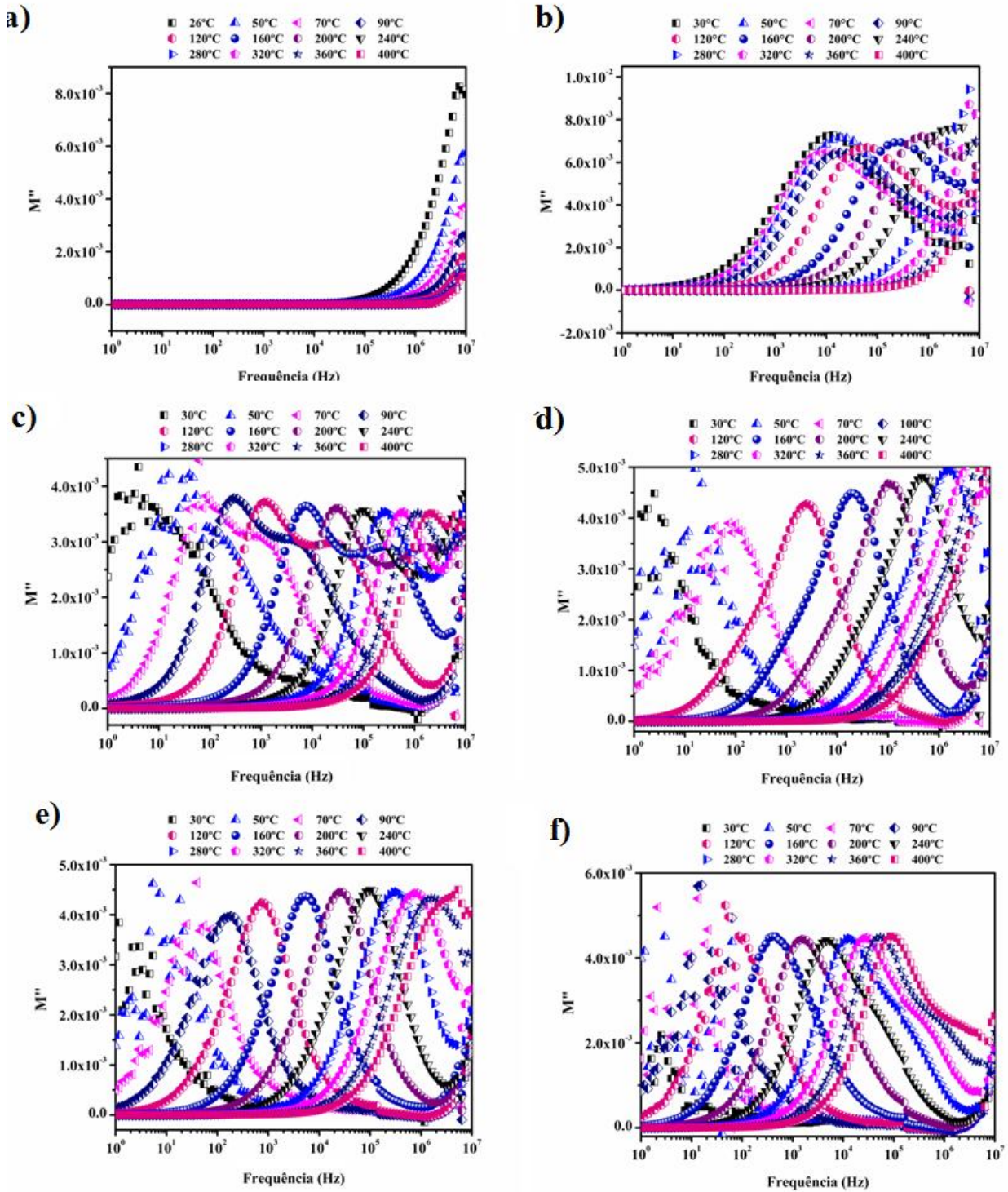
condução no interior de grão irá reduzir os valores de impedância. Observando as Figuras da impedância imaginária complexa 5.19 e 5.20 (a-f) e dos módulos imaginária 5.21 e 5.22 (a-f), que a forma alargada e simétrica dos picos de impedância imaginária para todas as amostras e nos picos do módulo elétrico imaginário para as amostras adicionadas com TiO_2 na frequência de 10^2 Hz a 10^5 Hz, sugere a distribuição de uma relaxação. O responsável por essa distribuição do tempo de relaxação na impedância imaginária e no módulo imaginário elétrico é o óxido de titânio, pois como percebe-se na Figura 5.21 do módulo imaginário do SCNO00, somente temos respostas para o módulo em alta frequência (BASHIR; SHAHEEN, 2011), mas para a amostra SCNO05, onde temos 21.8% em mol de TiO_2 percebe-se que este óxido já começa a ter forte influência sobre o compósito formado, isto sendo confirmado nas amostras SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80, ou seja, na Figura 5.22 (b-f) onde as porcentagens em mol de TiO_2 são respectivamente 37,05%, 56,97%, 77,93%, 88,83% e 95,49%. Observa-se que em altas frequências a variação do campo é muito rápida, portanto os dipolos não conseguem se alinhar com o campo aplicado, por este motivo a contribuição para a polarização é praticamente desprezível, portanto regiões de frequência abaixo do pico de máximo do módulo elétrico imaginária determina a região onde os portadores de carga se movem a longas distâncias, que representa o contorno de grão. Acima do pico de máximo os portadores de carga estão confinados em poços de potencial, portanto movendo-se a pequenas distâncias este processo ocorrendo no interior do grão. Conforme observado pelas figuras da impedância imaginária e modulo elétrico imaginário, Figuras respectivas 5.21 e 5.22 (a-f), que os picos sempre estão do lado de maior frequência com o aumento da temperatura. Para as amostras adicionadas há o espalhamento dos picos do lado de menor frequência para o lado de maior frequência, isto pode indicar picos de relaxação e que os processos de condutividade e polarização são termicamente ativados.

Figura 5.21: Módulo imaginário como função da temperatura e frequência



Fonte: Próprio autor

Figura 5.22: Módulo imaginário como função da temperatura e frequência a) SCNO05 b) SCNO10 c) SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f) SCNO80



Fonte: Próprio autor

Nas Figuras 5.22(b) a 5.22 (f) percebemos que o módulo imaginário apresenta uma possível segunda relaxação como sugere a Figura 5.20 (b-f) da impedância imaginária onde percebe-se um pico maior e um pico menor. A Figura 5.23 e 5.24 (a-f) mostra a evolução da condutividade ac da amostra SCNO00 e adicionadas com TiO_2 com o aumento da frequência e variação da temperatura. Por esta figura percebe-se o aumento da condutividade na faixa de frequência de 1Hz a 1MHz, este aumento pode ser explicado pelos valores da impedância que diminuem nesta mesma faixa de frequência. Na faixa de 1Hz os valores da condutividade estão bem definidos e correspondem aos valores da condutividade dc, pelo comportamento da condutividade ac pode-se afirmar que a dispersão observada nas amostras pode ser explicada com base na polarização devido a estrutura não homogênea do material e pelos altos valores de impedância visto nas amostras pura e adicionadas com óxido de titânio. Dos resultados obtidos para a condutividade dc as amostras seguem a relação de Arrhenius conforme Equação 5.3:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5.3)$$

Onde σ_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta.

Figura 5.23: Condutividade como função da temperatura e frequência para a amostra SCNO00

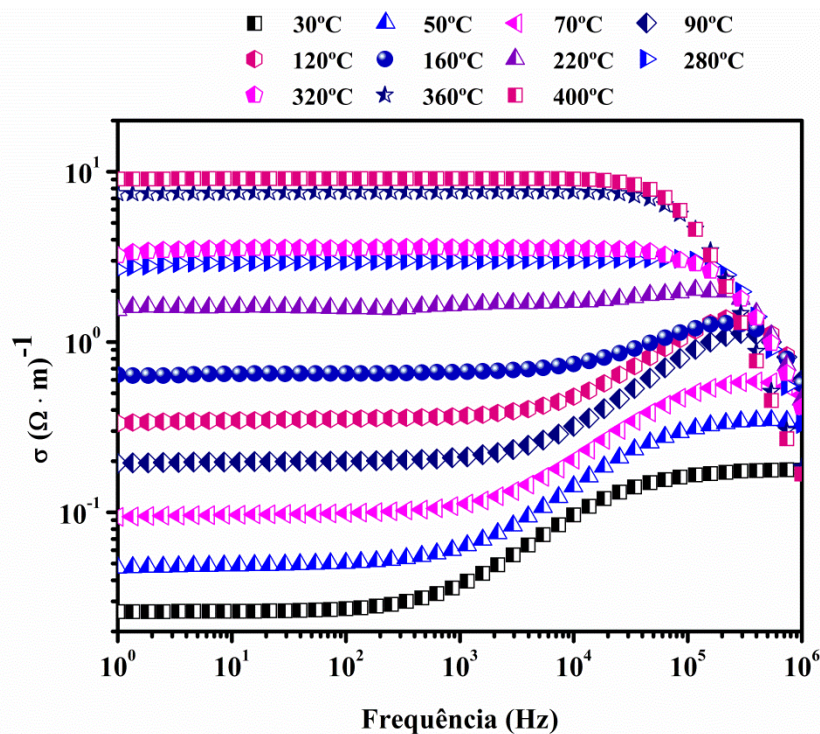
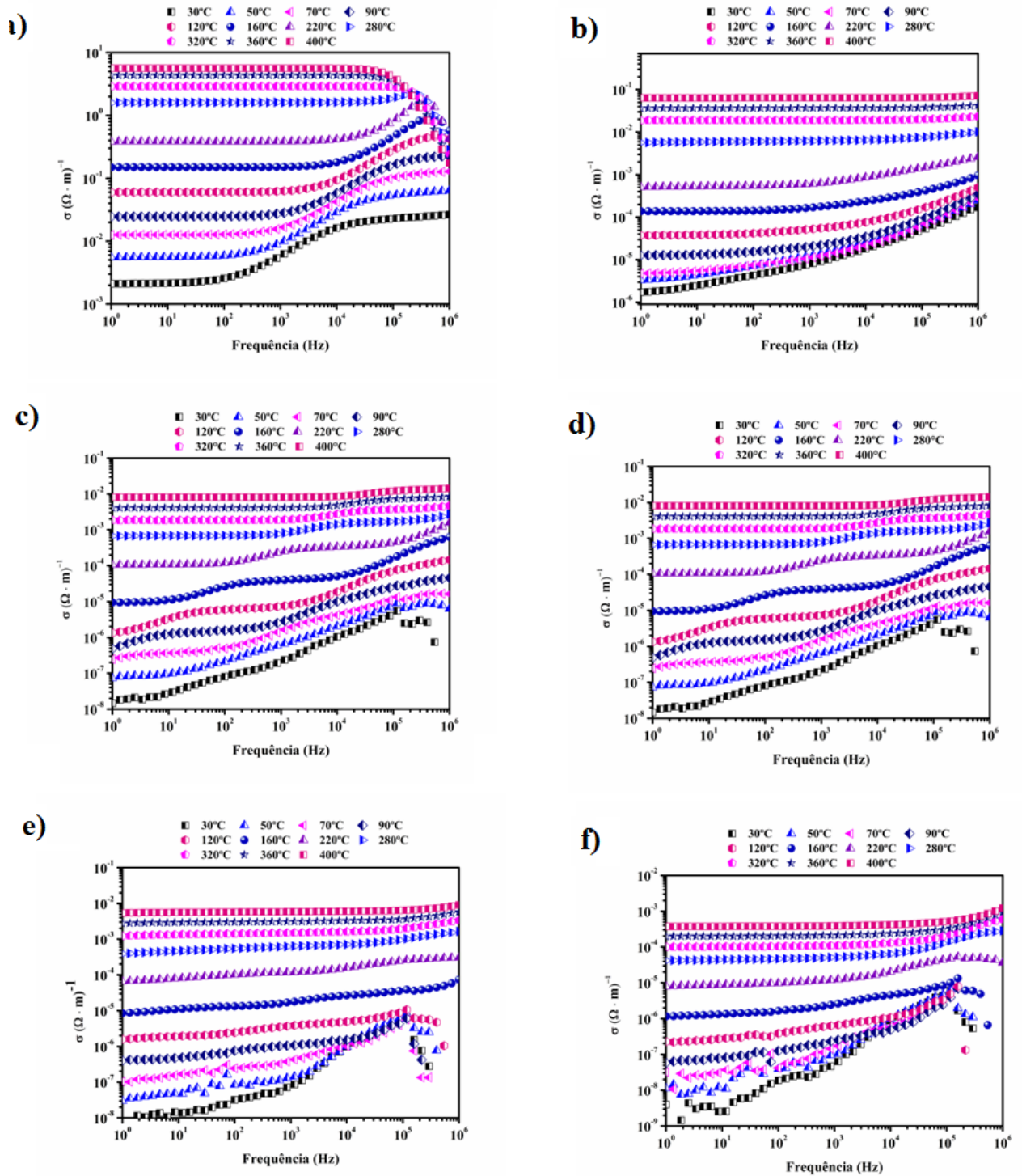


Figura 5.24: Condutividade como função da temperatura e frequência para as amostras a) SCNO05 b) SCNO10 c) SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f) SCNO80



Fonte: Próprio autor

A energia de ativação das amostras pura e adicionadas serão mostrada na Figura 5.25. As eletrocerâmicas são consideradas como capacitores de multicamadas, que consiste de camadas condutivas, que são os grãos ($\sigma_1, \epsilon_1, d_1$), e separadas por finas camadas resistivas, que são os contornos de grãos ($\sigma_2, \epsilon_2, d_2$), de acordo com o modelo de Maxwell e Wagner e a teoria de Koops (KOOPS, 1951). O inverso da impedância desse capacitor (Z^{-1}) nos fornece a admitância desse capacitor (Y) de múltiplas camadas que pode ser expressa pela Equações 5.4 e 5.5.

$$Z^{-1} = R^{-1} + j\omega C \quad (5.4)$$

$$Y = G + j\omega C \quad (5.5)$$

Por essa equação a admitância, acima de determinada frequência vista nos gráficos, aumenta com o aumenta da frequência. Na Equação 5.4 R e C são a resistência e capacitância equivalente em paralelo do material respectivamente. As energias de ativação são mostradas nas Figuras 5.25 e 5.25 (a-f) e foram calculadas pela condutividade a 1Hz e pelo máximo do pico da impedância imaginária, pois é uma região onde há um indicativo de transição de faixa de mobilidade longa para a curta, com o aumento da frequência e temperatura para os portadores de carga envolvidos no processo, neste processo também analisamos o módulo imaginário dielétrico.

Dados obtidos nas Figuras 5.23 e 5.24 (a-f) para os valores de condutividade dc para todas as temperaturas e dos dados observados nas Figuras 5.19 e 5.20(a-f) (valores de pico máximo), obteve-se a Figura 5.25 e 5.26 (a-f) (E_a). A natureza da variação de σ_{DC} em 1 Hz contra $10^3/T$ e frequência máximo de pico (f_{max}) versus $10^3/T$ com a temperatura obedece a relação de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ ou $f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, onde σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais, E_a é a energia de ativação, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta. A energia de ativação foi calculada através do espectro da impedância imaginária e comparada ao valor obtido da condutividade para o SCNO00 e para as amostras adicionadas com TiO_2 , pois como percebe-se nas figuras da condutividade em 1 Hz a condutividade dc está bem definida. Os valores comparados da energia de ativação para ambos os espectros, indicam que nesse processo de condução e relaxação temos os mesmos tipos de portadores de cargas envolvidos (BARIK; MAHAPATRA; CHOUDHARY, 2006). A Tabela 5.5 mostra as energias de ativação calculadas pela condutividade dc em 1Hz e pelo pico máximo da impedância imaginária em diferentes temperaturas para as amostras SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.

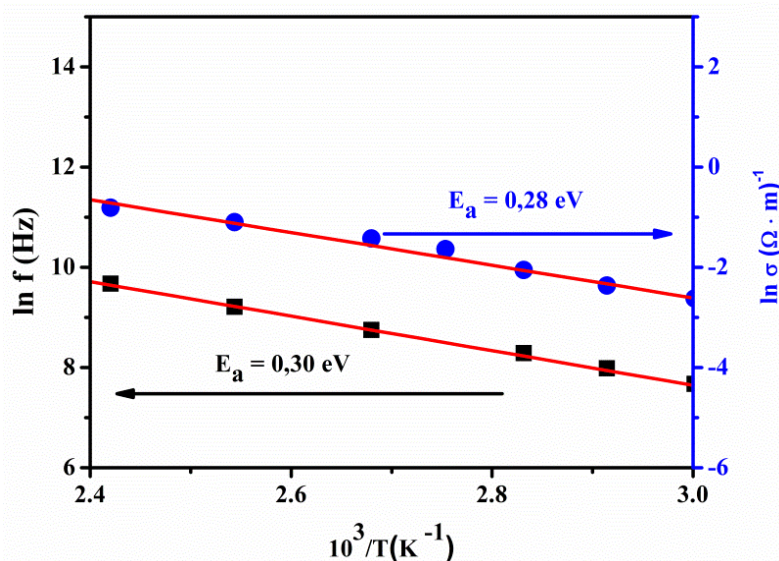
Tabela 5.5: Energia de ativação calculada pela condutividade dc em 1Hz e pelo máximo do pico da impedância imaginária para as amostras SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.

	Amostras						
	SCNO00	SCNO05	SCNO10	SCNO20	SCNO40	SCNO60	SCNO80
E_a -eV-							
Condutividade a 1 Hz	0,28	0,36	0,46	0,72	0,71	0,69	0,54
E_a -eV-							
Impedância Imaginária	0,30	0,37	0,46	0,61	0,76	0,64	0,59

Fonte: Próprio autor

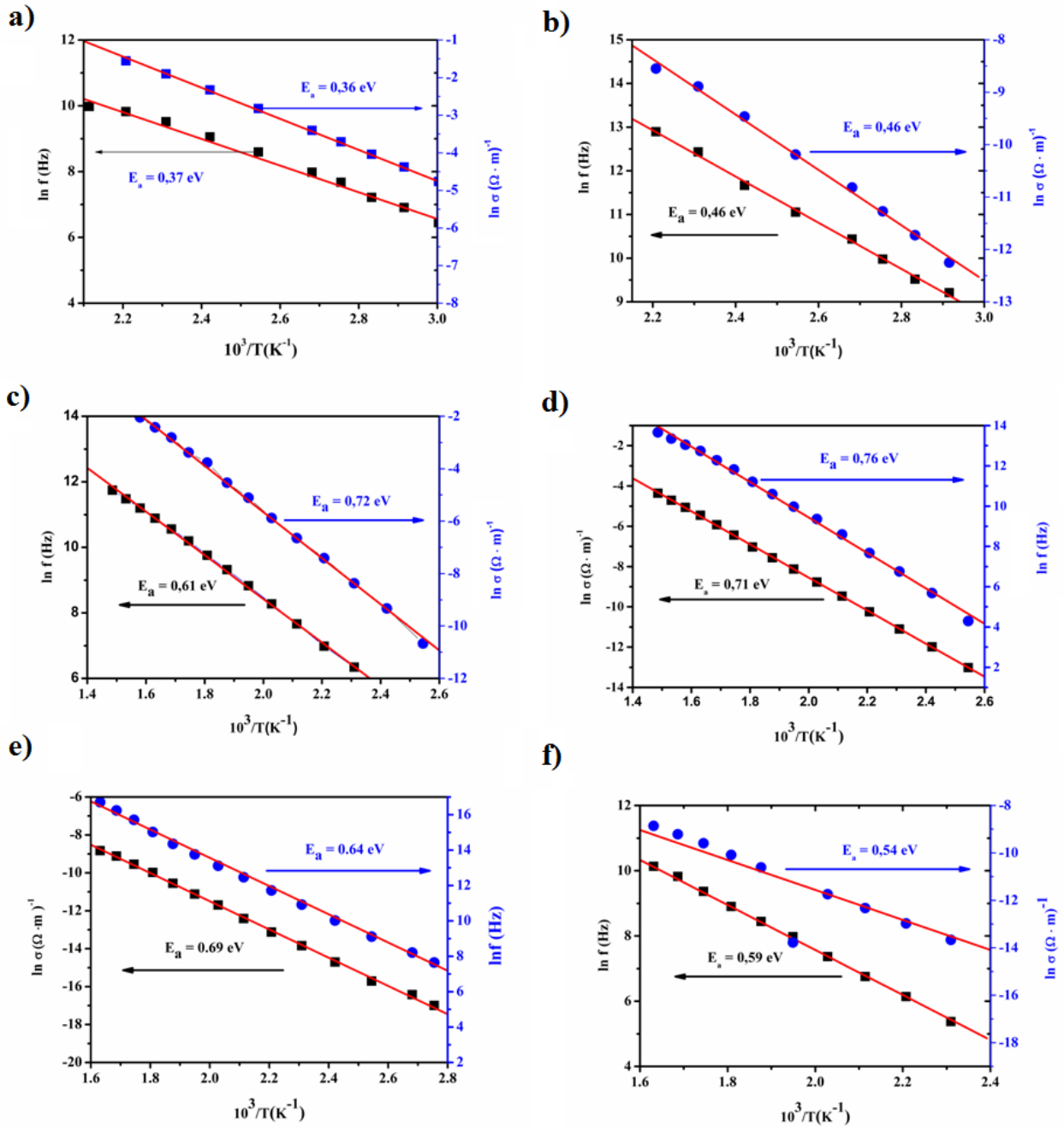
A Figura 5.25 mostra a energia de ativação da amostra pura e a Figura 5.26 (a-f) mostra a energia de ativação das amostras adicionadas com TiO₂. Nestas figuras são apresentadas as energias de ativação com contribuição dos grãos e contornos de grãos, que serão vistos mais detalhadamente na análise dos diagramas de Nyquist. Percebe-se que com o aumento da adição de óxido de titânio a energia de ativação aumenta de maneira acentuada até a amostra SCNO40, Figura 5.26 (d), e, em seguida sofrendo uma redução nas amostras SCNO60 e SCNO80, Figura 26(e-f), nestas amostras o contorno de grão passa a contribuir menos para a condução do que os caminhos de fácil condução (ABRANTES; LABRINCHA; FRADE, 2000; BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; KE; FAN; HUANG, 2009), portanto sofrendo redução da energia de ativação nas amostras mencionadas.

Figura 5.25: Energia de ativação da amostra SCNO00



Fonte: Próprio autor

Figura 5.26: Energia de ativação das amostras a) SCNO05 b) SCNO10 c) SCNO20 d) SCNO40 e) SCNO60 f) SCNO80



Fonte: próprio autor

A Tabela 5.6 apresenta os valores calculados do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC), em um intervalo de 30°C a 100°C. Observando a tabela os valores de TCC apresentaram altos valores. O menor valor encontrado para o TCC foi de -89,57ppm°C⁻¹ para a amostra SCNO80 na frequência de 100Hz, o que mostra uma determinada estabilidade diante de uma variação de temperatura de 30°C a 100°C. O interessante para o estudo é que o

valor de TCC apresentasse valor nulo para minimizar os efeitos da variação de temperatura ambiente. A tabela ainda nos mostra uma mudança de sinal com o aumento da frequência, sendo significativa na frequência de 1MHz, onde o sinal passa de positivo para negativo e não mais mudando de sinal ao longo das adições de TiO_2 , mostrando que temos um valor do TCC que será nulo entre o SCNO00 e o SCNO05. Grandes variações na capacitância podem ser interessantes para o projeto de sensores que são sensíveis a variação de temperatura (RODRIGUES, 2014).

Tabela 5.6: Valores de TCC dos compósitos SCNO- TiO_2

Frequência	100Hz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz
Amostra					
SCNO00	4464,26	8355,88	45760,14	202742,15	583567,10
SCNO05	1645,33	18929,99	94724,27	339305,76	-146129,44
SCNO10	4136,20	4647,39	5651,73	4650,99	-3129,49
SCNO20	18440,07	9817,37	3743,90	374,48	-191,95
SCNO40	12143,77	-6097,90	-798,93	-986,62	-964,62
SCNO60	6021,28	-867,52	-1274,99	-1173,96	-1127,82
SCNO80	-89,57	-1260,82	-1310,37	-1133,39	-1066,94

Fonte: Próprio autor

A condutividade em baixa frequência para todas as amostras sofre uma grande variação com o aumento da temperatura e da adição do óxido de titânio, indicando rápida dependência em relação a frequência. Esta clara variação da condutividade com frequência é característico de processos de relaxação de dipolos. O efeito da condutividade de interior de grão contribui para a condutividade resultante da amostra.

Os processos de relaxação que ocorrem nas amostras podem ser mais bem avaliados pelos diagramas de Nyquist das amostras estudadas na Figura 5.27 e 5.28 (a-f). Essas figuras, que constituem a parte real da impedância e a parte imaginária da impedância são obtidas experimentalmente e por simulação numérica para todas as amostras.

Os semicírculos de impedância descrevem os efeitos de grão e contorno de grãos. As formas dos picos aparecem nas regiões de alta e baixa frequência. Os semicírculos são combinados por duas combinações em paralelo de resistência R e capacitância C , que estão conectados em série. Um lado relaciona-se com o grão e o outro com o contorno de grão para a amostra analisada. Os elementos que serão analisados são a resistência de grão (R_g), capacitância de grão (C_g), resistência do contorno de grão (R_{gb}) e capacitância do contorno de grão (C_{gb}). Segundo (JAMNIK; MAIER, 2001), as impedâncias do grão e contorno de grão

são dadas pela Equações 5.6 e 5.7:

$$Z_g = \frac{R_g}{1 + i\omega R_g C_g} \quad (5.6)$$

$$Z_{gb} = \frac{R_{gb}}{1 + i\omega R_{gb} C_{gb}} \quad (5.7)$$

as impedâncias complexas real e imaginária do circuito equivalente são dadas pelas Equações 5.8 e 5.9:

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (5.8)$$

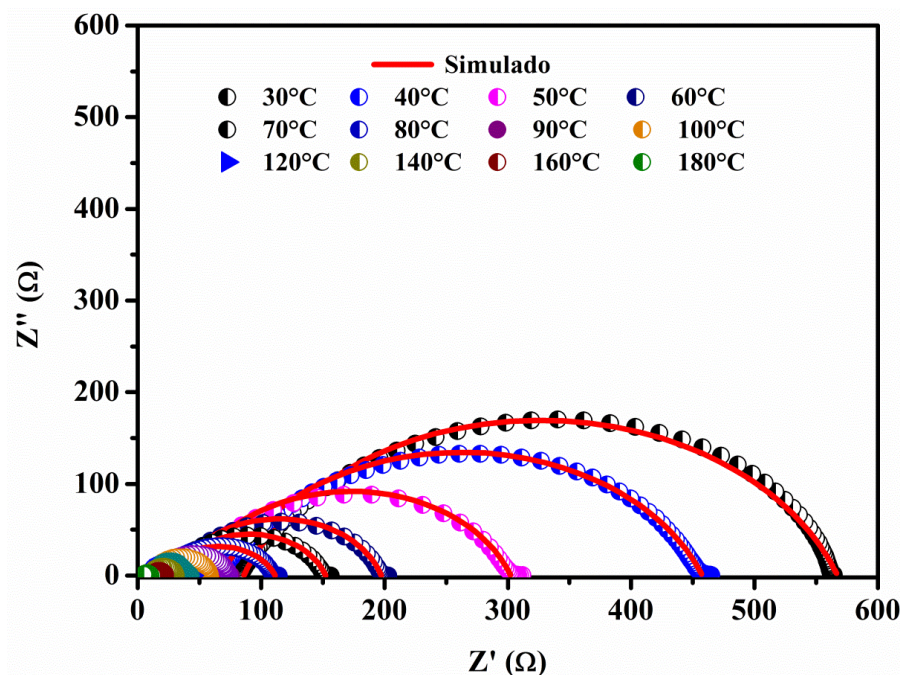
$$Z'' = \frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \left(R_{gb} \frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \right) \quad (5.9)$$

A posição relativa do arco depende da resistência e capacidade, pois cada elemento RC dá um arco de semicírculo no plano complexo de impedância. A resistência e capacitância do contorno de grão são bem maiores que a observada no grão. O primeiro semicírculo corresponde ao efeito do grão em alta frequência e o segundo semicírculo corresponde ao efeito de contorno de grão, fenômeno de condução, em baixa frequência.

A simulação numérica descreverá o comportamento dielétrico das séries de amostras estudadas. A Figura 5.27 mostra o diagrama de Nyquist do SCNO00 que foi fitado através do programa EIS Spectrum Analyser. Esta figura mostra que são típicos de materiais cerâmicos e que se observarmos mais atentamente os semicírculos exibem algum grão de depressão, em vez de um semicírculo centrado no eixo de abscissa, que é uma evidência de distribuição da relaxação.

O melhor fit para os dados experimentais foi obtido ajustando dois semicírculos com circuito equivalente compreendido de elemento RC e elemento constante de fase (CPE) conectado em série.

Figura 5.27: Diagrama de Nyquist para a amostra SCNO00



Fonte: Próprio autor

O elemento constante de fase é um elemento de simples distribuição, tendo um ângulo de fase constante, e definido pela Equação 5.10;

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (5.10)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular. O expoente n representa a magnitude da partida da resposta elétrica de uma condição ideal com um simples tempo de relaxação. Este parâmetro varia de 0 a 1 e também indica o grau de depressão do arco abaixo do eixo real. Para $n=1$ o CPE atua como um capacitor puro e para $n=0$ o CPE atua como uma resistência. A Tabela 5.7 mostra a evolução do aumento da condutividade da cerâmica SCNO00 com a temperatura e os valores de impedância também diminuindo. A Tabela 5.7 sumariza os valores dos ajustes dos parâmetros utilizados nos circuitos equivalentes. Os parâmetros R , P e n foram obtidos por fitting e apresentam diversos valores que são dependentes da temperatura. A resistência R_1 e R_2 diminuem quando a temperatura aumenta devido ao aumento da condutividade. O parâmetro n durante a evolução da simulação permanece praticamente zero para o grão e para o contorno do grão aumenta até a temperatura de 140°C diminuindo em seguida. Pela Tabela 5.7 podemos deduzir que o grão é muito resistivo e o contorno de grão é totalmente

Capacitivo. Para o contorno de grão segundo (WANG; ZHANG, 2010) o CPE atua como uma distorção da capacitância, devido a superfície grosseira dos eletrodos ou acúmulo/distribuição de portadores de carga e para o grão o CPE atua como uma resistência distorcida. Para valores acima de 180°C o SCNO00 apresenta resistência muito baixa, sendo a condutividade muito alta.

Tabela 5.7: Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do SCNO00

Amostra	T(°C)	Grão			Contorno de grão		
		R ₁ (Ω)	P ₁	n ₁	R ₂	P ₂	n ₂
SCNO00	30	85,99	1,71.10 ⁻¹²	1,71.10 ⁻⁶	481,33	2,57.10 ⁻⁶	0,78
	40	67,36	9,91.10 ⁻¹⁴	9,16.10 ⁻¹⁴	390,38	3,93.10 ⁻⁶	0,77
	50	43,53	5,81.10 ⁻¹⁴	1,07.10 ⁻¹³	258,89	2,86.10 ⁻⁶	0,79
	60	31,78	4,99.10 ⁻⁴	1,52.10 ⁻¹³	166,12	2,43.10 ⁻⁶	0,81
	70	28,64	2,77.10 ⁻⁹	9,66.10 ⁻¹⁴	123,7	3,12.10 ⁻⁶	0,80
	80	23,59	5,78.10 ⁻¹³	0,06	87,11	2,79.10 ⁻⁶	0,83
	90	17,40	4,92.10 ⁻¹²	4,87.10 ⁻⁷	56,62	1,95.10 ⁻⁶	0,88
	100	12,04	1,06.10 ⁻¹²	0,22	46,47	1,38.10 ⁻⁶	0,90
	120	11,23	8,63.10 ⁻¹⁶	0,002	29,96	1,24.10 ⁻⁶	0,93
	140	10,36	2,13.10 ⁻¹²	1,16.10 ⁻⁶	20,33	9,59.10 ⁻⁷	0,97
	160	10,04	1,04.10 ⁻⁶	1	12,18	1,29.10 ⁻¹⁹	0,34
180	4,74	5.10 ⁻⁴	0,23	5,73	5,70.10 ⁻⁶	0,87	

Fonte: próprio autor

Para a amostra SCNO05, segundo a figura 5.28 (a), temos o mesmo comportamento da amostra SCNO00. Nesta amostra ainda temos a predominância do SCNO sobre as fases formadas, conforme discutido na raio-X. Para esta amostra temos 21,8% em mol de titânio. Com o aumento da temperatura as resistências tendem a diminuir e a condutividade continua aumentando, sendo este resultado já esperado. A evolução de n para o contorno de grão converge para um CPE capacitivo, enquanto para o grão temos um CPE com características de um resistência. Os dados do ajuste estão na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente para a amostra SCNO05

Amostra	T(°C)	Grão			Contorno de grão		
		R ₁ (Ω)	P ₁	n ₁	R ₂ (Ω)	P ₂	n ₂
SCNO05	30	683,4	7,54.10 ⁻⁶	0,32	4971,2	8,68.10 ⁻⁷	0,79
	160	13,23	4,66.10 ⁻¹³	0,017	64,88	7,92.10 ⁻⁷	0,87
	180	16,54	0,00035	9,19.10 ⁻¹⁷	45,01	8,94.10 ⁻⁷	0,87
	220	7,47	0,00002	1,58.10 ⁻¹⁶	23,25	1,02.10 ⁻⁶	0,88

Fonte: Próprio autor

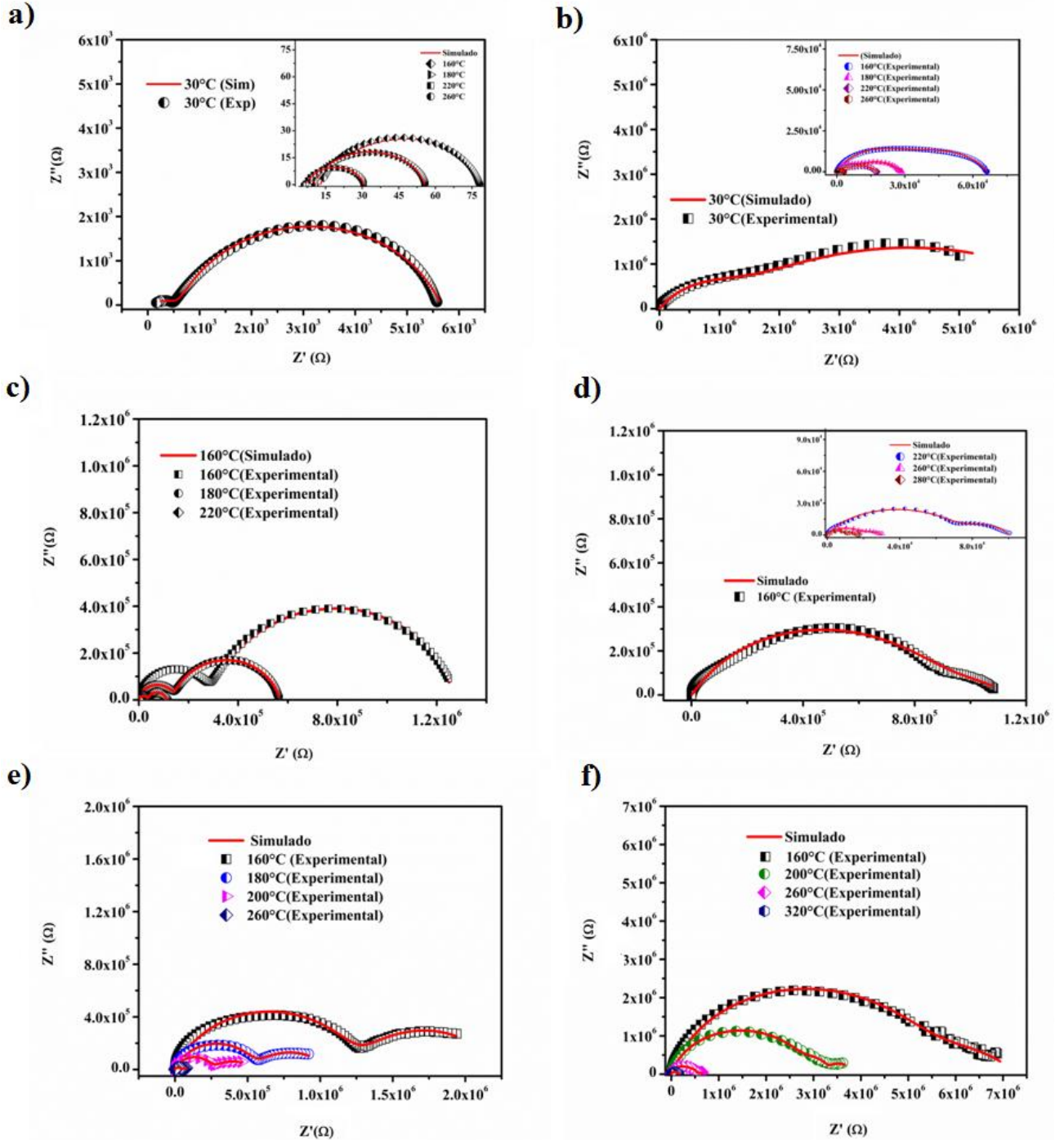
A Figura 5.28 (a), como se percebe o diagrama contém apenas um arco deslocado da mesma maneira como a amostra SCNO00. O fit realizado apresenta pequena diferença entre o simulado e o experimental mostrando efetividade da simulação realizada. Em relação a amostra SCNO00 percebe-se ainda que a impedância em temperatura ambiente apresenta altos valores, indicando predominância do efeito de polarização em baixa temperatura.

Nas amostras SCNO10, SCNO20 SCNO40, SCNO60 e SCNO80, temos notadamente a influência da percentagem em mol do titânio e das fases formadas do STO e CNO. Visivelmente percebemos o efeito do grão e do contorno de grão em todas as amostras analisadas na Figura 5.28 (b – f), com alto valor de impedância quando comparado com as amostras SCNO00 e SCNO05. Nestas figuras analise-se a impedância com alguns valores de temperatura para observação da evolução da impedância com o aumento da temperatura. Verifica-se ainda que a densificação das amostras adicionadas por meio da sinterização ajudaram a aumentar a magnitude da resistência através do contorno de grão, para isto também contribuindo as novas fases formadas, pois é perceptível que a parte real da impedância complexa das amostras adicionadas aumentam muito em relação à amostra pura.

Para todos os diagramas de Nyquist apresentado na figura 5.28 (a-f) pode-se concluir que as impedâncias real e imaginária diminuem com a temperatura como já esperado, isto observado em todas as figuras. Observando mais detalhadamente as figuras 5.28 (d-f) é possível concluir qualitativamente que a contribuição do interior do grão para o processo de relaxação dielétrica para estas amostras é importante indicando um processo de condução ativada, portanto a condutividade do interior do grão é maior que a do contorno de grão, com exceção para a amostra SCNO20 entre as temperaturas de 220°C e 260°C onde a resistência do grão passa a ser maior que a resistência do contorno de grão. A medida que a temperatura está aumentando as amostras passam a ter característica mais condutoras do que dielétricas.

A Tabela 5.9 mostra os ajustes das amostras SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80 para algumas temperaturas escolhidas e a evolução dos parâmetros da simulação. Para estas amostras foi calculado o tempo de relaxação ($\tau=RC$), sendo perceptível o efeito do grão e do contorno do grão na Figura 5.28 e Tabela 5.9. Observando os tempos de relaxação percebemos que no interior do grão os portadores se transportam mais rapidamente que no contorno do grão, isto é previsto e explicado pelos portadores de cargas no interior do grão que percorrem menores distâncias que os portadores de cargas relativos ao contorno de grão.

Figura 5.28: Diagrama de Nyquist para as amostras SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.



Fonte: Próprio autor

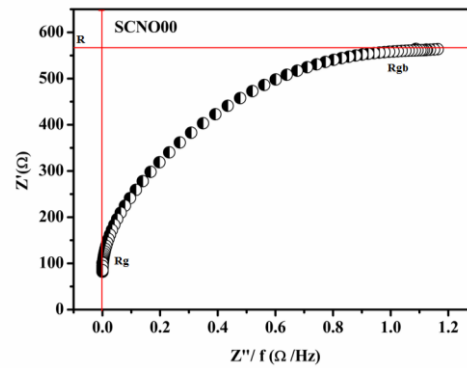
Tabela 5.9: Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente dos compósitos SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.

Amostra	T(°C)	Grão				Contorno de Grão			
		R ₁	P ₁	n ₁	τ(μs)	R ₂	P ₂	n ₂	τ(ms)
SCNO 10	30	1,02.10 ⁶	1,77.10 ⁻⁹	0,76	1,81.10 ³	6,42.10 ⁶	3,57.10 ⁻⁸	0,51	230
	160	3,2.10 ⁴	2,17.10 ⁻⁹	0,77	69	3,5.10 ⁴	5,13.10 ⁻⁸	0,68	1,8
	180	1,5.10 ⁴	1,83.10 ⁻⁹	0,79	27	3,1.10 ⁴	6,89.10 ⁻⁸	0,63	2,1
	200	8,5.10 ³	2,26.10 ⁻⁹	0,79	19,21	2.10 ⁴	8,2.10 ⁻⁸	0,63	1,6
	220	4,9.10 ³	2,25.10 ⁻⁹	0,79	11,03	1,26.10 ⁴	1,17.10 ⁻⁷	0,63	1,5
	260	6,3.10 ²	1,95.10 ⁻¹⁰	1,00	12,29	2,58.10 ³	4,48.10 ⁻⁷	0,51	1,2
SCNO 20	30	8,49.10 ⁷	1,39.10 ⁻¹⁰	0,99	1,18.10 ⁴	9,91.10 ⁹	1,94.10 ⁻¹⁰	0,90	1920
	160	2,81.10 ⁵	2,16.10 ⁻⁸	0,84	6,07.10 ³	9,98.10 ⁵	2,29.10 ⁻¹⁰	0,82	0,23
	180	1,39.10 ⁵	2,34.10 ⁻⁸	0,85	3,25.10 ³	4,28.10 ⁵	2,83.10 ⁻¹⁰	0,91	0,12
	220	3,5.10 ⁴	2,57.10 ⁻⁸	0,87	899,5	7,7.10 ⁴	3,87.10 ⁻¹⁰	0,90	0,029
	260	1,86.10 ⁴	3,92.10 ⁻¹⁰	0,91	7,29	1,15.10 ⁴	2,71.10 ⁻⁸	0,89	0,31
	280	7,19.10 ³	2,79.10 ⁻⁸	0,89	200,6	1,03.10 ⁴	3,97.10 ⁻¹⁰	0,92	0,0041
	320	3,2.10 ³	2,19.10 ⁻⁸	0,93	70,1	3,2.10 ³	5,14.10 ⁻¹⁰	0,91	0,0016
	400	9,0.10 ²	7,68.10 ⁻¹⁰	0,88	0,69	5,59.10 ²	2,48.10 ⁻⁸	0,94	0,0014
SCNO 40	30	1,68.10 ⁹	9,82.10 ⁻¹¹	0,93	1,65.10 ⁶	9,64.10 ⁹	4,67.10 ⁻¹⁰	0,96	4500
	160	1,26.10 ⁵	2,14.10 ⁻⁷	0,92	2,70.10 ⁴	9,58.10 ⁵	2,34.10 ⁻⁹	0,70	2,2
	220	1,23.10 ⁴	4,39.10 ⁻⁷	0,70	5,4.10 ³	7,4.10 ⁴	3,92.10 ⁻⁹	0,72	0,29
	260	3,81.10 ³	1,11.10 ⁻⁶	0,56	4,23.10 ³	1,81.10 ⁴	4,00.10 ⁻⁹	0,74	0,0724
SCNO 60	160	9,71.10 ⁵	1,53.10 ⁻⁷	0,68	1,49.10 ⁵	1,25.10 ⁶	7,80.10 ⁻¹⁰	0,76	0,975
	180	5,17.10 ⁵	2,97.10 ⁻⁷	0,58	1,54.10 ⁵	5,43.10 ⁵	8,47.10 ⁻¹⁰	0,77	0,459
	200	2,48.10 ⁵	8,67.10 ⁻¹⁰	0,79	215,01	3,10.10 ⁵	6,80.10 ⁻⁷	0,48	210
	260	3,90.10 ⁴	1,31.10 ⁻⁹	0,79	51,09	7,45.10 ⁴	6,15.10 ⁻⁶	0,34	450
SCNO 80	160	2,30.10 ⁶	3,60.10 ⁻⁷	0,57	8,28.10 ⁶	4,99.10 ⁶	1,13.10 ⁻¹⁰	0,87	0,563
	200	1,96.10 ⁵	1,28.10 ⁻⁶	0,41	2,51.10 ⁵	5,21.10 ⁵	4,24.10 ⁻¹⁰	0,83	0,221
	260	6,86.10 ⁴	9,22.10 ⁻¹¹	1,00	6,32	9,03.10 ⁴	7,01.10 ⁻⁹	0,69	6,33
	320	6,85.10 ³	3,93.10 ⁻¹⁰	0,57	2,69	3,62.10 ⁴	2,42.10 ⁻¹⁰	0,90	0,0088

Fonte: Próprio autor

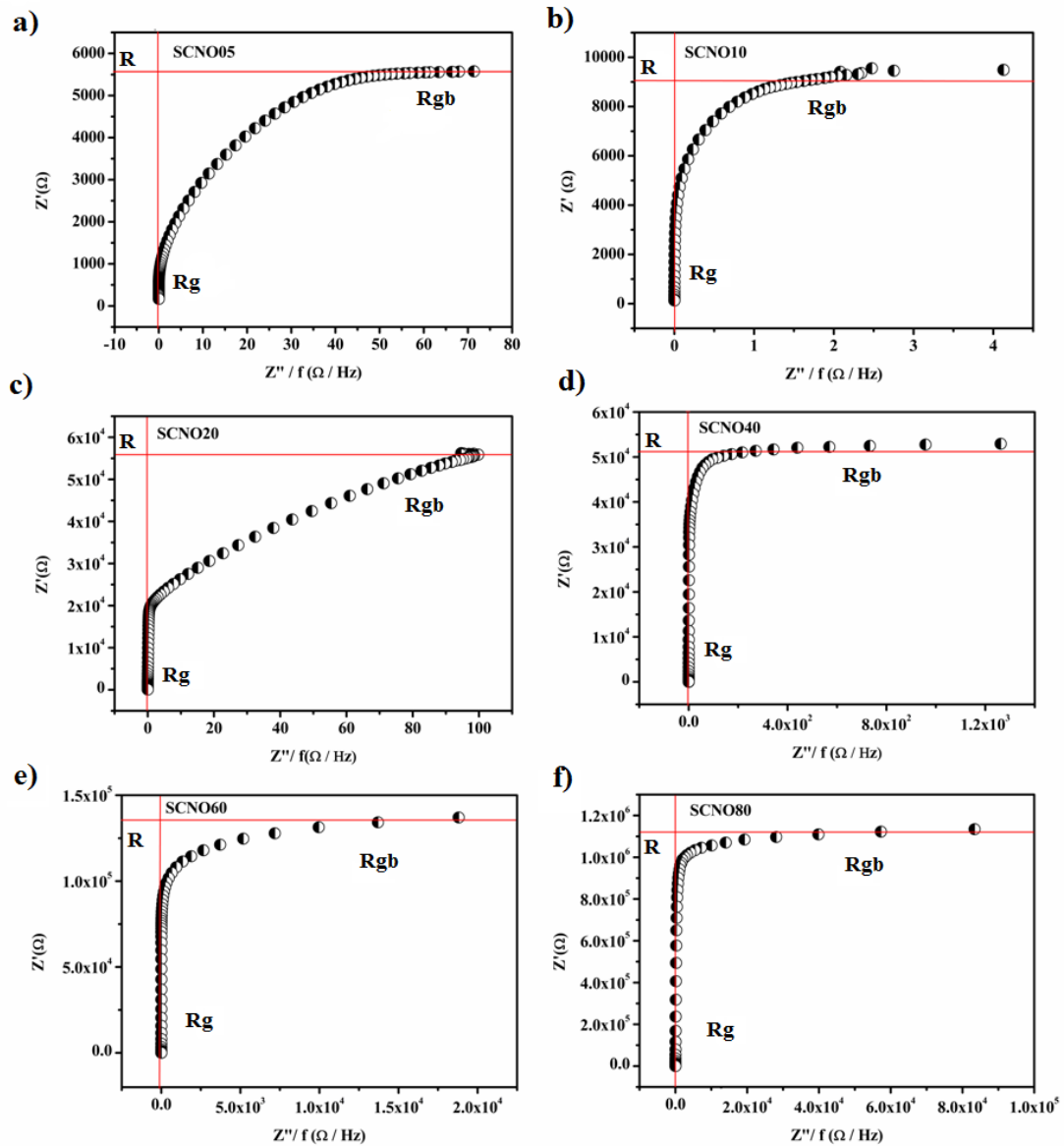
Observando as figuras da impedância real contra a relação da impedância imaginária pela frequência ($Z' \times Z''/f$) percebe que para o SCNO00 e SCNO05 apresenta apenas uma relaxação, pois não se identifica a transição linear do grão para o contorno de grão, sendo mostrados nas Figuras 5.29 e 5.30 (a). Para a Figura 5.30 (b) temos duas regiões lineares não muito definidas, mas a região do contorno de grão se sobrepõe ao efeito de eletrodo, que apresenta pequena resistência, o mesmo ocorrendo para a Figura 5.30 (c), onde temos duas regiões lineares bem definidas indicando duas relaxações, mas a inclinação na resistência do contorno de grão indica sobreposição da pequena resistência do efeito de eletrodo. Nas Figuras 5.30 (d-f) temos duas regiões lineares bem definidas indicando dois processos de relaxação relativos ao grão e contorno do grão.

Figura 5.29: Gráfico de Z' x Z''/f para a amostra SCNO00



Fonte: Próprio autor

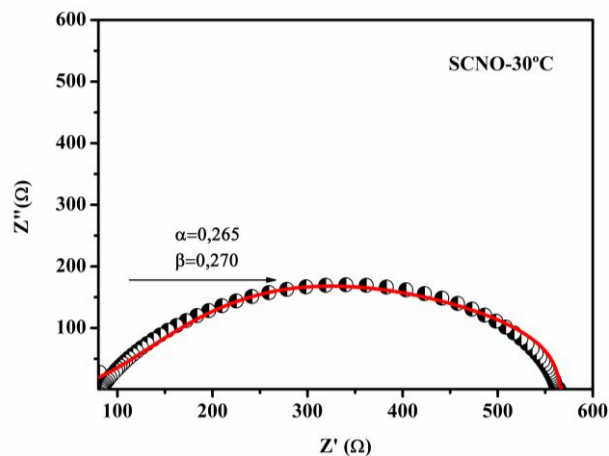
Figura 5.30: Gráfico de Z' x Z''/f para as amostras SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80.



Fonte: Próprio autor

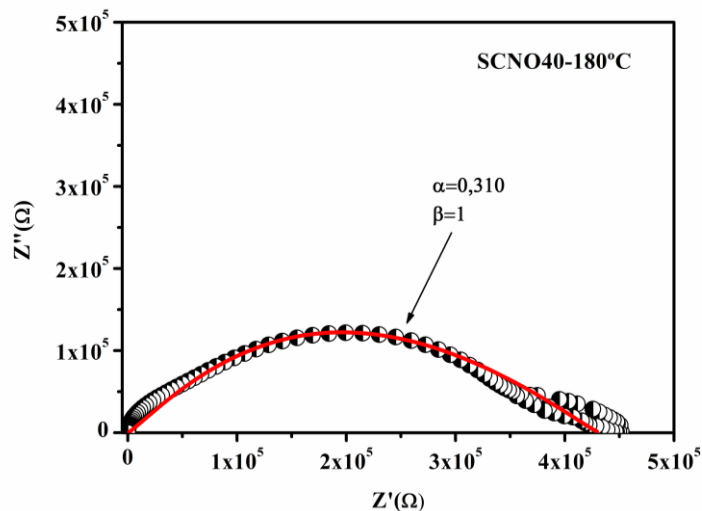
Para se fazer um estudo dos modelos de relaxação no qual as amostras se encaixam utilizamos como exemplo as amostras SCNO00 em temperatura ambiente e SCNO40 na temperatura de 160°C, conforme percebemos nas Figura 5.31 e 5.32. Para o SCNO00, Figura 5.32, encontramos $\alpha=0,265$ e $\beta=0,270$, sendo que o tempo de relaxação encontrado foi de $2,15 \cdot 10^{-4}$ s. A impedância estática (Z_s) foi $564,26\Omega$ e a impedância no infinito (Z_∞) foi de $83,55\Omega$. Como temos um valor de α e de β o modelo para esta amostra foi Havriliak-Negami. Para amostra SCNO00 e SCNO05 podemos encontrar este modelo segundo simulações efetuadas. Para a amostra SCNO40 em 160°C encontramos $\alpha=0,310$ e $\beta=1$, sendo os tempo de relaxação de $7,20 \cdot 10^{-5}$ s. $Z_s=451669,9 \Omega$ e $Z_\infty=47,83 \Omega$. Para estes dados e como $\beta=1$ encontramos para esta amostra o modelo de Cole-Cole.

Figura 5.31:Fitting para amostra SCNO00 em temperatura ambiente.



Fonte:Próprio autor

Figura 5.32: Fitting para amostra SCNO40 na temperatura de 160°C



Fonte: Próprio autor

5.6 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)

Os resultados das medidas do coeficiente de temperatura da frequência ressonante são apresentados nesta seção. Um dos objetivos de adicionar TiO_2 ao SCNO foi obter uma composição cujo coeficiente de temperatura estivesse na faixa de ± 10 ppm/ $^\circ\text{C}$ ou o quanto mais próximo de zero quanto possível. Segundo Sebastian, 2008 para um valor próximo de zero o τ_f pode apresentar duas vezes o valor de α_L , segundo a Equação 4.7, e pode ser negativo, por esse motivo os ressoadores dielétricos podem ser utilizados em sistemas de telecomunicações, pois a estabilidade térmica é um importante fator.

Na Tabela 5.10 pode-se observar os valores obtidos experimentalmente segundo o método de Courtney modificado, ou seja, a técnica Silva-Fernandes-Sombra (SFS), que apresenta algumas limitações nas medidas de τ_f como alta perda dielétrica devido a dificuldade de isolamento do modo TE_{011} .

Tabela 5.10: Valores de τ_f para as amostras SCNO- TiO_2

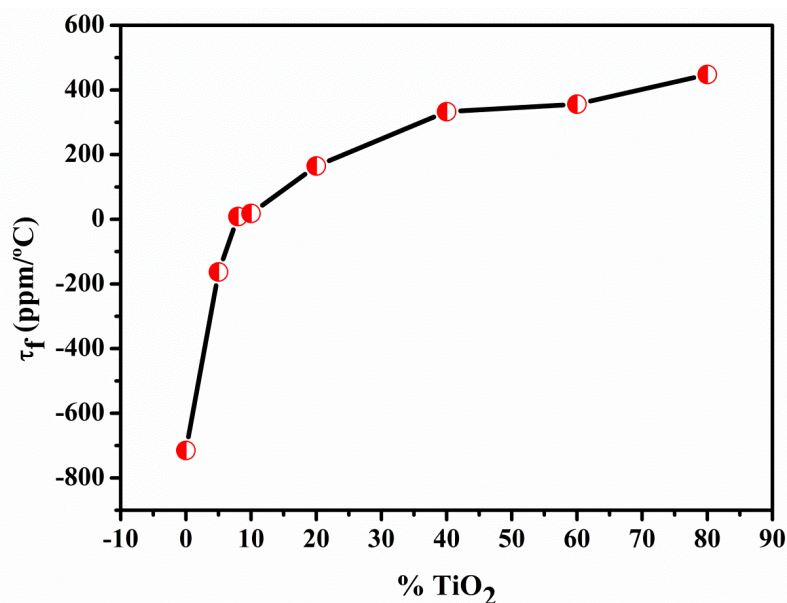
Amostra	SCNO00	SCNO05	SCNO10	SCNO20	SCNO40	SCNO60	SCNO80
τ_f	-714,95	-162,88	18,08	164,65	332,76	356,12	448,07

Fonte: Próprio autor

Observando com mais detalhes a Tabela 5.10 percebe-se que o SCNO tem valor negativo de τ_f , deste modo com a adição do óxido de titânio (TiO_2), que apresenta valor positivo, percebe-se que claramente os valores de τ_f tendem a aumentar passando pelo zero na porcentagem calculada de 8%, sendo este valor 8,51 ppm/ $^\circ\text{C}$, conforme indica a Figura 5.33.

Este valor era esperado, pois nesta composição mostra que o compósito apresenta excelente estabilidade térmica, :Conforme discussão do raio-X o comportamento dos compósitos não segue uma regra da mistura e os valores do coeficiente de temperatura da frequência ressonante que aumentam rapidamente é a concentração de TiO_2 e a formação das fases propostas, principalmente devido a formação do STO encontrada na análise do raio-x. Esta formação de STO é reforçada pelo seu alto valor do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (+1650 ppm/ $^\circ\text{C}$)(WISE et al., 2001; SEBASTIAN, 2008), aumentando o valor de τ_f dos compósitos de SCNO adicionados com TiO_2 .

Figura 5.33: Coeficiente de temperatura da frequência ressonante em função da adição de TiO₂



Fonte: Próprio autor

O deslocamento da frequência ressonante para a composição de 8% de TiO₂ foi analisado e constatou-se valores de 5,5300GHz, 5,5305GHz, 5,5310GHz, 5,5315GHz, 5,5320GHz, 5,5320GHz e 5,5325GHz para valores de temperatura que foram respectivamente de 30°C, 40°C 50°C, 60°C, 70°C e 80°C. Um fitting linear foi realizado e com o coeficiente angular medido calculou-se o τ_f , que para esta composição foi de 8,51 ppm/°C, indicando uma boa estabilidade térmica para esta composição devido aos motivos já expostos.

Um valor de τ_f próximo de zero é importante para aplicações em telecomunicações, principalmente em circuitos que operam na faixa de micro-ondas. Como os valores de permissividade estão numa faixa de 22-67 outra aplicação importante explorada mais a frente é a aplicação deste material como antena.

5.7 Hakki-Coleman

Para caracterização dielétrica utilizando a técnica de Hakki-Coleman foram fabricados amostras com razão raio\altura próximo de 1 para que se tenha uma melhor visualização do modo TE_{011} . Ao analisar os resultados das cerâmicas produzidas pode-se observar que os valores da permissividade dielétrica do SCNO00 foi de 22,55 e sua perda dielétrica ficou em $3,29 \cdot 10^{-2}$. Os resultados para os compósitos construídos estão apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Propriedade dielétrico do SCNO e compósitos

Amostra	Raio	Altura	R/h	ϵ'	$\text{tg } \delta$
SCNO00	7,57	7,20	1,05	22,55	$3,29 \cdot 10^{-2}$
SCNO05	6,51	6,20	1,05	17,36	$1,75 \cdot 10^{-2}$
SCNO10	6,30	5,70	1,10	29,73	$5,64 \cdot 10^{-3}$
SCNO20	6,08	6,09	1,00	39,70	$9,22 \cdot 10^{-4}$
SCNO40	6,20	6,76	0,92	60,88	$8,06 \cdot 10^{-3}$
SCNO60	6,20	7,05	0,88	66,99	$1,34 \cdot 10^{-2}$
SCNO80	6,08	7,23	0,84	67,16	$2,61 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor

Para as amostras SCNO00 e SCNO05 houve dificuldades em se determinar a permissividade e a perda dielétrica, pois apresentou valores de perda mais alto que nas outras amostras adicionadas. Pela Tabela 5.11 todas as amostras apresentaram razão raio/altura próximo da unidade, que é o exigido pela técnica de Hakki-Coleman. É visível que os compostos apresentaram um aumento da permissividade com o aumento da adição de TiO_2 . O mais alto valor da permissividade dielétrica foi para o SCNO80, isto é devido a permissividade dielétrica do TiO_2 ($\epsilon' = 100$) (SEBASTIAN, 2008; DE MORAIS et al., 2017). O valor para esta permissividade dielétrica poderia ter sido maior, mas isto pode ser explicado pelo processo de densificação, que para esta amostra foi uma das menores. A perda dielétrica encontra seu menor valor para o SCNO20. Com o aumento da adição do TiO_2 a perda dielétrica das amostras diminui até a concentração de 20% passando de 10^{-2} para a amostra pura para 10^{-4} na amostra de 20%, em seguida há um decréscimo para 10^{-3} nas amostras SCNO40 e SCNO80 e aumentando um pouco para amostra SCNO60, isto pode ser explicado pela fase CNO formada, pois o perfil da perda segue o mesmo perfil da concentração do CNO

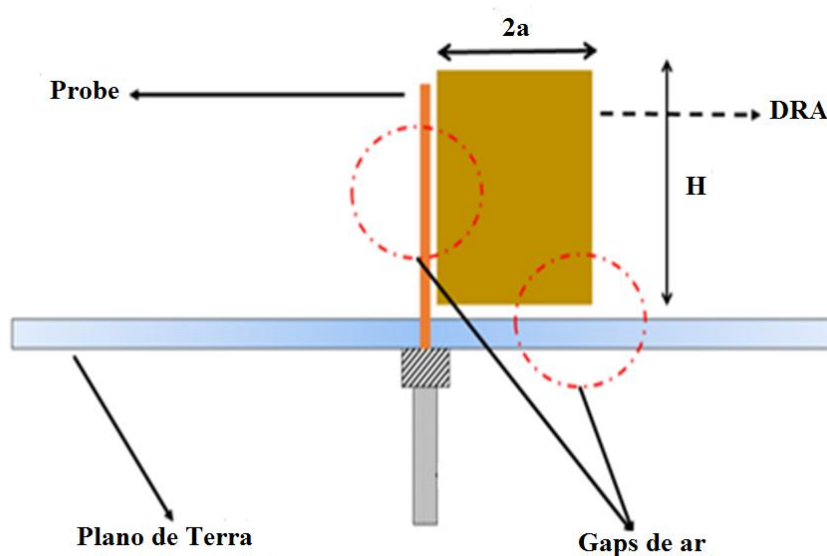
na Figura 5.12. Para a amostra de maior concentração SCNO80 a perda volta a ser similar a perda da amostra SCNO20, pois a concentração de óxido de titânio em mol é muito grande e sua perda dielétrica na faixa de micro-ondas é muito pequena (SEBASTIAN, 2008).

5.8 Simulação de antenas

Os compósitos foram testados como antenas ressoadoras dielétricas (DRA) e os parâmetros como perda de retorno (S_{11}), impedância de entrada, impedância imaginária, carta de Smith, diagrama de radiação, ganho, diretividade, VSWR, coeficiente de reflexão e eficiência de radiação foram analisados, com o objetivo de tornar válidos os resultados experimentais, com um software estrutural de altas frequências (HFSS), tendo como ponto de partida para as simulações os dados do Hakki-Coleman como permissividade dielétrica e tangente de perda, além das dimensões geométricas dos cilindros como altura e diâmetro. Também levou-se em conta o melhor acoplamento do DRA visualizando os gaps de ar da peça em contato com o plano de terra e da peça em contato com o probe.

A Figura 5.34 mostra o esquema utilizado nos testes, que consiste no cilindro cerâmico com raio a e altura L . Nesta figura visualizamos o plano de terra e a alimentação lateral pelo probe coaxial.

Figura 5.34: Esquema para medida de antena ressoadora dielétrica



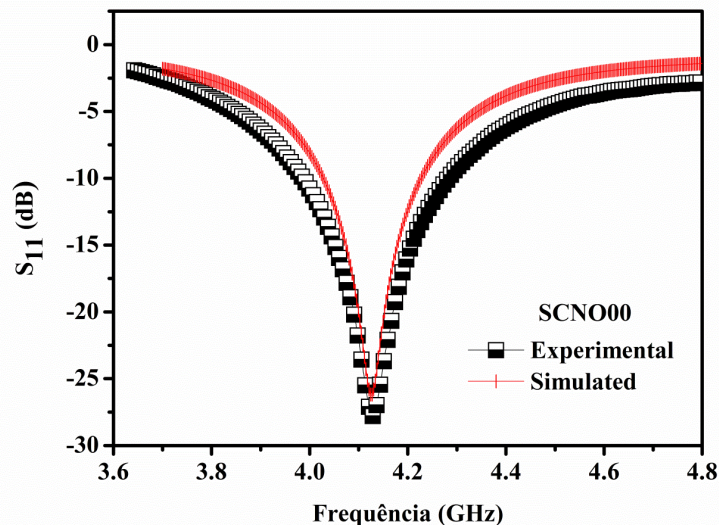
No esquema montado para a realização do monopolo o modo dominante é o $HE_{11\delta}$ e a equação aproximada para a frequência e o fator de qualidade são respectivamente representados na Equação 5.11 e 5.12;

$$Q_{HE_{11\delta}} = 0.01007 \varepsilon^{1.3} \frac{a}{L} \left\{ 1 + 100e^{-2.05 \left(\frac{a}{2h} - \frac{1}{80} \left(\frac{a}{L} \right)^2 \right)} \right\} \quad (5.11)$$

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi a \sqrt{\varepsilon + 2}} \left[0.27 + 0.36 \left(\frac{a}{2L} \right) + 0.02 \left(\frac{a}{2L} \right)^2 \right] \quad (5.12)$$

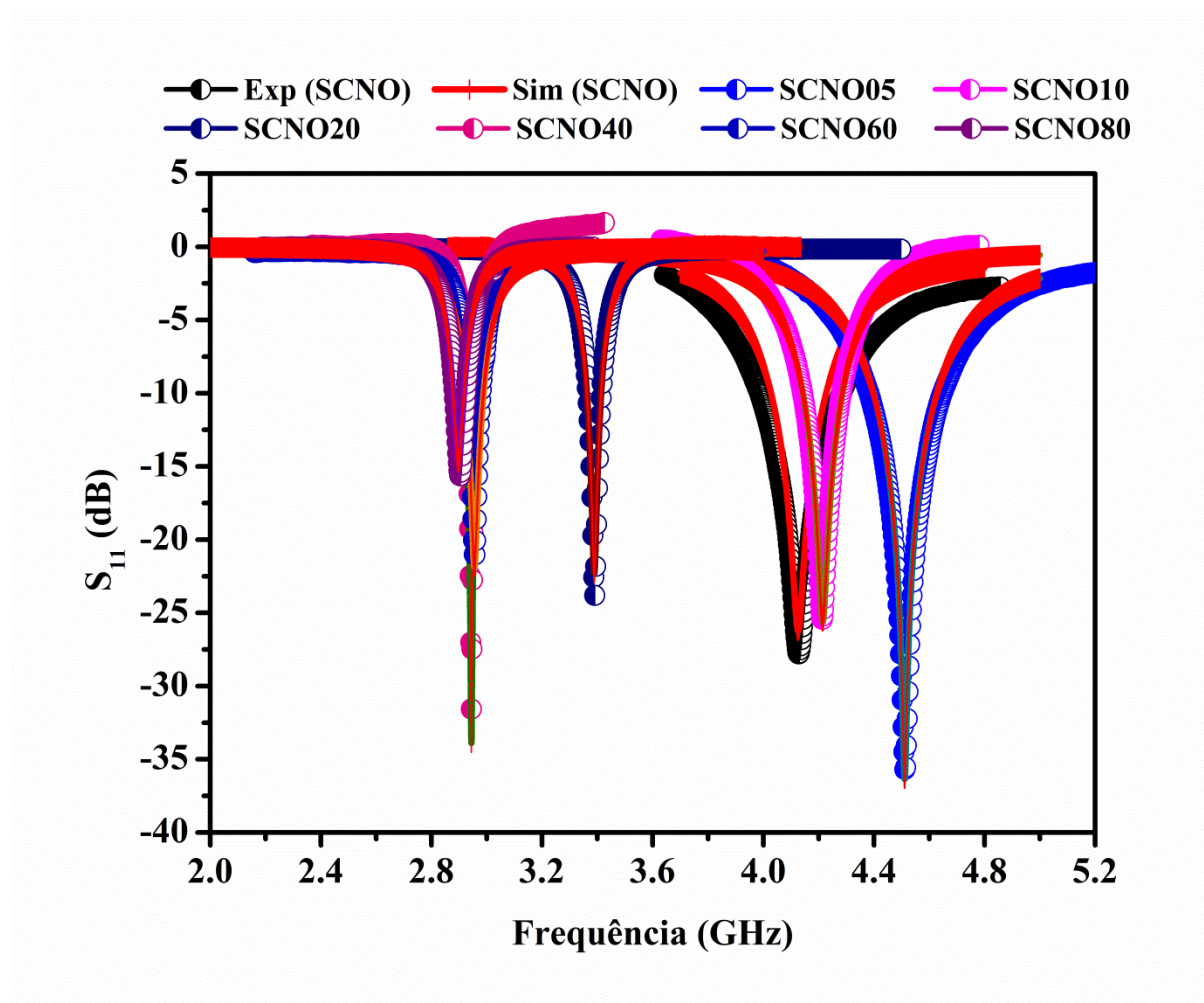
O principal argumento para aplicação de algum material como DRA é que o protótipo deve apresentar coeficiente de reflexão abaixo de -10 dB, neste valor o VSWR do dispositivo ou antena apresenta uma taxa mínima aceitável de reflexões da linha de transmissão. A Figura 5.35 mostra o perfil do coeficiente de reflexão do SCNO00 e a Figura 5.34 mostra o coeficiente de reflexão de todas as amostras fabricadas neste trabalho. Através destas medidas percebe-se que é possível ver que todas as cerâmicas fabricadas estão operando como DRA. Isto é, todas as DRA fabricadas apresentam bom casamento de impedância e coeficiente de reflexão abaixo de -10dB. Na Figura 5.36 o estreitamento da largura de banda das DRA é observado quando há o aumento da concentração de TiO_2 , que é perfeitamente justificável pela análise da Equação 5.11, onde o fator de qualidade do modo $HE_{11\delta}$ é uma função das dimensões e permissividade elétrica.

Figura 5.35: Coeficiente de reflexão medido para o SCNO00



Fonte: Próprio autor

Figura 5.36: Coeficiente de reflexão medido para os compósitos SCNO-TiO₂



Fonte: próprio autor

Pode-se constatar que os valores experimentais estão bem ajustados aos valores simulados pelo HFSS com respeito a intensidade e a frequência, que no caso da Figura 5.36 está de acordo com a técnica de Hakki-Coleman. A simulação de antenas indica que os cilindros ressoadores que estão operando como antena estão emitindo mais o sinal eletromagnético do que refletindo de volta para a linha de transmissão.

Pela análise feita a quantidade de informação que as amostras podem transmitir como antena, percebe-se notadamente que a largura de banda diminui com a diminuição da frequência e há o respectivo aumento da permissividade, como era esperado, pois com o aumento da permissividade ocorre uma diminuição da largura de banda. As simulações numéricas foram realizadas para obter características de campo distante tais como ganho, eficiência de radiação, diagrama de radiação. O modelo utilizado neste trabalho segue a demonstração esquemática na Figura 5.35. Todos os DRA foram simulados em HFSS, e os

resultados obtidos mostram pequenas diferenças quando comparados aos resultados experimentais. Estes erros devido as simulações são mostrados na Tabela 5.12.

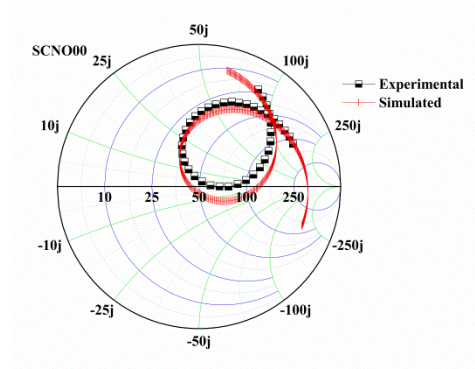
Tabela 5.12: Resultados simulados e experimentais

		Amostras						
		SCNO	SCNO05	SCNO10	SCNO20	SCNO40	SCNO60	SCNO80
$f_{HE11\delta}$ GHz	Exp	4,129	4,513	4,213	3,389	2,944	2,956	2,903
	Sim	4,126	4,511	4,215	3,390	2,944	2,955	2,879
	Erro	0.07%	0.04%	0.05%	0.03%	0.00%	0.03%	0.83%
S_{11} dB	Exp.	-27,801	-35,861	-25,443	-22,265	-31,563	-21,166	-15,675
	Sim.	-26,229	-36,348	-25,594	-23,845	-33,880	-21,867	-14,711
	Erro	5,70%	1,36%	0,59%	7,10%	7,34%	3,21%	6,55%
BW MHz	Exp.	295,020	265,365	140,499	51,487	36,272	46,759	42,160
	Sim.	308,19	229,740	143,480	48,900	51,680	64,600	38,900
	Erro	4,46%	13,42%	2,12%	5,02%	42,48%	38,16%	7,73%
Z_{input} Ohms	Exp.	52,280	49,590	49,180	46,520	56,940	64,660	76,080
	Sim.	48,150	49,150	49,510	44,640	51,950	56,860	70,710
	Erro	7,90%	0,89%	0,67%	4,04%	8,76%	12,06%	7,06%
Z_{max} Ohms	Exp.	117,19	114,58	109,49	48,76	57,61	65,98	78,77
	Sim.	141,03	132,36	99,41	46,74	53,93	63,68	74,32
	Erro	20,34%	15,52%	9,21%	4,14%	6,39%	3,49%	5,65%

Fonte Próprio autor

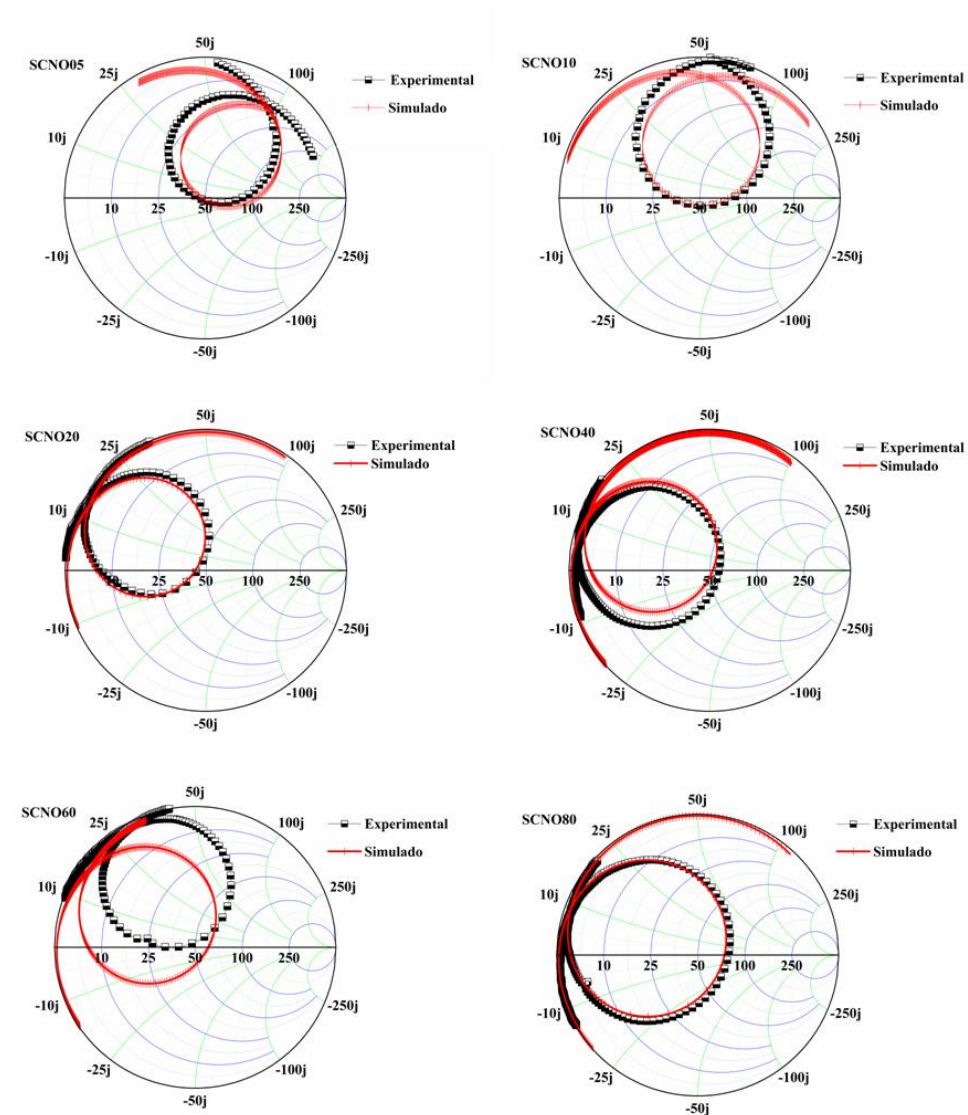
Os parâmetros efetivos de uma antena são obtidos com um bom casamento entre a antena e sua alimentação. A análise da carta de Smith gerada pelo coeficiente de reflexão pode fornecer uma boa estimativa de parâmetros de campo distante. Pelas medidas do S_{11} de todas as DRA fabricadas foram geradas carta de Smith e pela análise desses diagramas foi possível calcular as resistências e reatâncias da frequência de operação de cada DRA, adicionalmente foram também calculados o ângulo de fase e a eficiência de radiação, que são mostrados na Tabela 5.12. A Figura 5.37 mostra a carta de Smith das amostras SCNO00 e a Figura 5.38 mostra a carta de Smith para os amostras SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80, onde percebe-se que o ajuste entre o experimental e o simulado estão em concordância. Os valores obtidos para a impedância de todas as DRA demonstraram que o melhor casamento de impedância foi obtida para SCNO05 (49.59 Ω) e SCNO10 (49.18 Ω), considerando o ideal a ser atingido de 50 Ω , e ainda é esperado melhores valores de parâmetros de campo distantes para estas amostras. É verdade que somente a análise da carta de Smith não mostra que a DRA apresenta os melhores casamentos de impedância, mas pode-se observar que se tem a melhor oportunidade de demonstrar suas características de campo distante.

Figura 5.37: Carta de Smith para a amostra SCNO00



Fonte: Próprio autor

Figura 5.38: Carta de Smith dos dados experimental e simulados dos compósitos SCNO-TiO₂



Fonte: Próprio autor

A Tabela 5.13 também mostra que a melhor eficiência de reflexão é obtida para DRA com pequena concentração de TiO_2 , mostrando o melhor casamento de impedância.

Tabela 5.13: Parâmetros obtidos pela carta de Smith experimental

Amostra	R(Ω)	X(Ω)	Frequência (GHz)	Angulo ($^\circ$)	e_r (%)
SCNO 00	52,14	3,574	4,13	3,92	99,95
SCNO 05	49,59	-1,54	4,51	-1,78	99,99
SCNO 10	49,18	-5,45	4,21	-6,32	99,99
SCNO 20	42,73	3,67	3,38	4,91	99,64
SCNO 40	56,04	4,47	2,94	4,56	99,64
SCNO 60	64,66	-9,44	2,96	-8,31	98,31
SCNO 80	76,08	-13,73	2,90	-10,23	95,59

Fonte: Próprio autor

Os erros destas simulações em que se compara a frequência de operação, largura de banda, impedância de entrada, impedância máxima e os valores S_{11} entre os dados experimentais e os dados simulados demonstram boa simulação numérica para as DRA fabricadas. O VSWR, que depende diretamente do coeficiente de reflexão, foi calculado e seus valores ficaram entre 1,05 para a amostra SCNO e 1,53 para a amostra SCNO80, ou seja, os valores ficaram todos menores que 2 (BALANIS, 2005). Como o VSWR mede a razão entre as amplitudes das ondas estacionárias incidentes e refletidas na linha de transmissão ocorrendo um máximo de tensão quando a tensão incidente está em fase com a tensão refletida e ocorrendo um mínimo quando estas tensões estão em oposição de fase (SOUSA, 2014), então para os pequenos valores dos ângulos de diferença de fase entre as ondas refletidas e incidentes na Tabela 5.13, pode-se concluir que há um bom casamento de impedância entre a linha de transmissão e a amostra.

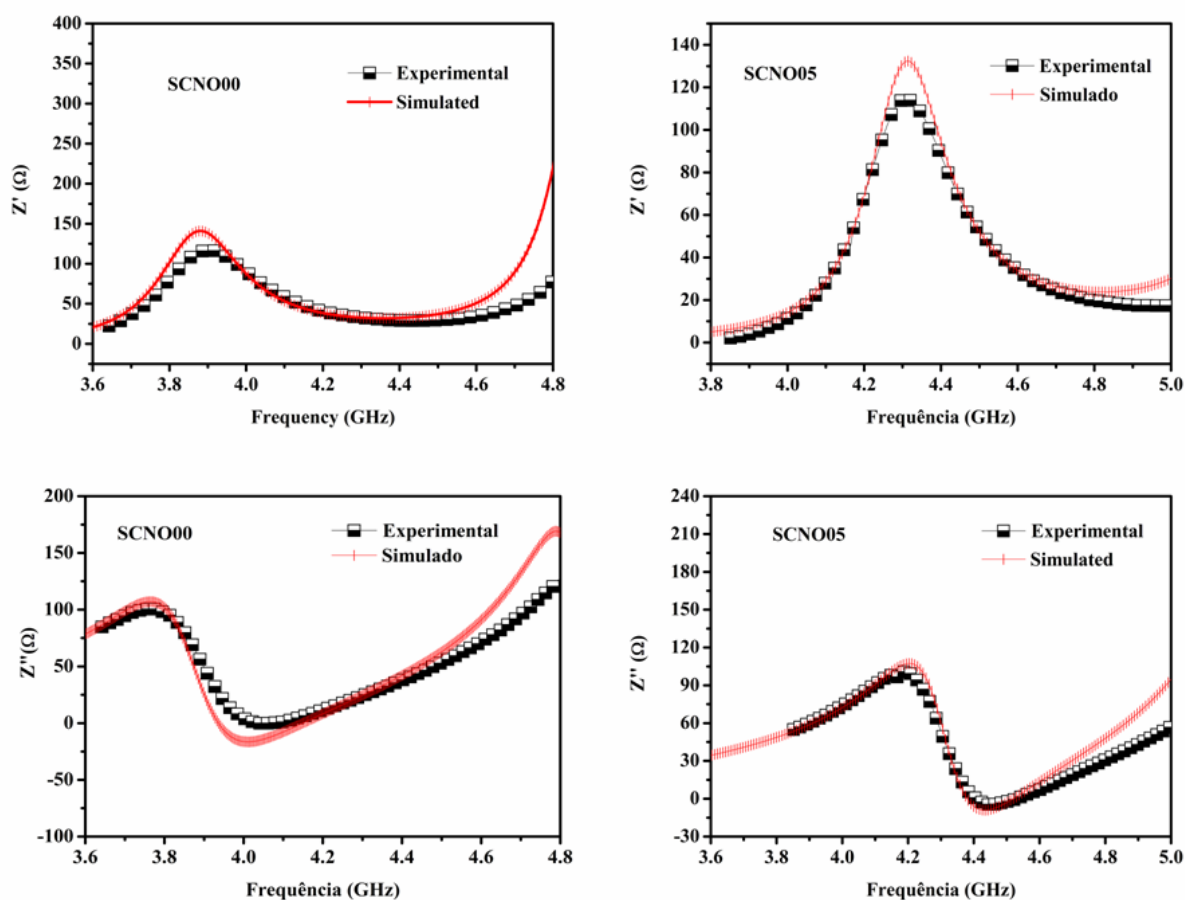
As Figuras 5.39, 5.40, 5.41 e 5.42 mostram boa concordância entre os dados experimentais e numéricos das impedâncias reais e imaginárias das amostras de SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80. Nota-se que o perfil de concordância entre o simulado e o experimental estão bastante próximos. É visível nestas figuras que conforme a porcentagem de TiO_2 vai aumentando nas amostras há um deslocamento da frequência para valores menores, conseqüentemente houve um aumento da permissividade dielétrica de 19,4 da amostra SCNO para 49,5 da amostra SCNO80. Esse resultado já era esperado de acordo com a Equação 5 e com resultados da literatura (SILVER, 1949), percebe-se ainda que o pico de ressonância diminui bastante da amostra SCNO00 para

a amostra SCNO80.

Buscou-se avaliar o comportamento das reatâncias com a evolução da permissividade das amostras, portanto podemos perceber que nas Figuras 5.39-5.42 apresenta a parte imaginária e real das impedâncias simuladas e experimentais realizada no HFSS para as amostras SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80. Nos gráficos relacionado a impedância imaginária percebe-se que conforme o percentual da adição de TiO_2 varia, diminui a impedância de ressonância e antirressonância, no entanto percebemos que em módulo a ressonância é maior que a antirressonância, isto significa dizer que para amostras com maiores adição de TiO_2 a resposta em micro-ondas diminui a indutividade e fica um pouco mais capacitiva

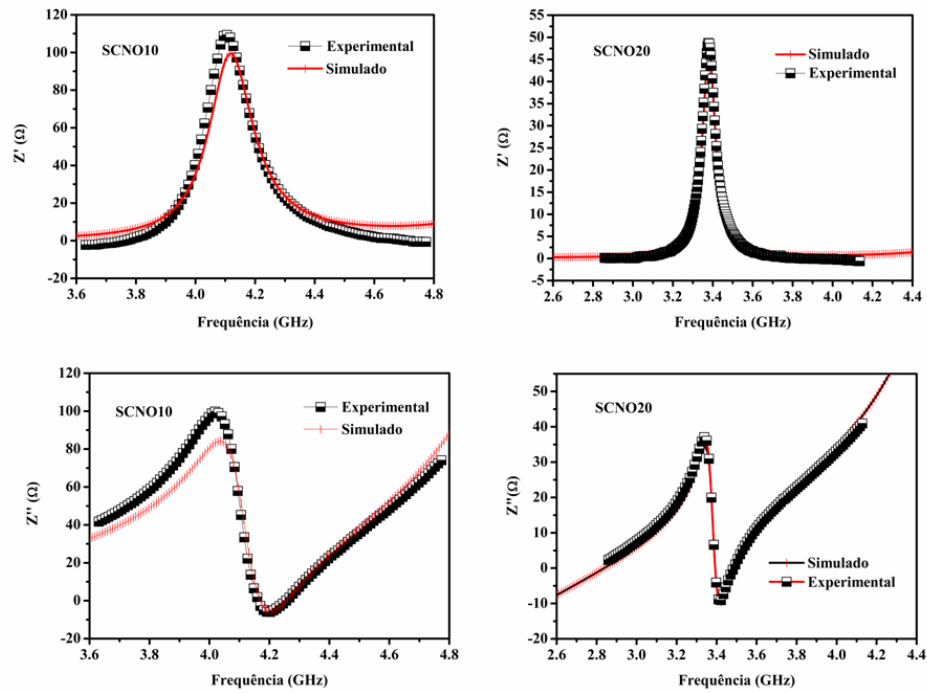
Deve-se mais uma vez ressaltar que as impedâncias simuladas e experimentais estão ajustadas dentro de um padrão para uma boa simulação e que a impedância real está bem mais ajustada em relação à simulação que a impedância imaginária, conforme mostra a Figura 5.43.

Figura 5.39: Impedância experimental e simulada das amostras SCNO00 e SCNO05.



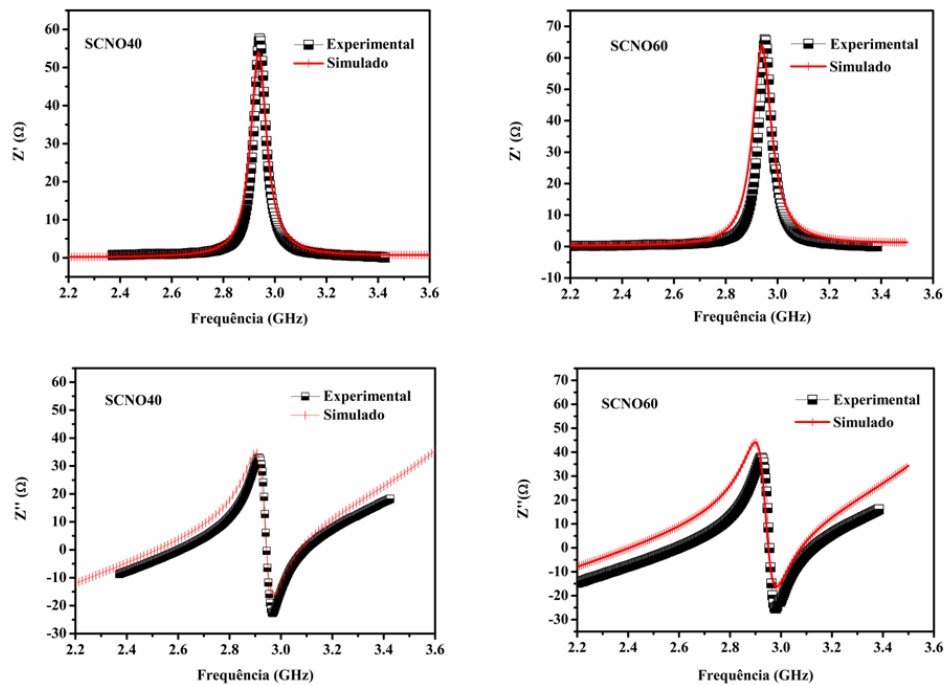
Fonte: Próprio autor

Figura 5.40: Impedância experimental e simulada das amostras SCNO10 e SCNO20.



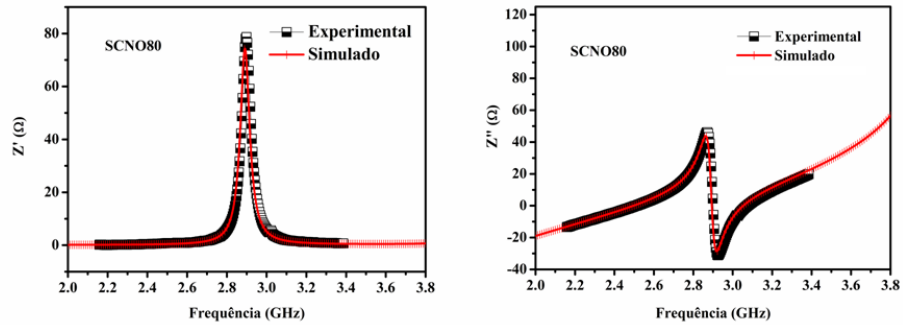
Fonte: Próprio autor

Figura 5.41: Impedância experimental e simulada das amostras SCNO40 e SCNO60.



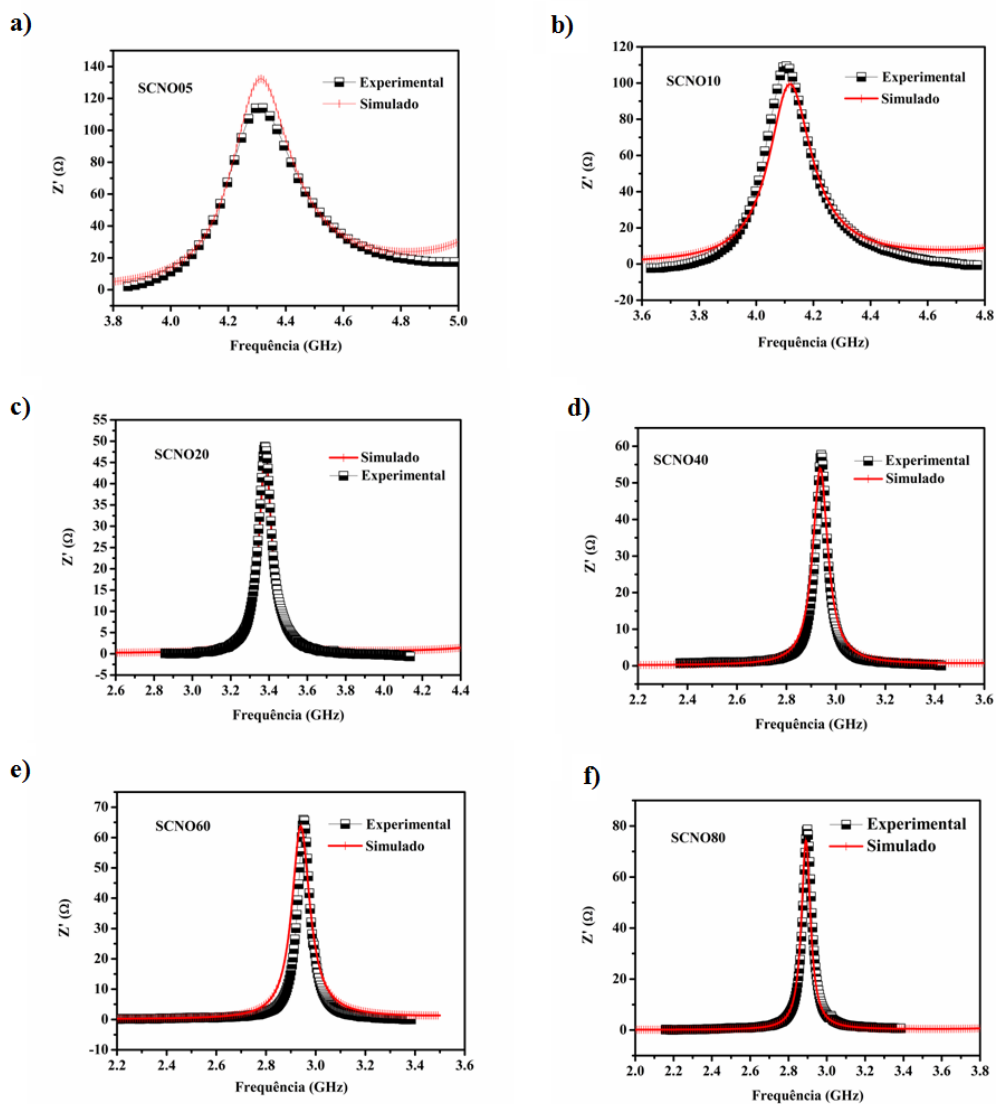
Fonte: Próprio autor

Figura 5.42: Impedância experimental e simulada da amostra SCNO80



Fonte: Próprio autor

Figura 5.43: Impedância real simulada e experimental das amostras SCNO-TiO₂



Fonte: Próprio autor

Para validar as simulações, as características de campo distantes foram calculadas através de simulações numéricas e a Tabela 5.14 mostra o ganho e a eficiência de radiação para todas as DRA fabricadas. Os melhores valores de ganho foram encontrados para amostra SCNO05 e SCNO10, que está de acordo com as provisões das análises da carta de Smith, como mostrado na Tabela 5.13.

Tabela 5.14: Frequência ressonante, ganho realizado e eficiência de radiação.

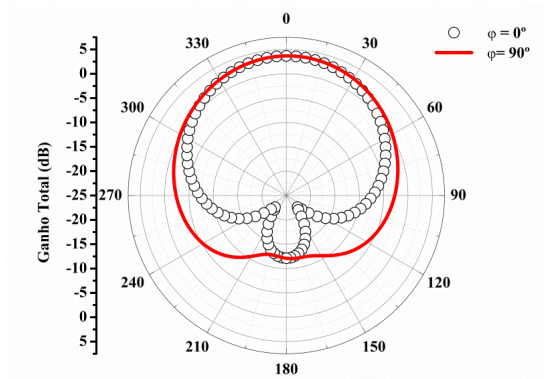
Amostra	Frequência (GHz)	Ganho realizado (dBi)	Eficiência de Radiação (%)
SCNO00	4,12	4,39	68,15
SCNO05	4,51	4,71	79,19
SCNO10	4,21	5,49	89,90
SCNO20	3,38	5,98	96,18
SCNO40	2,94	4,70	69,19
SCNO60	2,95	4,03	59,39
SCNO80	2,89	5,49	86,71

Fonte: Próprio autor.

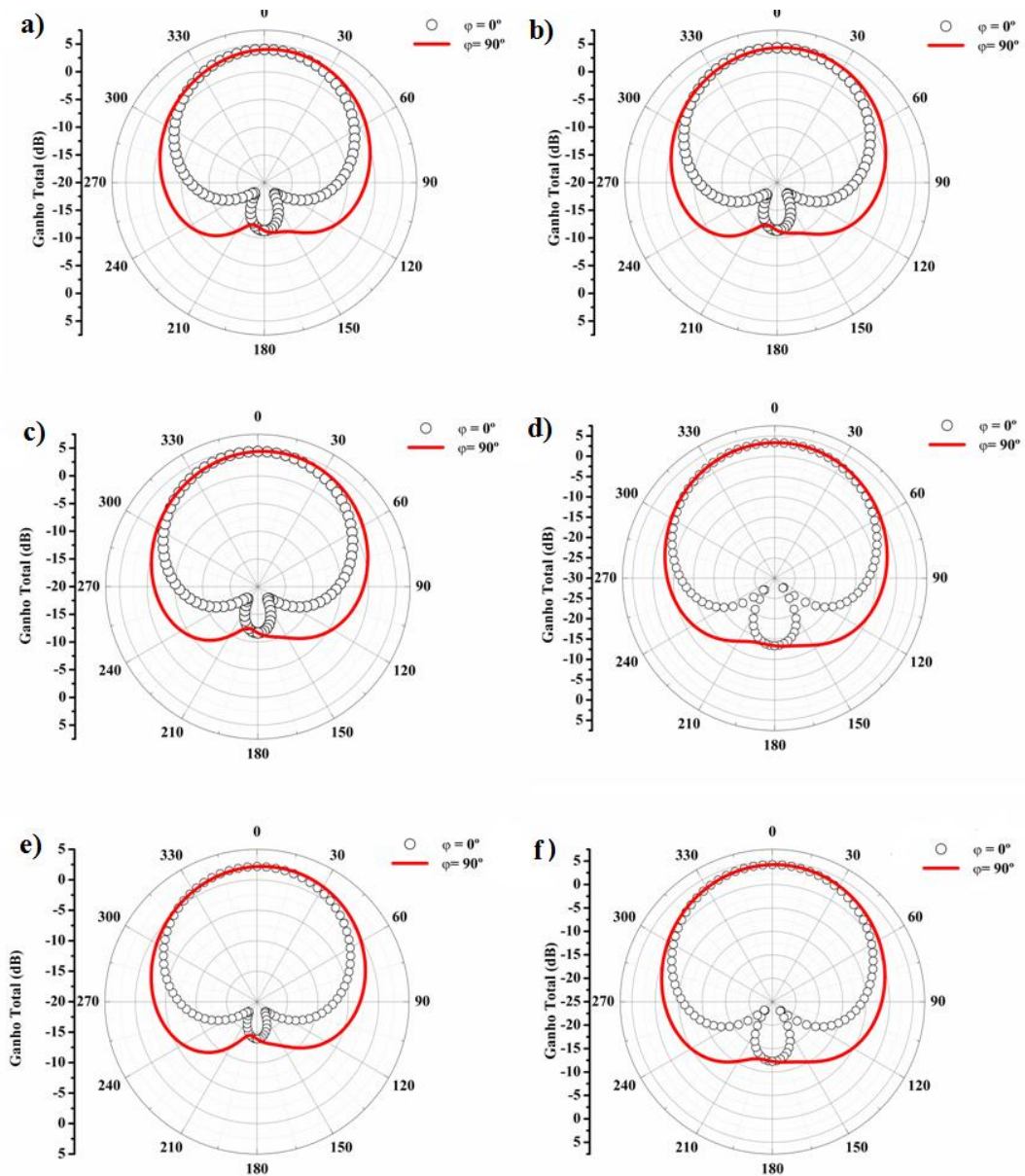
Esperava-se melhores valores para amostra SCNO40 devido a seu casamento de impedância, mas devido aos valores de permissividade para as amostras mais altas isso não foi possível, conforme visto na Tabela 5.14, mas o maior valor de ganho foi para a amostra SCNO20, que apresenta a maior eficiência de radiação e a menor perda. A eficiência das antenas segue o mesmo perfil das perdas dielétricas com concentração de TiO_2 , este parâmetro apresenta grande influência sobre a eficiência das antenas e conseqüentemente o ganho.

A Figura 5.44 mostra o padrão de radiação do ganho das antenas de SCNO00 e a Figura 5.45 mostra o padrão das amostras adicionadas com TiO_2 obtido por simulação numérica. O perfil do diagrama nestas figuras mostra um típico DRA cilíndrico, em que é observado a máxima radiação para $\theta = 0$ com 3,66 dB de ganho e todas as DRA mostram um perfil similar.

Figura 5.44: Diagrama de radiação SCNO00



Fonte: Próprio autor

Figura 5.45: Diagrama de radiação das compósitos SCNO-TiO₂

Fonte: Próprio autor

As Figuras 5.44 e 5.45 mostram que todas as amostras seguem o mesmo padrão de radiação da amostra pura. Percebe-se que o ganho aumenta a medida que cresce a proporção de TiO_2 até a amostra de 20%, isto pode ser explicado pelo aumento da eficiência de radiação que também aumenta até a amostra de 20%, a partir desta amostra o ganho decresce novamente para as amostra SCNO40 e SCNO60, onde verificamos uma diminuição da eficiência de radiação. Para a amostra SCNO80 temos um aumento do ganho e conseqüentemente um aumento da eficiência de radiação, que sofre influência da perda dielétrica. Também nesta análise devemos levar em conta as perdas dielétricas e da porosidade das amostras.

6. CONCLUSÕES

O estudo do SCNO se mostrou bastante promissor, pois o raio-X apresentou o material cerâmico $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ de fase única calcinado a 850°C por 6h e sinterizado a 1200°C por 4 h. O tempo de moagem, temperatura de calcinação e sinterização são bem menores que os encontrados nos trabalhos de Yoshii, onde encontramos temperatura de sinterização para o SCNO de 1300°C e tempo de calcinação de 24 horas e moagem de 12 horas e bem menor quando comparamos com outras perovskitas duplas. O refinamento Rietveld confirmou a fase com parâmetros interessantes para um bom refinamento, sendo R_{WP} para a amostra de 11,93%, $R_{\text{P}} = 9,12\%$, $R_{\text{EXP}} = 8,04\%$ e $S = 1,48$. Podemos afirmar que para a fase SCNO o refinamento pelos parâmetros analisados foi bastante efetivo e compatível com resultados da literatura.

O estudo morfológico através da Microscopia Eletrônica de Varredura em conjunto com o raio-X ajudou a elucidar o estudo da estrutura SCNO com adição de TiO_2 . As micrografias revelaram que o SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80 apresentam uma boa homogeneidade do material mostrando a presença de aglomerados e poros, mas apresentando uma boa densificação, conforme mostra a picnometria.

Com os resultados do raio-X, picnometria e MEV pode-se afirmar que a investigação estrutural, física e morfológica dos compósitos foram efetivas, pois houve destaque no processo de sinterização contribuindo para uma boa densificação e mostrando as estruturas através do MEV com boa homogeneidade.

A eficiência da sinterização dos compósitos foi confirmada pela picnometria. Todas as amostras apresentaram densidades relativas acima de 80%, destacando-se a densidade relativa do SCNO00 que está em torno de 97% e do SCNO20 que está em torno de 98%, mostrando a alta eficiência da sinterização escolhida para a amostra pura e compósitos construídos que influenciou a técnica de Hakki-Coleman, que mostrou para a amostra SCNO00 a permissividade dielétrica foi de 22,54, enquanto que a permissividade variou de 17,36 para a amostra SCNO05 para 67,16 para a amostra SCNO80. A perda dielétrica para a amostra SCNO00 foi da ordem de 10^{-2} , enquanto para as amostras adicionadas com o TiO_2 as perdas variaram entre 10^{-3} a 10^{-4} mostrando a influência do TiO_2 e das fases formadas que apresentam baixas perdas dielétricas na faixa de micro-ondas. Eram esperados maiores valores de permissividade, influenciado pela adição do TiO_2 ($\epsilon' = 100$) e suas fases formadas,

mas por causa das densidades nas amostras de maiores porcentagens, que foram um pouco mais baixas, não se conseguiu maiores valores como esperado. Na literatura os valores de permissividade destes compósitos estão dentro da faixa para as perovskitas cúbicas estudadas e em alguns casos esses valores são bem superiores. Para perovskitas baseadas em estrôncio e titânio observa-se um faixa que se estende de 46 a 300, conforme observa Sebastian.

A investigação na faixa de micro-ondas para o estudo do coeficiente de temperatura da frequência ressonante mostrou bastante efetivo, pois o SCNO00 apresenta $\tau_f = -714,95 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ e o compósito SCNO80 apresentou $\tau_f = 448,07 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, percebe-se que houve mudança de sinal e que para uma composição de 8% de óxido de titânio o $\tau_f = 8,51 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ é um valor bem próximo de zero. Este valor está no intervalo entre $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, sendo considerando importante para aplicações em circuitos de micro-ondas pela estabilidade térmica do compósito estudado. Com a adição do TiO_2 pode-se perceber que há um valor de ótima estabilidade térmica. Este valor de $8,51 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ quando comparamos com os compósitos baseados em perovskitas de estrôncio e titânio mostrados na literatura apresentam melhores valores, pois observa-se valores variando de 50 a $1650 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ mostrados nos trabalhos de wise e Reaney, 2001.

Com relação a espectroscopia de impedância deve ser destacado que a adição do óxido de titânio reduzia sua ordem de grandeza de 10^6 para a amostra SCNO00 para 10^3 para a amostra SCNO80, enquanto a perda dielétrica a ordem de grandeza diminui de 10^3 para a amostra SCNO00 para 10^1 para a amostra SCNO80. Nas amostras SCNO40, SCNO60 e SCNO80 há grande dispersão em baixa frequência, indicando fenômeno de relaxação dielétrica. Destaca-se que esse valores são bem superiores aos valores mostrados no trabalhos de Bashir, que apresentam valores para o SCNO00 de $5 \cdot 10^3 \Omega$.

O aumento da resistência de contorno de grão visualizada nas simulações efetuadas foi confirmada pelo valor da energia de ativação encontrados para os compósitos SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80, que foram calculados pela condutividade em 1Hz e pelo máximo do pico da impedância imaginária, que estão muito próximos, confirmando que os portadores de cargas envolvidos nesses processos de relaxação são os mesmos. Pode-se perceber que com o aumento da adição do óxido de titânio e as possíveis fases formadas que houve um aumento da energia de ativação dos compósitos. Na literatura os valores apresentados variam de $0,18 \text{ eV}$ para $0,34 \text{ eV}$ no trabalho de Shanming, enquanto neste trabalho os valores estão variando de $0,30 \text{ eV}$ - $0,76 \text{ eV}$.

Com adição de TiO_2 houve uma diminuição significativa na impedância das amostras,

sendo verificado na diminuição da resistência do grão e do contorno de grão com o aumento da temperatura. Em todas as amostras podemos verificar facilmente a influência do grão e do contorno de grão. As variações dos diagramas de Nyquist em diferentes temperaturas analisadas evidenciaram um modelo de relaxação não Debye, com curvas de relaxação do tipo Havriliak-Negami para o SCNO00 e SCNO05 e Cole-Cole para o restante das amostras. Os semicírculos foram fitados através de uma combinação de dois circuitos RC em paralelo ligados em série.

As simulações das amostras como DRA foram bastante efetivas pelos resultados encontrados. A faixa de frequência em que as amostras ressoaram ficaram entre 4,12GHz para a amostra SCNO00 e que diminuiu com o aumento da adição de TiO_2 para a frequência de 2,89GHz para a amostra SCNO80, sendo que as perdas dielétricas simuladas apresentaram valores que ficaram entre 10^{-2} - 10^{-4} .

Todas as amostras apresentaram características de antenas, pois ressoaram abaixo de -10dB, obtendo resultados de ganho de 4,39 dBi para amostra SCNO00. Para as amostras adicionadas houve uma variação de ganho entre 4,03dBi e 5,98dBi, ressaltando-se a amostra SCNO20 que obteve o melhor ganho e a melhor eficiência de radiação.

Pode-se afirmar que os compósitos fabricados SCNO00, SCNO05, SCNO10, SCNO20, SCNO40, SCNO60 e SCNO80 possuem aplicações em radiofrequência e em micro-ondas, pois apresentam propriedades e resultados interessantes que habilitam este material adicionado com óxido de titânio a serem aplicados em telefonia móvel, satélites, GPS, miniaturização de componentes, células de combustível, filtros, além de apresentar excelente estabilidade térmica em determinadas porcentagens de TiO_2 podendo assim ser utilizado como componente para circuitos de micro-ondas e atuar como array de antenas em sistemas de satélites.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas para a continuação do estudo do compósito $(\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6)_x - (\text{TiO}_2)_{1-x}$ são bastante diversificadas, pois sua aplicação em radiofrequência e micro-ondas são diversas e além disso, novas aplicações são necessárias para o aperfeiçoamento deste compósito.

Para completa análise estrutural faz-se necessário o aprofundamento do raio-x com controle de temperatura e atmosfera controlada, o estudo do Raman em temperatura ambiente e com variação de temperatura. Infravermelho, além disso, um estudo de microdeformação do material.

Procurar melhorar a densificação do material mudando a rota ou utilizando material fundente fazendo um estudo comparativo entre os mesmos.

Adição deste compósito com terras raras para análise de fotoluminescência com levantamento da curva de potência e determinação do coeficiente de cromaticidade com aplicação em tintas de segurança.

Para melhor elucidar os modelos de relaxação faz-se necessário simulação numérica para determinação do modelo ao qual o compósito se enquadra (Debye, Cole-Davidson, Cole-Cole, Havriliak-Negami.).

Simulações com o compósito como array de antenas e testar outras geometrias.

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO E DE OUTROS DECORRENTES AO PERÍODO DO CURSO

Artigos completos publicados em periódicos indexados

1. **MORAIS, J. E. V.**; OLIVEIRA, R. G. M.; CASTRO, A. J. N.; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. **Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr₂CoNbO₆ and TiO₂ Mixtures**. Journal of Electronic Materials, v. 46, p. 5193-5200, Agosto de 2017. DOI: 10.1007/s11664-017-5541-6.
2. **MORAIS, J. E. V.**; OLIVEIRA, R. G. M.; SILVA, M. A. S.; COSTA, M. M.; SALES, A. J. M.; BESSA, V. L.; RODRIGUES, A. R.; VASCONCELOS, I.F.; GOLDSMITH, J.; CARROL, T. K.; SOMBRA, A. S. B. **Magneto-dielectric properties studies of the matrix composite [SrFe₁₂O₁₉(SFO)_{1-x}-BiFeO₃(BFO)_x]**. Journal of Alloys and Compounds, v. 735, p. 2111-2118, Fevereiro de 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.116>
3. OLIVEIRA, R. G. M.; BEZERRE, J. W. O.; **MORAIS, J. E. V.**; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. **Identification of giant dielectric permittivity in the BiVO₄**. Materials Letters, v. 205, p. 67-69, maio 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.105>.
4. **J. E. V. DE MORAIS**; A. J. N. CASTRO; R. G. M. OLIVEIRA; F. F. DO CARMO; A. J. M. SALES; J. C. SALES; M. A. S. SILVA; D. X. GOUVEIA; M. M. COSTA; A. R. RODRIGUES; A. S. B. SOMBRA; **MAGNETO TUNING OF A FERRITE DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA BASED ON LiFe₅O₈ MATRIX**. Journal of Electronic Materials, DOI: 10.1007/s11664-018-6255-0

Artigos submetidos em periódicos indexados

1. **J. E. V. DE MORAIS**, R.G.M. OLIVEIRA, V. L. BESSA, M. A. S. SILVA, M.M. COSTA, D.X. GOUVEIA, J. GOLDSMITH, T. K. CARROLL AND A. S. B. SOMBRA. **RF and microwave electrical properties study of the magneto-dielectric resonator antenna of the matrix composite [SrFe₁₂O₁₉ (SFO)_{1-x} - BiFeO₃(BFO)_x]**, Revista: Journal of Electronic Materials (A2).

2. **J. E. V. DE MORAIS**, A. J. N. de Castro, L. P. Silva, R.G.M. Oliveira, J. P. C. do Nascimento, J. C. Sales, M. A. S. Silva, D. X. Gouveia and A. S. B. Sombra. **Microwave and electrical properties study of the matrix composite $[\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6(\text{BCNO})_{1-x} - \text{CaTiO}_3(\text{CTO})_x]$ as a function of temperature**, Revista: Materials Science and Engineering: B. Advanced Functional Solid-state Materials (B1).
3. R. G. M. OLIVEIRA, **J. E. V. MORAIS**, G. S. BATISTA, J. W. O. BEZERRA, M. A. S. SILVA, J. C. GOES AND A. S. B. SOMBRA. **Structural and dielectric characterization of $\text{BiVO}_4 - \text{TiO}_2$ composites and applications**. Revista: Materials Science and Engineering: B. Advanced Functional Solid-state Materials (B1).
4. R. G. M. OLIVEIRA, D. B. FREITAS, G. S. BATISTA, **J. E. V. MORAIS**, V. C. MARTINS, M. M. COSTA, M. A. S. SILVA, D. X. GOUVÊA, C. SINGH AND A. S. B. SOMBRA. **Dielectrical and structural studies of composite matrix $\text{BiVO}_4 - \text{CaTiO}_3$ and temperature effect by impedance spectroscopy**. Revista: Journal of Materials Science: Materials in Electronics (A1)
5. R. G. M. OLIVEIRA, G. S. BATISTA, **J. E. V. MORAIS**, M. M. COSTA, M. A. S. SILVA, J. W. O. BEZERRA AND A. S. B. SOMBRA. **Structural and dielectric behavior analysis of TiO_2 addition on the ceramic matrix BiVO_4** . Revista: Journal of Materials Science: Materials in Electronics (A1).
6. R. G. M. OLIVEIRA, R. A. SILVA, **J. E. V. MORAIS**, G. S. BATISTA, M. A. S. SILVA, J. C. GOES, C. SINGH, A. S. B. SOMBRA. **Effects of CaTiO_3 addition in the microwave and dielectric resonator antenna properties on ceramic matrix BiVO_4** . Revista: Microelectronic engineering (A2).

Patentes depositadas no INPI

1. **MORAIS, J. E. V.**; M. A. S. Silva; SALES, J. C. **Um Novo Compósito de $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) e Óxido de Titânio (TiO_2) com Coeficiente de Temperatura da Frequência Ressonante (τ_f) Próximo de Zero na Região de Micro-Ondas**, 2016. Categoria: Produto. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020160024404. Número do depósito PCT: 13160000039. Data de depósito: 03/02/2016. Depositante/Titular: Antônio Sérgio Bezerra Sombra. Depositante/Titular: Universidade Federal do Ceará.

2. OLIVEIRA, R. G. M.; M. A. S. Silva; **J. E. V. de Moraes** **Um novo Compósito BiVO₄ (BVO) e óxido de titânio (TiO₂) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero na região de micro - ondas**, 2017. Categoria: Produto. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Modelo de Utilidade. Número do registro: BR1020170049302. Data do depósito PCT: 13/03/2017. Depositante/Titular: Antônio Sérgio Bezerra Sombra. Depositante/Titular: Universidade Federal do Ceará.

3. **MORAIS, J. E. V.**; OLIVEIRA, R. G. M.; SILVA, M. A. S.; V. L. Bessa; SALES, J. C. **Um Novo Compósito SrFe₁₂O₁₉ (SFO) e Ferrita de Bismuto BiFeO₃ (BFO) com o coeficiente da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero na região de micro - ondas**, 2017. Categoria: Produto. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Modelo de Utilidade. Número do registro: BR10201701272. Data do depósito PCT: 14/06/2017. Depositante/Titular: Antônio Sérgio Bezerra Sombra. Depositante/Titular: Universidade Federal do Ceará.

4. **MORAIS, J. E. V.**; OLIVEIRA, R. G. M.; L. P. Silva; SILVA, M. A. S.; SALES, J. C.; V. L. Bessa. **Um Novo Compósito Baseado Na Matriz Cerâmica Ba₂CoNbO₆ adicionado com CTO apresentando uma ótima estabilidade térmica ($\tau_f = -0.98$ ppm/°C) na região de micro-ondas**, 2017. Categoria: Produto. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Invenção. Número do registro: BR1020170145263. Data do depósito PCT: 14/11/2017. Depositante/Titular: Antônio Sérgio Bezerra Sombra. Depositante/Titular: Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Ceará.

Trabalhos apresentados em congressos e encontros

1. **Moraes, J. E. V.**; Silva, L. P.; Neves, A. J.; Nascimento, J. P. C.; Silva, M. A. S.; Oliveira R. G. M.; Gouveia, D. X.; Sombra, A. S. B. **NUMERICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF DIELECTRIC ANTENNA RESONATOR (DRA) BASED Ba₂CoNbO₆**. Congresso Brasileiro de Cerâmica, período 04 a 07 de junho

de 2017. Gramado- RS-Brasil.

2. J. P. C. do Nascimento, J. C. Sales, A. J. N. de Castro, **J. E. V. de Morais**, R. G. M. de Oliveira, M. A. S. Silva, D. X. Gouveia, A. S. B. Sombra. **Upconversion fluorescence of Er³⁺-Yb³⁺ in the LaNbO₄ ceramic**. 18th International Conference on Luminescence (ICL), from 27th to September 1st 2017, João Pessoa-Brazil.
3. M. X. Façanha, J. C. Sales, A. J. N. Castro, **J. V. E. de Morais**, C. Jacinto, D. X. Gouveia, A. S. B. Sombra. **Up-conversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped BaBi₂Nb₂O₉ (BBN) Phosphors**. 18th International Conference on Luminescence (ICL), from 27th to September 1st 2017, João Pessoa-Brazil
4. Sales, J. C.; Ferreira. A. C.; de **Morais, J. E. V.**; Sancho, E. O.; Guimarães, G. de F. **Climate in Semiarid State Ceará** at the 13th Pan Ocean Remote Sensing Conference Fortaleza, November 11, 2016.
5. Nascimento, J. P. C.; **Morais, J. E. V.**; Gomes, C. H. S.; Sancho, E. O.; Sales, J. C.; Oliveira, R. G. M.; Sales, A. J. M.; Sombra, A. S. B. **Síntese e luminescência up conversion do fósforo LaNbO₄ dopado com o íon terra-rara érbio**. 15 a 18 de maio de 2016 – Águas de Lindóia – SP – Brasil
6. Sales, J. C.; **Morais, J. E. V.**; Sancho, E. O.; Nascimento, J. P. C.; Castro, A. J. N.; Sombra, A. S. B. **As argilas para fabricar cerâmica vermelho no nordeste brasileiro**. 15 a 18 de maio de 2016 – Águas de Lindóia – SP – Brasil
7. Juscelino Chaves Sales, Alisson da Conceição Ferreira, **José Eduardo Vasconcelos de Morais**, João Paulo costa do Nascimento, Antônio Sérgio Bezerra sombra. **A combustão nos fornos para fabricar produtos cerâmicos vermelhos no Ceará**. CONEM 2016, 21 a 25 agosto –Fortaleza – Ceará –Brasil
8. **José Eduardo Vasconcelos de Morais**, Ronaldo Glauber Maia de Oliveira, Juscelino Chaves Sales, João Paulo costa do Nascimento, Daniel Benevides da costa, Marcelo

Antônio da Silva, Antônio Sérgio Bezerra Sombra. **ESTUDO DIELÉTRICO DA CERÂMICA BASEADA NO NIOBATO DE ESTRÔNCIO E COLBALTO ($\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$) ADICIONADA COM TiO_2** . Natal – Rio Grande do Norte – 11 a 13 de Novembro de 2015.

9. **José Eduardo Vasconcelos de Morais**, Hans Kelsen Menezes, Marcelo Antônio Santos Silva, Daniel Benevides da Costa, Antônio Sérgio Bezerra Sombra. **The effect of TiO_2 addition and temperature ceramic matrix $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$** . Brazilian Materials Research Society, September 27 to October 01, Rio de Janeiro –Brazil.
10. A.J. N. Castro, **J. E. V. de Morais**, J. c. Sales, A. F. G. F. Filho, M. A. S. Silva, A. S. B. SOMBRA. **STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES AND THE STRUCTURAL CERAMICS MATRIX $\text{FENBTIO}_6 (\text{ZNO})_x$ APPLICATIONS FOR RADIOFREQUENCY DEVICES (RF) AND MICROWAVE (MW)**. Brazilian Physical Society Meeting, May 24-28, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.
11. J. P. C. do Nascimento, A. J. N. Castro, **J. E. V. de Morais**, D. G. Sousa, J. C. Sales, M. A. S. Silva, A. S. B. Sombra. **Study of the effect of addition of Zn on the dielectric properties of the ceramics matrix LaNbO_4** . Brazilian Physical Society Meeting, May 24-28, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.
12. D. V. M. Paiva, P. B. A. Fachine, **J. E. V. de Morais**, M. A. S. Silva, A. S. B. Sombra. **Dielectric Study of YIG-CTO composite in the radiofrequency range**. Brazilian Physical Society Meeting, May 24-28, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.
13. **J. E. V. Morais**, A. J. N. Castro, M. A. Silva, J. S. Almeida, A. S. B. Sombra. **NUMERICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF DIELECTRIC RESONATOR (DRA) BASED $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$** . XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Costa do Sauípe, BA, de 12 a 16 de maio de 2014.
14. **J. E. V. Morais**, M. A. S. Silva, J. S. Almeida, A. S. B. Sombra. **Estudo Dielétrico do SCNO adicionado com TiO_2** . XXXI encontro de físicos do norte e nordeste,

Campina Grande-Paraíba- Brasil-4 a 8 de novembro de 2013.

15. **Morais, J. E. V.; Castro**, A. J. N.; Silva, M. A. S.; Sales, J. C.; Sombra, A. S. B. **Estudo dielétrico da cerâmica baseada no niobato de estrôncio e cobalto ($\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$) e sua aplicação como antena ressoadora dielétrica.** 57º Congresso Brasileiro de cerâmica-5º Congresso Ibero-americano de cerâmica 2013, 19 a 22 de maio de 2013 – rio Grande do Norte-Natal-Brasil.

16. Sales, J. C.; Neto Matos, F. J.; **Morais, J. E. V.**; Almeida J. S.; Rodrigues Júnior, C. A.; Romeu, m. C.; Sombra, A. S. B. **Análises das cerâmicas em municípios da zona norte do ceará.** 57º Congresso Brasileiro de cerâmica-5º Congresso Ibero-americano de cerâmica 2013, 19 a 22 de maio de 2013 – Rio Grande do Norte-Natal-Brasil.

17. **J. E. V. de Moraes**, M. A. S. Silva, J. S. Almeida, A. S. B. Sombra. **STUDY OF THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITES ALUMINA-POLYETHYLENE.** XXXVI Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics. Águas de Lindóia, SP, de 13 a 17 de maio de 2013

18. **J. E. V. de Moraes**, M. A. S. Silva, J. S. Almeida, A. S. B. Sombra. **STUDY OF DIELECTRIC CERAMICS BASED STRONTIUM AND COBALTE NIOBATE.** XXXVI Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics. Águas de Lindóia, SP, de 13 a 17 de maio de 2013

19. C. A. Rodrigues junior, **J. E. V. de Moraes**, T. S. M. Fernandes, A. J. M. Sales, D. B. Freitas, R. G. M. Oliveira, P. M. O. Silva, M. A. S. Silva, A. S. B. Sombra. **STUDY OF DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) ADDED V_2O_5 .** XXXVI Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics. Águas de Lindóia, SP, de 13 a 17 de maio de 2013

20. **J. E. V. de Moraes**, M. A. S. Silva, J. S. Almeida, A. S. B. Sombra. **THERMAL AND DIELECTRIC STUDY OF Si_3N_4 – POLIETILENE COMPOSITES.** XXXVI Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics. Águas de Lindóia, SP, de 13 a 17 de maio de 2013

REFERÊNCIAS

ABRANTES, J. C. C.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. An alternative representation of impedance spectra of ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 35, n. 5, p. 727–740, mar. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540800002695>>.

ANDERSON, M.; GREENWOOD, K.; TAYLOR, G.; POEPELMEIER, K. B-cation arrangements in double perovskites. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 197–233, 1993. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/007967869390004B>>.

AZCONDO, M. T.; ROMERO DE PAZ, J.; BOULAHYA, K.; RITTER, C.; GARCÍA-ALVARADO, F.; AMADOR, U. Complex magnetic behaviour of $\text{Sr}_{2-x}\text{CoNb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$) as a result of a flexible microstructure. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 8, p. 3801–3810, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4DT03112A>>.

BALANIS, C. A. **Antenna Theory: Analysis and Design**. John Wiley & Sons, inc., New York, EUA 2012.

BALANIS, C. E. **Antenna Theory: Analysis and Design, 3rd Edition - Constantine A. BalanisBook**, 2005. . Disponível em: <<http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047166782X.html>>.

BAKIK, S. K.; MAHAPATRA, P. K.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural and electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramics. **Applied Physics A**, v. 85, n. 2, p. 199–203, 11 nov. 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00339-006-3668-z>>.

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

BASHIR, J.; SHAHEEN, R. Structural and complex AC impedance spectroscopic studies of A_2CoNbO_6 (A = Sr, Ba) ordered double perovskites. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 5, p. 993–999, maio 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255811000471>>.

BHALLA, D.; SINGH, D.; SINGH, S.; SETH, D. Material Processing Technology for Soft Ferrites Manufacturing. **American Journal of Materials Science**, v. 2, n. 6, p. 165–170, jan. 2013.

BIERINGER, M.; MOUSSA, S. M.; NOAILLES, L. D.; BURROWS, A.; KIELY, C. J.; ROSSEINSKY, M. J.; IBBERSON, R. M. Cation Ordering, Domain Growth, and Zinc Loss in the Microwave Dielectric Oxide $\text{Ba}_3\text{ZnTa}_2\text{O}_9 - \delta$. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 2, p. 586–597, jan. 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm020461e>>.

BLASSE, G. Magnetic Properties of Mixed Metal Oxides Containing Trivalent Cobalt. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 3, p. 879–883, mar. 1965a. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1714256>>.

BLASSE, G. New compounds with perovskite-like structures. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 993–1003, maio 1965b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190265804092>>.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 1 ago. 2000. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889800005410>>.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223–228, out. 1958. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0369643X5890029X>>.

CALLISTER, JR. H. D. **Material Science and Engineering: An Introduction** 5th Edition, Wiley, 2001

CAMPOS, R. V. B.; BEZERRA, C. L.; OLIVEIRA, L. N. L.; GOUVEIA, D. X.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. A Study of the Dielectric Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Composite in the Microwave and RF Regions. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 11, p. 4220–4226, 11 nov. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11664-015-3958-3>>.

CARTER, B.; NORTON, G. **Ceramic Materials Science and Engineering**, 2Th Edition, Springer Science+Business Media New York, 2013

CHEN, L. F.; ONG, C. K.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K. . **Microwave Electronics Measurement and Materials Characterisation**, 2004

CHOUHDURY, D.; MUKHERJEE, S.; MANDAL, P.; SUNDARESAN, A.; WAGHMARE, U. V.; BHATTACHARJEE, S.; MATHIEU, R.; LAZOR, P.; ERIKSSON, O.; SANYAL, B.; NORDBLAD, P.; SHARMA, A.; BHAT, S. V.; KARIS, O.; SARMA, D. D. Tuning of dielectric properties and magnetism of SrTiO₃ by site-specific doping of Mn. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 84, n. 12, 2011.

COHN, S. B.; KELLY, K. C. Microwave Measurement of High-Dielectric- Constant Materials. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 14, n. 9, p. 406–410, set. 1966. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1126288/>>.

COURTNEY, C. C.; MOTIL, W. One-port time-domain measurement of the approximate permittivity and permeability of materials. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 47, n. 5, p. 551–555, maio 1999. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/763154/>>.

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**, v. 18, n. 8, p. 476–485, ago. 1970. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1127271/>>.

DEBYE, P. Polar molecules. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 48, n. 43, p. 1036–1037, 25 out. 1929. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5000484320>>.

DREWS, A. R.; WONG-NG, W.; VANDERAH, T. A.; ROTH, R. S. ChemInform Abstract: Preparation and Crystal Structure of Sr₆TiNb₄O₁₈. **ChemInform**, v. 28, n. 40, p. no-no, 3 ago. 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/chin.199740011>>.

DUAN, X.; YANG, Z.; CHEN, L.; TIAN, Z.; CAI, D.; WANG, Y.; JIA, D.; ZHOU, Y. Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 15, p. 3725–3737, nov. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221916302370>>.

GALASSO, F.; DARBY, W. ORDERING OF THE OCTAHEDRALLY COÖRDINATED CATION POSITION IN THE PEROVSKITE STRUCTURE. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 131–132, jan. 1962. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100807a028>>.

GEVORGIAN, S. **Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems**. [s.l: s.n.]

GROSSE, C. A program for the fitting of Debye, Cole–Cole, Cole–Davidson, and Havriliak–Negami dispersions to dielectric data. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 419, p. 102–106, abr. 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979713011089>>.

HAIDER, A. J.; AL–ANBARI, R. H.; KADHIM, G. R.; SALAME, C. T. Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. **Energy Procedia**, v. 119, p. 332–345, jul. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610217326711>>.

HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 8, n. 4, p. 402–410, jul. 1960.

HALLIDAY, R.; RESNICK, R. **Fundamentos de física: gravitação, ondas e termodinâmica**Book, 1991. .

HUERTA-FLORES, A. M.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; ZARAZÚA-MORÍN, M. E. SrZrO₃ powders: Alternative synthesis, characterization and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting. **Fuel**, v. 158, p. 66–71, out. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115005050>>.

I-WEI, C.; PING, L.; YING, W. Structural origin of relaxor perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 10, p. 1525–1536, out. 1996. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022369796000236>>.

JAMES, F.; SHACKELFORD, E. J. F.; ALEXANDER, W. **MATERIALS SCIENCE ENGINEERING**. [s.l: s.n.]v. 29

JAMNIK, J.; MAIER, J. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 9, p. 1668–1678, 2001. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b100180i>>.

JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M. N. Sintering of Ceramics. In: **Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties**. 1–2p. 187–264.

JONKER, G. H.; VAN SANTEN, J. H. Magnetic compounds with perovskite structure III. ferromagnetic compounds of cobalt. **Physica**, v. 19, n. 1–12, p. 120–130, jan. 1953. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003189145380011X>>.

JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 14, 1999.

JUNKER, G. P.; KISHK, A. A.; GLISSON, A. W. Input impedance of dielectric resonator antennas excited by a coaxial probe. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 42, n. 7, p. 960–966, jul. 1994. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/299598/>>.

KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonators Antennas** . 2Th. Edition, The Artech House Microwave Library, 1986.

KE, S.; FAN, H.; HUANG, H. Dielectric relaxation in A₂FeNbO₆ (A = Ba, Sr, and Ca) perovskite ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 22, n. 1–3, p. 252–256, fev. 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10832-007-9353-6>>.

KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124,

n. 3, p. 152C, 1977. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2133296>>.

KOBAYASHI, Y.; AOKI, T.; KABE, Y. Influence of Conductor Shields on the Q-Factors of a TE₀ Dielectric Resonator. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 33, n. 12, p. 1361–1366, dez. 1985. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1133226/>>.

KONISHI, Y. Novel dielectric waveguide components-microwave applications of new ceramic materials. **Proceedings of the IEEE**, v. 79, n. 6, p. 726–740, jun. 1991. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/90153/>>.

KOOPS, C. G. On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies. **Physical Review**, v. 83, n. 1, p. 121–124, 1 jul. 1951. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.83.121>>.

LANFREDI, S.; STORTI, F.; SIMÕES, L. P. M.; DJURADO, E.; NOBRE, M. A. L. Synthesis and structural characterization of calcium titanate by spray pyrolysis method. **Materials Letters**, v. 201, p. 148–151, ago. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X17307164>>.

LONG, S.; MCALLISTER, M.; LIANG SHEN. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 31, n. 3, p. 406–412, maio 1983. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1143080/>>.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. de; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. NIOBIUM OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb₂O₅ AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS. **Química Nova**, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140280>>.

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

LUK, K. M.; SHUM, S. M. FDTD analysis of probe-fed cylindrical dielectric resonator antenna operating in fundamental broadside mode. **Electronics Letters**, v. 31, n. 15, p. 1210–

1212, 20 jul. 1995. Disponível em: <http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/el_19950878>.

MARKENDAHL, J.; LUNDBERG, S.; KORDAS, O.; MOVIN, S. On the role and potential of IoT in different industries: Analysis of actor cooperation and challenges for introduction of new technology. In: 2017 Internet of Things Business Models, Users, and Networks, **Anais...IEEE**, nov. 2017. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/8260988/>>.

MAZALI, I. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes. **Hipertexto**. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp>, n. 1, p. 1–11, 2010.

MICKELSON, A. R. Active Antennas. In: **Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

MORAIS, J. E. V.; DE OLIVEIRA, R. G. M.; DE CASTRO, A. J. N.; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr₂CoNbO₆ and TiO₂ Mixtures. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 8, p. 5193–5200, 27 ago. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11664-017-5541-6>>.

MOTOHASHI, T.; CAIGNAERT, V.; PRALONG, V.; HERVIEU, M.; MAIGNAN, A.; RAVEAU, B. Competition between ferromagnetism and spin glass: The key for large magnetoresistance in oxygen-deficient perovskites. **Physical Review B**, v. 71, n. 21, p. 214424, 27 jun. 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.214424>>.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. Wiley, 2003.

MOYER, R. O.; ANTAO, S. M.; TOBY, B. H.; MORIN, F. G.; GILSON, D. F. R. Neutron powder diffraction and solid-state deuterium NMR studies of Ca₂RuD₆ and the stability of transition metal hexahydride salts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1–2, p. 138–141, jul. 2008. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838807012716>>.

NAVROTSKY, A.; WEIDNER, D. J. (ed.). **Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science**. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 1989.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**, 2013.

PAIVA, D. V. M.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. Dielectric investigation of the Sr₃WO₆ double perovskite at RF/microwave frequencies. **RSC Adv.**, v. 6, n. 48, p. 42502–42509, 2016.

PATIL, R. P.; PATIL, S. B.; JADHAV, B. V.; DELEKAR, S. D.; HANKARE, P. P. Structural and magnetic properties of Co substituted Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 401, p. 870–874, mar. 2016.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. [s.l: s.n.]v. 777

PIRES JUNIOR, G. F. D. M. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DO COMPÓSITO CERÂMICO (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂)_x(CaTiO₃)_{1-x} E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS. p. 157, 2014.

PRATT, H. Long Range Reception with Combined Crystal Detector and Audion Amplifier. **Proceedings of the IRE**, v. 3, n. 2, p. 173–178, jun. 1915. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1641303/>>.

RAPPAPORT, T. S. **Wireless communications: principles and practice**. 2Th Edition, Pearson Prentice Hall, 2009

RAPPAPORT, T. S.; SUN, S.; MAYZUS, R.; ZHAO, H.; AZAR, Y.; WANG, K.; WONG, G. N.; SCHULZ, J. K.; SAMIMI, M.; GUTIERREZ, F. Millimeter wave mobile communications for 5G cellular: It will work! **IEEE Access**, v. 1, p. 335–349, 2013.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1 jan. 1967. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X67000234>>.

ROCHA, C. D.; SANTOS, M. A. P.; MELO, J. M.; SOUZA, A. R. C.; COSTA NETO, C. A. Influência dos parâmetros de processamento e sinterização sobre o controle dimensional relativo de cerâmicas à base de alumina com geometria hemisférica. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 501–507, dez. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S036669132013000400003&lng=pt&tlng=pt>.

RODRIGUES, H. de O. **Estudo das propriedades Estruturais, dielétricas e Magnéticas do Compósito Cerâmico (BaFe₁₂O₁₉)_x - (BiFeO₃)_{1-x} e suas aplicações em dispositivos de Radiofrequência e Micro-ondas**. 2014. Universidade Federal do Ceará, 2014.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1918, n. 1916, p. 98–100, 1918. Disponível em: <<https://eudml.org/doc/59018>>.

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

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 74106, out. 2012. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4755799>>.

SILVA, M. A. S. da. **Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas (τ_f) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com τ_f próximo de zero**. 2012. 2012.

SILVER, S. **Microwave antenna theory and design**, v. 247, Journal of the Franklin Institute,

1949

SMAOUI, H.; AROUS, M.; GUERMAZI, H.; AGNEL, S.; TOUREILLE, A. Study of relaxations in epoxy polymer by thermally stimulated depolarization current (TSDC) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, n. 2, p. 429–436, jan. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838809018611>>.

SMULYAN, H.; PINALS, R. S.; PINALS, L.; VILLARREAL, D. Wireless: The Life and Death of Guglielmo Marconi. **The American Journal of the Medical Sciences**, v. 353, n. 6, p. 511–515, jun. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0002962916307297>>.

SOUSA, D. G. de. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CERÂMICAS TiFeNbO 6 COM ADIÇÃO DE Bi2O3 E ANÁLISE DE APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA**. 2014. 2014.

SOUSA, N. D. Gomes de. **Aplicações do Método de Rietveld**. 2002.

STANISLAVSKY, A.; WERON, K. Subordination scenario of the Cole–Davidson relaxation. **Physics Letters A**, v. 373, n. 30, p. 2520–2524, jul. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375960109006161>>.

TANG, Y.; HUNTER, E. C.; BATTLE, P. D.; SENA, R. P.; HADERMANN, J.; AVDEEV, M.; CADOGAN, J. M. Structural chemistry and magnetic properties of the perovskite Sr₃Fe₂TeO₉. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 242, p. 86–95, out. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459616302511>>.

TERUYA, M. Y. Espectroscopia de Impedância Em Soluções Iônicas e Mistura de Etanol/Água. 2008.

TILLEY, R. J. D. **Crystals and crystal structures**, v. 53, Journal of Chemical Information and Modeling, University of Cardiff, 2013.

ULLAH, U.; ALI, W. F. F. W.; AIN, M. F.; MAHYUDDIN, N. M.; AHMAD, Z. A. Design of a novel dielectric resonator antenna using MgTiO₃–CoTiO₃ for wideband applications. **Materials & Design**, v. 85, p. 396–403, nov. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0264127515301027>>.

VASTAROUCHAS, C.; TSIRIMOKOU, G.; PSYCHALINOS, C. Extraction of Cole-Cole model parameters through low-frequency measurements. **AEU - International Journal of Electronics and Communications**, v. 84, p. 355–359, fev. 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1434841117322264>>.

WANG, C.-B.; LIN, H.-K.; TANG, C.-W. Thermal Characterization and Microstructure Change of Cobalt Oxides. **Catalysis Letters**, v. 94, n. 1/2, p. 69–74, 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/B:CATL.0000019333.73968.c6>>.

WANG, G. J.; WANG, C. C.; HUANG, S. G.; SUN, X. H.; LEI, C. M.; LI, T.; LIU, L. N. Origin of the colossal dielectric properties in double-perovskite Sr₂CoNbO₆. **AIP Advances**, v. 3, n. 2, p. 22109, fev. 2013. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4791763>>.

WANG, X.-Z. Y. · C. S. · H.; ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and Applications**, 2010.

WEST, A. **Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition**. John Wiley & Sons, LTD, 2014.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data**. Mineralogisch-Petrologisches Institut und Museum der Universität Bonn, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

WISE, P. .; REANEY, I. .; LEE, W. .; PRICE, T. .; IDDLES, D. .; CANNELL, D. . Structure–microwave property relations in (Sr_xCa(1–x))_{n+1}Ti_nO_{3n+1}. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 10–11, p. 1723–1726, jan. 2001. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221901001029>>.

WU, Y.-C.; WANG, S.-F.; TENG, L.-G. Microstructures and Dielectric Properties of MgTiO₃ Thick Film Prepared Using Aerosol Deposition Method. **Ferroelectrics**, v. 435, n. 1, p. 137–147, jan. 2012. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150193.2012.740284>>.

XIA, T.; LI, Q.; MENG, J.; CAO, X. Structural characterization, stability and electrical properties of strontium niobate ceramic. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 2–3, p. 335–340, out. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058408002186>>.

YAMAMOTO, Y.; YAMADA, M.; NEGISHI, T. Development of High-Resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy with Multifunctions for Chargeless Observation of Nonconducting Surface. **Scanning**, v. 19, p. 505–511, 1997.

YOSHII, K. Magnetic Transition in the Perovskite Ba₂CoNbO₆. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 294–297, maio 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459600986560>>.

10 ANEXOS

Journal of ELECTRONIC MATERIALS
 DOI: 10.1007/s11664-017-5541-6
 © 2017 The Minerals, Metals & Materials Society



Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ and TiO_2 Mixtures

J.E.V. DE MORAIS,^{1,2,5,6} R.G.M. DE OLIVEIRA,^{1,2} A.J.N. DE CASTRO,^{1,2}
 J.C. SALES,^{1,2} M.A.S. SILVA,^{2,4} J.C. GOES,² M.M. COSTA³
 and A.S.B. SOMBRA²

1.—Telecommunication Engineering Department (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil. 2.—Physics Department, Telecommunication, Science and Engineering of Materials Laboratory (LOCEM), P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará 60455-760, Brazil. 3.—Institute of Physics, LACANM, UFMT, Cuiabá, MT 78060-900, Brazil. 4.—e-mail: marceloassilva@fisica.ufc.br. 5.—eduardovasconc@gmail.com. 6.—URL: <http://www.locem.ufc.br>

In this work, we fabricated ceramic composites based on the composite matrix $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO)- TiO_2 . The SCNO was synthesized by solid-state reaction, and x-ray diffraction was used for the structural characterization of this synthesis. We measured the dielectric properties in the microwave range by using the Hakki–Coleman method, as well as the thermal stability of these composites in this frequency range. We inserted TiO_2 in an SCNO ceramic matrix in order to improve the thermal stability of SCNO. The cylindrical dielectric resonators were fabricated using concentrations of 5 wt.%, 10 wt.%, 20 wt.%, 40 wt.%, 60 wt.%, and 80 wt.%. The insertion of TiO_2 improved the thermal stability, dielectric loss, and permittivity of the SCNO-based ceramic. These ceramic composites were evaluated as dielectric resonator antenna, and the performance of these materials presented a reflection coefficient below -10 dB, gain above 2.5 dBi, and efficiency above 60%.

Key words: SCNO, dielectric properties, microwave range, thermal-stability, composite, ceramic

INTRODUCTION

The search for new materials with electrical properties that can be useful for any engineering field has grown considerably. The advancement of mobile and satellite communications systems using microwaves as a carrier have generated a great demand for dielectric resonators (DR), as well as development in the field of high-quality electronic materials, high-frequency circuits and low-cost manufacturing of several families of ceramic materials.^{1,2} The high interest in ceramic materials in the telecommunication field is due to its properties in the microwave and millimeter-wave range, in which ceramics present higher dielectric permittivity and low loss compared to metallic materials. This way, several devices can be miniaturized using

DR with these dielectric properties.^{1–4} These ceramic materials, as metallic oxides, are classified according to their structure or chemical characteristics, such as spinel and perovskite. The structural formula of the perovskite family is composed by ABO_3 , and some of their components present interesting properties, such as ferroelectricity,^{5,6} magnetoresistivity,⁷ superconductivity,^{8–11} fuel cell.^{7,12} Therefore, due to the stoichiometric characteristics of the perovskite, they can also be classified as simple perovskite or complex perovskite.^{5,7} $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO) is an oxide classified as double perovskite, which is applied to solid oxide fuel cells and presents magnetic properties at low temperatures and high dielectric properties in radio-frequency.^{13–15} Titanium oxide (TiO_2), another metallic oxide, is widely used in the electronic industry as sintering aid.^{5,16,17} TiO_2 has the following dielectric properties: high-temperature coefficient of resonant frequency ($\tau_f = 450$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$),

(Received February 11, 2017; accepted April 18, 2017)

Published online: 27 April 2017



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Magneto-dielectric properties studies of the matrix composite [SrFe₁₂O₁₉(SFO)_{1-x} – BiFeO₃(BFO)_x]



J.E.V. de Morais ^{a,b,*}, R.G.M. Oliveira ^{a,b}, M.A.S. Silva ^b, M.M. Costa ^c, A.J.M. Sales ^{a,b}, V.L. Bessa ^b, A.R. Rodrigues ^d, I.F. Vasconcelos ^f, J. Goldsmith ^e, T.K. Carroll ^e, A.S.B. Sombra ^b

^a Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

^b Physics Department - Telecommunication, Science and Engineering of Materials Laboratory (LOCEM), Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará, 60455-760, Brazil¹

^c Institute of Physics, LACANM, UFMT, 78060-900 Cuiabá, MT, Brazil

^d Physics Department-Federal University of Pernambuco (UFPe), Brazil

^e Sensors Directorate, Air Force Research Laboratory, Wright-Patterson AFB, OH, USA

^f Materials Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 June 2017

Received in revised form

9 October 2017

Accepted 8 November 2017

Available online 2 December 2017

Keywords:

Impedance spectroscopy

Mössbauer

Magnetic properties

Ferrites

ABSTRACT

The effects of different BiFeO₃ (BFO) additions (0, 20, 40, 60 and 80 wt%) on the SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite ceramic matrix (SFO) have been studied by Complex Impedance Spectroscopy (CIS), Mössbauer spectroscopy, magnetic hysteresis and X-Ray Diffraction (XRD) analysis. The solid state reaction method was used for the production of the SFO and BFO, the phase formation was confirmed by the XRD and Rietveld refinement, where the obtained fitting presented an effective refinement. The diffractogram for BFO-SFO composites presented all peaks in agreement with the BFO and SFO phases. The thermo-activated process was studied by the CIS and the Arrhenius equation in the composite series of BFO-SFO with SFO presenting higher values of activation energy between the analyzed samples and the frequency and temperature range studied was 1–10 MHz and 160 °C to 300 °C, respectively. The addition of BFO in the SFO ceramic matrix lead to an improvement of the thermal-stability of the composite, where a signal inversion of Temperature Coefficient of Capacitance (TCC), in the composites, was observed. The Nyquist plots showed the presence of a semicircle that was fitted by an equivalent circuit model using R - CPE association, showing the same profile in all samples. The Mössbauer spectrum of the composites demonstrate the typical five Fe³⁺ site for M-type hexagonal ferrites even after the addition of BFO in a ceramic matrix. The addition of BFO in the formation of composites, with SFO, showed interesting results in the radio frequency range and presented magnetic properties that can be explored in applications in the area of telecommunications, medicine and military industry.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Increased understanding of the correlation of magnetic phenomena with electricity has led to the discovery of new and important magnetic materials. These materials are used in the development of new technologies, such as power generation and distribution systems, aeronautics, electromechanical conversion

systems, telecommunications, industrial automation, the medical field etc [1].

Ferrimagnetic materials as the hexagonal-type ferrites can combine the magnetic and insulating properties adequate for these types of applications [2,3]. Ferrite structure of the hexagonal-type may present the general chemical formula MFe₁₂O₁₉, where M site can be divalent ion with high coordination number (CN) equal to 12. The most common hexagonal ferrites are with M = Ba or Sr. The SrFe₁₂O₁₉ (SFO) is classified as hard magnet [4], high dielectric constant in radiofrequency ($\epsilon_r > 100$) [5] and temperature coefficient of resonant frequency $\tau_f = 44.90 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ [6]. The SFO is applied in device operation at radiofrequency and microwave

* Corresponding author. Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil.

E-mail address: eduardovasconc@gmail.com (J.E.V. de Morais).

¹ <http://www.locem.ufc.br>.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mlblue

Identification of giant dielectric permittivity in the BiVO₄



R.G.M. Oliveira^{a,b}, J.W.O. Bezerra^{a,b}, J.E.V. de Morais^{a,b}, M.A.S. Silva^b, J.C. Goes^b, M.M. Costa^c,
A.S.B. Sombra^{b,*}

^a Telecommunication Engineering Department (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

^b Physics Department – Telecommunication, Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará 60455-760, Brazil

^c Institute of Physics, LACANM, UFMT, 78060-900 Cuiabá, MT, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 March 2017

Received in revised form 13 May 2017

Accepted 25 May 2017

Available online 31 May 2017

Keywords:

Ceramic

Giant dielectric permittivity

BiVO₄

ABSTRACT

In this work the BiVO₄ ceramic matrix was prepared by the conventional solid-state reaction. The phase was calcined at 500 °C, sintered at 800 °C and characterized by X-ray Diffraction (XRD). The obtained phase presents a scheelite ABO₄ structure. For this particular structure scanning electron microscopic analysis was performed. The dielectric properties were investigated in the temperature range from 220 to 460 °C in radio-frequency (1 Hz–1 MHz). The sample display giant dielectric permittivity ($\epsilon' > 2 \times 10^6$) behavior which might be relevant for future technological applications.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The BiVO₄ (BVO) is an oxide with a monoclinic [1,2] structure of the scheelite family, and it can be synthesized by the aqueous process at room temperature [3] or by the solid state reaction of active powders for long time milling [4]. This oxide has been widely studied for his good photocatalysts properties [5]. The BVO crystal structure is shown in Fig. 1, where V⁵⁺ ions are localized in tetragonal sites for this structure Bi³⁺ presents a coordination number of 12 in a monoclinic structure. In literature, the BVO can be formed in crystalline geometries such as tetragonal with ferroelastic and paraelastic properties [3,6]. BVO also presents good dielectric properties [7] in the microwave range and low sintering temperature, which are important for applications in mobile communication and global monitoring networks [8,9].

In this work, we study the dielectric and structural of the BVO ceramic synthesized through the solid-state reaction, using X-ray Diffraction and Complex Impedance Spectroscopy (CIS). The dielectric measurement was performed in the frequency range of 1 Hz–1 MHz and in the temperature range between 220 and 460 °C.

2. Experimental procedure

The BiVO₄ ceramic matrix phase was obtained by solid-state reaction of the stoichiometric amounts of the high purity V₂O₅ (Aldrich, 99%purity) and Bi₂O₃ oxides (Vetec, 98%purity). The mixtures were active by milling for 6 h with zirconia balls in polyacetal jars before calcined for 4 h at 500 °C. The samples were analyzed at room temperature by X-ray diffraction (XRD) using CoK_α radiation ($\lambda = 0.178896 \text{ \AA}$) over an angular range of $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. The calcined powder was molded in cylindrical pellet by uniaxial pressure (under the constant pressure of 98 MPa). Here, we used 5 wt% PVA as a binder. After sintering, both faces of pallets were painted with silver paste to ensure good electrical contacts and parallel plate capacitor. A computer-controlled impedance analyzer (Solartron 1260) as a function of frequency range (1 Hz–1 MHz) in the temperature range between 220 and 460 °C was used for the measurement of dielectric parameters.

3. Results and discussion

Fig. 2 display typical diffraction patterns, at room temperature, for monoclinic BVO. By Rietveld refinement method [1] we confirm the crystalline phase obtained in calcination process, where the refinement step was performed using the interface DBWS9807-Tools [10] as described by Young et al. [11].

All the diffraction peaks are found be in good agreement with ICSD card n° 100604 and the pattern can be associated with a monoclinic scheelite structure and display good residual parameter to


* Corresponding author.

E-mail address: asbsombra@gmail.com (A.S.B. Sombra).

URL: <http://www.locem.ufc.br> (A.S.B. Sombra).



Magneto Tuning of a Ferrite Dielectric Resonator Antenna Based on LiFe_5O_8 Matrix

J.E.V. DE MORAIS ^{1,2,7,8} A.J.N. DE CASTRO,^{1,2} R.G.M. OLIVEIRA,^{1,2}
 F.F. DO CARMO,² A.J.M. SALES,^{2,6} J.C. SALES,^{1,2} M.A.S. SILVA,²
 D.X. GOUVEIA,⁵ M.M. COSTA,³ A.R. RODRIGUES,⁴ and A.S.B. SOMBRA²

1.—Telecommunication Engineering Department (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil. 2.—Physics Department, Telecommunication, Science and Engineering of Materials Laboratory (LOCEM), P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará 60455-760, Brazil. 3.—Institute of Physics, LACANM, UFMT, Cuiabá, MT 78060-900, Brazil. 4.—Physics Department, Federal University of Pernambuco (UFPE), Recife, Brazil. 5.—Federal Institute of Ceará, Campus Fortaleza/IFCE, Fortaleza, Ceará 63400-000, Brazil. 6.—I3N – Physics Department, Aveiro University, Campus Universitário de Santiago, Aveiro, Portugal. 7.—e-mail: eduardovasconc@gmail.com. 8.—URL: <http://www.locem.ufc.br>

LiFe_5O_8 (LFO) spinel-like material has been studied for use in ferrite resonator antennas (FRAs). Antenna parameters such as gain and return loss were greatly affected when an external magnetic field was applied to the FRA. The temperature coefficient of the resonant frequency (τ_f) for the FRA presented a value of -482.16 ppm/ $^\circ\text{C}$. The magnetic hysteresis results showed that the LFO was a soft ferrite, considering the values of the remanent magnetization ($M_r = 5.95$ emu g^{-1}), coercive field (0.76 mT), and saturation magnetization (32.15 emu g^{-1}). The magnetodielectric resonator presented a tuning effect in the resonant frequency as a function of the external magnetic field. The antenna bandwidth was also affected by the presence of the magnetic field. LFO is a soft ferrite with applications in microwave circuits, antennas, and devices for operation at microwave frequencies due to its magnetization and demagnetization properties. Impedance study revealed increasing conductivity from room to higher temperature with low activation energy (0.36 eV).

Key words: FRA, LFO, hysteresis, spectroscopy impedance, τ_f

INTRODUCTION

The strong growth seen in the development of communication systems has made dielectric and magnetic ceramics (ferrites) interesting materials for production of devices. Due to the great demand for magnetic materials for use in modern electronic applications, new techniques and products have been studied and researched, leading to the appearance of new solutions for a wide range of applications.^{1,2} Such progress has been enabled by various characteristics of ferromagnetic materials for use in

electronic applications in the microwave range, such as low ohmic loss, miniaturization, and wide impedance bandwidth, compared with other types of antenna.^{3–6} Consequently, studies of ferromagnetic materials for use in microwave applications have been increasing in recent years,^{7–9} as well as for applications as substrates for thin films, magnetic memory, and wireless communications devices, among others.^{10,11} Many properties of ferrite resonator antennas (FRAs) can be studied based on their geometric dimensions, which directly influence the resonant frequency and quality factor.¹¹ Among ferrite antennas, the cylindrical ferrite resonator antenna is very attractive due to its magnetization selectivity, which is an additional feature. Application of a magnetic field to an FRA

(Received November 3, 2017; accepted March 22, 2018)

Published online: 06 April 2018