



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA

LABORATÓRIO DE TELECOMUNICAÇÕES E CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



**ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA LIGA
 $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3:(\text{B}_2\text{O}_3)_y$ PARA USO EM ANTENA
RESSOADORA DIELÉTRICA (DRA)**

Tatiana Sainara Maia Fernandes

FORTALEZA – CEARÁ

ABRIL DE 2012

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA LIGA
Ca(Nb_{1/2}Bi_{1/2})_xTi_{1-x}O₃:(B₂O₃)_y PARA USO EM ANTENA
RESSOADORA DIELÉTRICA (DRA)**

Autor

Tatiana Sainara Maia Fernandes

Orientador

Prof. Dr. Antônio Sérgio bezerra Sombra

*Proposta de Dissertação de Mestrado
apresentada à Coordenação do Curso de
Pós-Graduação em Engenharia de
Teleinformática da Universidade Federal do
Ceará, como parte dos requisitos para
obtenção do grau de **Mestre em Engenharia
de Teleinformática**.*

Área de concentração: *Eletromagnetismo
Aplicado.*

FORTALEZA – CEARÁ

ABRIL DE 2012

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

F412e Fernandes, Tatiana Sainara Maia
Estudo da estabilidade térmica da liga $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3:(\text{B}_2\text{O}_3)$ para uso em antena ressoadora dielétrica (DRA). / Tatiana Sainara Maia Fernandes. – Fortaleza: 2012.
137 f.: il. color., enc.; 30cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Teleinformática, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de teleinformática, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra

1. Eletromagnetismo. 2. Dielétricos. 3. Antenas. I.Título.

CDD 537

TATIANA SAINARA MAIA FERNANDES

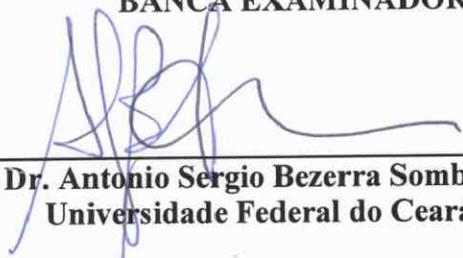
**ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA LIGA
CA(NB1/2BI1/2)XTI1-XO3:(B2O3)Y PARA USO EM ANTENA
RESSOADORA DIELÉTRICA (DRA)**

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

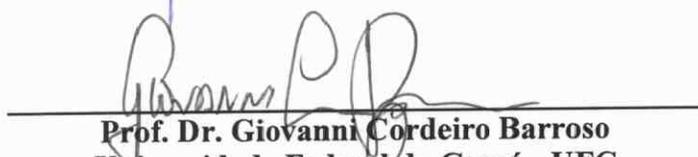
Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Aprovada em 04/04/2012.

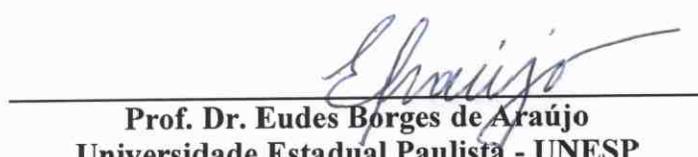
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Giovanni Cordeiro Barroso
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo
Universidade Estadual Paulista - UNESP

Resumo

O campo da comunicação sem fio vem passando por um crescimento revolucionário nas últimas décadas. Isto é atribuído à invenção de telefones celulares portáteis. O sucesso da segunda geração (2G) dos serviços de comunicação de telefonia celular, motiva o desenvolvimento de banda larga de terceira geração (3G) de telefones celulares e outros produtos e serviços sem fio, como por exemplo, o *Bluetooth*.

Este trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização de dois sistemas cerâmicos tendo como base uma matriz de titanato de cálcio (CaTiO_3) com substituição de íons titânio por íons de nióbio associados com bismuto ($\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$; $x=0.7$ e 0.8), visando a adição de B_2O_3 para diminuição da temperatura de sinterização e melhorar a densificação, e posteriormente, verificar as modificações ocorridas nas propriedades do material, como por exemplo, o coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f).

As séries cerâmicas foram produzidas a partir da reação no estado sólido, com a utilização de moagem mecânica de alta energia e tratamento térmico. A caracterização estrutural foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Picnometria. Foram realizados experimentos para avaliação do comportamento elétrico e dielétrico das amostras, na faixa de Microondas e Rádio-Frequência (temperatura ambiente e com variação de temperatura). Por fim, o material foi testado como uma antena ressoadora dielétrica, e posteriormente os resultados obtidos foram simulados através do programa HFSS (*Ansoft High Frequency Structure Simulator*).

Os materiais cerâmicos produzidos tiveram suas propriedades elétricas, dielétricas e como antena bastante afetadas com a adição do B_2O_3 .

Palavras-chaves: coeficiente de temperatura, antena, HFSS.

Abstract

The field of wireless communication has undergone a revolutionary growth in recent decades. This is attributed to the invention of wireless mobile phones. The success of second generation (2G) services of cellular communication, motivates the development of broadband third generation (3G) mobile phones and other wireless products and services, such as Bluetooth.

This work describes the development and characterization of two ceramic systems based on a matrix of calcium titanate (CaTiO_3) with substitution of titanium ions by niobium ions associated with bismuth ($\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $x = 0.7$ and 0.8), aiming the addition of B_2O_3 to reduce the sintering temperature and to improve densification, and thus verify the modifications on material properties, such as the temperature coefficient τ_f .

The ceramic series are produced from solid state reaction with the use of high energy mechanical milling and heat treatment. The structural characterization was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Pycnometry. Experiments were done to evaluate the dielectric behavior of samples in the range of Microwave and Radio Frequency (room temperature and with temperature variation). Finally the material was tested as a dielectric resonator antenna, and posteriorly the results were simulated using HFSS program (Ansoft High Frequency Structure Simulator).

The produced ceramics have had their electrical, dielectric and antenna properties quite affected with the addition of B_2O_3 .

Keywords: temperature coefficient, antenna, HFSS.

Dedico este trabalho a meu pai Cauby por ter investido e acreditado em minha capacidade.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a meu pai Cauby, por ter trabalhado duro para que eu pudesse estudar e vencer na vida.

Agradeço ao meu companheiro, Marcelo Antonio, por seu incentivo, amor, atenção, e principalmente, por sua ajuda no laboratório e nos momentos de dúvidas em relação a este trabalho.

Ao Professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, meu orientador Científico, pela oportunidade que me deu, pela disponibilidade apresentada e pelas condições que me proporcionou na realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Teleinformática por ter me dado condições, em termos de recursos humanos, instalações e equipamentos para o desenvolvimento deste trabalho e de uma forma muito especial ao Professor Charles Casimiro Cavalcante, pela sua permanente disponibilidade e atenção com que sempre me recebeu durante toda a duração do Mestrado.

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

Aos amigos, Daniele, Rodrigo, Sarah, José, Daniel, Paulo Maria, Marcus Vinícius, Agliberto, Cauby, Cintia dentre outros integrantes do laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) pelo esforço compartilhado durante o curso de mestrado.

À Fundação cearense de Apoio Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo suporte financeiro e pela concessão da bolsa de Mestrado.

“Investir em conhecimentos rende sempre melhores juros.”

Benjamin Franklin

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xv
Lista de Siglas	xvii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Organização da Dissertação	3
2 Materiais Cerâmicos	4
2.1 Titanato de Cálcio	5
2.2 Processamento Cerâmico.....	6
2.2.1 Preparação do pó: Mistura e Moagem	6
2.2.2 Calcinação	8
2.2.3 Conformação do pó	8
2.2.4 Sinterização	9
2.2.5 Qualidade Final dos Materiais Cerâmicos	10
3 Antena Ressoradora Dielétrica (DRA)	12
3.1 Características das DRAs	13
3.1.1 Tipos de DRAs	14
3.1.2 Eficiência e Ganho.....	15
3.2 Modos de Ressonância	16
3.3 Análise da DRA Cilíndrica	17
3.3.1 Formas de Excitação da DRA Cilíndrica.....	19
3.3.2 Frequências de Ressonância e Fator Q de Radiação dos Modos Fundamentais	21
3.4 Fabricação de DRAs	24

4	 Materiais e Métodos	26
4.1	Materiais e Equipamentos	26
4.2	Metodologia	27
4.2.1	Processamento Cerâmico	27
4.3	Caracterização Estrutural	30
4.3.1	Raios-X	30
4.3.2	Refinamento de Rietveld	31
4.3.3	Picnometria	32
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.4	Caracterização Elétrica e Dielétrica	34
4.4.1	RF a Temperatura Ambiente	34
4.4.2	RF com Variação de Temperatura	35
4.4.3	Espectroscopia Dielétrica em Microondas	37
4.4.4	Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)	38
4.5	Antena Ressonadora Dielétrica	40
4.6	Simulação por HFSS	43
5	 Resultados e Discussões	45
5.1	Amostras produzidas	45
5.2	Caracterização Estrutural	46
5.2.1	Raios-X	46
5.2.2	Picnometria	49
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
5.3	Rádiofrequência (RF)	56
5.3.1	RF a Temperatura Ambiente	57
5.3.2	RF com Variação de Temperatura	62
5.4	Espectroscopia Dielétrica em Microondas	75
5.5	Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)	81
5.6	Antena Ressonadora Dielétrica	83
5.6.1	Simulação das amostras utilizando HFSS	83
5.6.2	Simulação das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3	83
5.6.3	Simulação das amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3	93
6	 Conclusões e Perspectivas Futuras	102

6.1 Conclusões	102
6.2 Perspectivas Futuras	104
Produções Científicas e Contribuições	106
Referências Bibliográficas	110

Lista de Figuras

2.1 Esquema de um moinho de bolas em movimento. (a) encaixe do reator de moagem que fica dentro do moinho. (b) movimento das esferas. (c) impacto das esferas em uma pequena porção do pó	7
2.2 Esquema de uma fôrma utilizada na prensagem uniaxial	9
2.3 Mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima em um pó compactado. (a) partículas de pó após a prensagem. (b) coalescência de partículas e formação de poros quando a sinterização começa. (c) Com o decorrer da sinterização, os poros mudam o tamanho e forma	10
3.1 DRAs de várias formas	14
3.2 Esboço das configurações do campo de uma DRA cilíndrica	18
3.3 Tipos de excitação mais utilizados e seus respectivos campos	19
3.4 Excitação de uma DRA cilíndrica através de sonda	20
3.5 Geometria de uma DRA cilíndrica	21
4.1 Foto das amostras calcinadas de B7 pura e com adições de B_2O_3	28
4.2 Foto das amostras calcinadas de B8 pura e com adições de B_2O_3	28
4.3 Fluxograma do procedimento experimental empregado	29
4.4 Picnômetro contendo amostra a ser analisada	32
4.5 Amostra recoberta com tinta prata e com os eletrodos para medida de 40Hz a 110MHz	35
4.6 Amostra recoberta com tinta prata para medida com variação de temperatura.....	36
4.7 Amostra para medida de microondas, τ_f , como antena ressoadora dielétrica e picnometria.....	37
4.8 Diagrama esquemático do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman (1960)	38
4.9 Sistema de medição com forno acoplado	40
4.10 Configuração para análise das amostras como antena ressoadora dielétrica.....	41

4.11	Perda de retorno em função da frequência para uma DRA genérica	42
4.12	Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra	43
5.1	Padrões difratométricos das amostras com o respectivo refinamento Rietveld	47
5.2	Variação da densidade aparente do B7 em função da adição de B ₂ O ₃	51
5.3	Variação da densidade aparente do B8 em função da adição de B ₂ O ₃	52
5.4	Micrografias das amostras de B7 sinterizadas a 900°C durante 3h: (a) B7 puro, (b) B7B1, (c) B7B3 (d) B7B6	53
5.5	Micrografias das amostras de B7 sinterizadas a 1000°C durante 3h: (a) B7 puro, (b) B7B1, (c) B7B3 e (d) B7B6	54
5.6	Micrografias das amostras de B8 sinterizadas a 900°C durante 3h: (a) B8 puro, (b) B8B1, (c) B8B3 e (d) B8B6	55
5.7	Micrografias das amostras de B8 sinterizadas a 1000°C durante 3h: (a) B8 puro, (b) B8B1, (c) B8B3 e (d) B8B6	56
5.8	Permissividade relativa (ϵ_r) em função da frequência a temperatura ambiente das amostras de B7 com e sem adição de B ₂ O ₃	57
5.9	Tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) em função da frequência a temperatura ambiente das amostras de B7 com e sem adição de B ₂ O ₃	58
5.10	Permissividade relativa (ϵ_r) em função da frequência a temperatura ambiente das amostras de B8 com e sem adição de B ₂ O ₃	59
5.11	Tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) em função da frequência a temperatura ambiente das amostras de B8 com e sem adição de B ₂ O ₃	60
5.12	Variação da condutividade AC (σ_{ac}) em função da frequência para as amostras de B7	63
5.13	Variação da condutividade AC (σ_{ac}) em função da frequência para as amostras de B8	64
5.14	Variação da impedância real (Z_{Re}) em função da frequência para as amostras de B7	65

5.15	Variação da impedância real (Z_{Re}) em função da frequência para as amostras de B8	66
5.16	Variação da impedância imaginária (Z_{Im}) em função da frequência para as amostras de B7	69
5.17	Variação da impedância real (Z_{Im}) em função da frequência para as amostras de B8	70
5.18	Variação da parte imaginária do módulo elétrico (M_{Im}) em função da frequência para as amostras de B7	71
5.19	Variação da parte imaginária do módulo elétrico (M_{Im}) em função da frequência para as amostras de B8	72
5.20	Gráficos de Arrhenius para σ_{dc} e f_{max} da amostra B7 sinterizada a 900°C/3h ...	73
5.21	Gráficos de Arrhenius para σ_{dc} e f_{max} da amostra B8 sinterizada a 900°C/3h ...	73
5.22	Variação da permissividade relativa (ϵ_r) do B7 em função da adição de B_2O_3	77
5.23	Variação da permissividade relativa (ϵ_r) do B8 em função da adição de B_2O_3 ...	78
5.24	Variação da tangente de perda dielétrica ($tg\delta$) do B7 em função da concentração de B_2O_3	79
5.25	Variação da tangente de perda dielétrica ($tg\delta$) do B8 em função da concentração de B_2O_3	80
5.26	Variação do fator de qualidade (Q_d) do B7 em função da concentração de B_2O_3 ...	80
5.27	Variação do fator de qualidade (Q_d) do B8 em função da concentração de B_2O_3 ...	81
5.28	Variação da frequência ressonante da amostra B8B1 sinterizada a 1000°C durante 3h como função da temperatura	82
5.29	Perda de Retorno (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 900°C durante 3h.....	85
5.30	Perda de Retorno (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 1000°C durante 3h	86
5.31	Resistência de entrada (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 900°C durante 3h.....	87

5.32 Resistência de entrada (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 1000°C durante 3h	88
5.33 Reatância de entrada (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 900°C durante 3h	89
5.34 Reatância de entrada (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 1000°C durante 3h.....	90
5.35 Diagrama de radiação simulado da B7 sinterizada a 900°C durante 3h ...	91
5.36 Diagrama de radiação simulado da B7B3 sinterizada a 900°C durante 3h	92
5.37 Perda de Retorno (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 900°C durante 3h	95
5.38 Perda de Retorno (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 1000°C durante 3h.....	96
5.39 Resistência de entrada (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 900°C durante 3h	97
5.40 Resistência de entrada (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 1000°C durante 3h	98
5.41 Reatância de entrada (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 900°C durante 3h	99
5.42 Reatância de entrada (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 1000°C durante 3h.....	100

Lista de Tabelas

3.1 Comparação entre valores experimentais e teóricos dos modos de ressonância de um ressoador com $\epsilon_r = 79$, $a = 0.5145$ cm e $h = 0.2255$ cm	23
3.2 Comparação entre valores experimentais e teóricos dos modos de ressonância de um ressoador com $\epsilon_r = 38$, $a = 0.6415$ cm e $h = 0.281$ cm	23
4.1 Identificação das amostras desenvolvidas	30
5.1 Sequência dos parâmetros refinados nas medidas de difração de raios-X	46
5.2 Dados numéricos do refinamento pelo método de Rietveld	48
5.3 Percentagem em massa dos reagentes precursores e fases presentes	48
5.4 Variação dos parâmetros de rede a , b e c das amostras B7 e B8	49
5.5 Densidade Aparente para as amostras sinterizadas de B7	50
5.6 Densidade Aparente para as amostras sinterizadas de B8	50
5.7 Permissividade relativa (ϵ_r) e tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) em RF das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3	61
5.8 Permissividade relativa (ϵ_r) e tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) em RF das amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3	62
5.9 Valores de Z_{Re} e σ_{ac} em função da temperatura a 1Hz para as amostras de B7 e adições de B_2O_3 sinterizadas a 900°C durante 3h	67
5.10 Valores de Z_{Re} e σ_{ac} em função da temperatura a 1Hz para as amostras de B7 e adições de B_2O_3 sinterizadas a 1000°C durante 3h	67
5.11 Valores de Z_{Re} e σ_{ac} em função da temperatura a 1Hz para as amostras de B8 e adições de B_2O_3 sinterizadas a 900°C durante 3h	68
5.12 Valores de Z_{Re} e σ_{ac} em função da temperatura a 1Hz para as amostras de B8 e adições de B_2O_3 sinterizadas a 1000°C durante 3h	68
5.13 Energias de ativação para as amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3	74
5.14 Energias de ativação para as amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3	74

5.15 Propriedades dielétricas na faixa de microondas das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3	76
5.16 Propriedades dielétricas na faixa de microondas das amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3	76
5.17 Valores de τ_f obtidos para as amostras com e sem adição de B_2O_3	82
5.18 Parâmetros utilizados na simulação para as amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3	83
5.19 Características das curvas de Perda de Retorno e Impedância para as amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3	84
5.20 Parâmetros de radiação estimados pelo HFSS para as amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3	92
5.21 Parâmetros utilizados na simulação para as amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3	93
5.22 Características das curvas de Perda de Retorno e Impedância para as amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3	94
5.23 Parâmetros de radiação estimados pelo HFSS para as amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3	101

Lista de Símbolos

ϵ_r	Permissividade relativa
$\tan\delta$	Tangente de perda
τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência ressonante
Q	Fator de qualidade
GHz	Gigahertz
MHz	Megahertz
KHz	Quilohertz (<i>Kilohertz</i>)
Hz	Hertz
a	Raio do Ressorador
h	Altura do Ressorador
s	Razão de onda estacionária na entrada da DRA
k_0^a	Número de onda no espaço livre
h_{cm}	Altura definida em centímetros
ρ_a	densidade da água a 25°C
ρ_s	densidade do sólido
m_a	massa de água
m_s	massa do sólido
$m_{p(a+s)}$	massa do sistema água e sólido contidos no picnômetro
m'_a	massa de água deslocada
V_a	volume da água
V_s	volume do sólido
V'_a	volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro

A_0	Fator pré-exponencial
E_a	Energia de ativação
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
eV	Eletrovolt
f_{\max}	Frequência máxima
σ_{ac}	Condutividade com corrente alternada
σ	Condutividade
f_{op}	Frequência de operação
Δf	Varição da frequência ressonante
ΔT	Varição de temperatura
f_i	Frequência inicial
L	Comprimento do cabo coaxial
f_0	Frequência de ressonância do ressoador na antena
S_{11}	Coefficiente de reflexão de entrada
S_{12}	Coefficiente de transmissão
S_{21}	Coefficiente de transmissão inverso
S_{22}	Coefficiente de reflexão da saída
e_1	<i>gap</i> de ar vertical
e_2	<i>gap</i> de ar horizontal
mg	miligrama
g/cm^3	gramas por centímetro cúbico
Q_d	Fator de qualidade do dielétrico

Lista de Siglas

LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
3G	Sistema de comunicação sem fio de terceira geração
4G	Sistema de comunicação sem fio de terceira geração
ITS	Sistema de Transporte Inteligente (<i>Intelligent transportation system</i>)
DRs	Ressoadores Dielétricos (<i>Dielectric Resonators</i>)
DRAs	Antenas Ressoradoras Dielétricas (<i>Dielectric Resonator Antennas</i>)
DRA	Antena Ressoradora Dielétrica (<i>Dielectric Resonator Antenna</i>)
DR	Ressorador Dielétrico (<i>Dielectric Resonator</i>)
GPS	Sistema de Posicionamento Global (<i>Global Positioning System</i>)
TCC	Coeficiente de Temperatura da Capacitância (<i>Temperature Coefficient of Capacitance</i>)
B₂O₃	Óxido de boro
CTO	Titanato de Cálcio (CaTiO ₃)
DRAMs	Memórias Dinâmicas de Acesso Aleatório (<i>Dynamic Random Access Memories</i>)
PVA	Álcool Polivinílico (<i>Polyvinyl Alcohol</i>)
MIC	Circuitos Integrados de Microondas (<i>Microwave Integrated Circuits</i>)
MMICs	Circuitos Integrados Monolíticos de Microondas (Monolithic Microwave Integrated Circuits)
ANATEL	Agência Nacional de Telecomunicações
TE	Modo Transversal Elétrico
TM	Modo Transversal Magnético

TEM	Modo Transversal Eletromagnético
HEM	Modo Híbrido
BW	Largura de Banda (<i>Bandwidth</i>)
VSWR	Razão de Onda Estacionária (<i>Voltage Standing Wave Ratio</i>)
ICSD	Base de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>)
HFSS	Simulador de Estruturas de Alta Frequência (<i>High Frequency Structure Simulator</i>)
CNBTOX	$\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM - <i>Scanning Electron Microscope</i>)
Rwp	Erro residual dos pesos (<i>weighted residual error</i>)
D_{DW}	Estatística de Durbin-Watson
S	Fator de qualidade de ajuste (<i>quality factor goodness of fit</i>)
Re	Valor esperado do refinamento adequado
kV	quilovolts (<i>kilovolts</i>)
PC	Microcomputador (<i>Personal Computer</i>)
GPIB	Barramento de Interface para propósitos Gerais (<i>General Purpose Interface Bus</i>)
RC	Circuito Resistor-Capacitor (<i>Resistor-Capacitor</i>)
ELF	Frequência Extremamente Baixa (<i>Extremely Low Frequency</i>)
VHF	Frequência Extremamente Alta (<i>Very High Frequency</i>)
ac	Corrente alternada (<i>alternating current</i>)
Rc	Impedância característica da alimentação
FEM	Métodos de elementos finitos
RF	Rádiofrequência

Z_{Re}	Impedância real
Z_{Im}	Impedância imaginária
M_{Im}	Módulo imaginário

Capítulo 1

Introdução

Com a recente revolução na telefonia móvel e sistemas de comunicação por satélite usando ondas eletromagnéticas na região de micro-ondas como o elemento transportador, a pesquisa e o desenvolvimento no campo da miniaturização dos dispositivos foi e ainda é um dos maiores desafios em engenharia de telecomunicações [SEBASTIAN, 2008; OHSATO, 2005; HUANG, 2006; REANEY; IDDLES, 2006].

Atualmente, as comunicações sem fio estão presentes na vida de quase todas as pessoas, é difícil não notar o rápido desenvolvimento das tecnologias 3G e 4G (sistemas de comunicação sem fio de terceira e quarta gerações). Assim, é necessário buscar soluções técnicas que atendam os requisitos de novos e melhores serviços, fazendo com que surja um amplo mercado para materiais e equipamentos que tornam mais eficaz a qualidade e a capacidade dos serviços necessários para sustentar tal demanda [VASCONCELOS, 2006; SEBASTIAN, 2008].

O recente progresso na telecomunicação de micro-ondas, transmissão via satélite e sistemas de transporte inteligente (ITS) tem resultado no aumento da procura por ressoadores dielétricos (DRs), que são discos de cerâmica de baixa perda dielétrica usados principalmente em dispositivos de comunicação sem fio [SEBASTIAN, 2008].

As Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRAs) são um tipo novo de antena miniaturizada, pois por muitos anos o Ressorador Dielétrico (DR) foi usado principalmente em circuitos de micro-ondas, como osciladores e filtros, e por causa destas aplicações tradicionais, o DR era tratado como um dispositivo de armazenamento de energia e não como um radiador [LUK; LEUNG, 2003]. O uso do DR como antena somente foi aceito após a publicação em 1983 do artigo sobre Antena Ressoradora Dielétrica (DRA) Cilíndrica, no qual esta antena mostrou-se capaz de proporcionar radiação eficiente na direção normal ao seu plano de terra mantendo muitas características necessárias desejáveis para futuras aplicações na região de frequência de onda milimétrica [LUK; LEUNG, 2003, LONG, 1983].

Uma das principais vantagens da DRA é seu alto grau de flexibilidade e versatilidade, permitindo o desenvolvimento de modelos que atendam uma ampla gama

de requerimentos físicos e elétricos para variadas aplicações de comunicações [PETOSA, 2007].

1.1 Motivação

O campo da comunicação sem fio vem passando por várias transformações nas últimas décadas, havendo a necessidade de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais dielétricos para miniaturização e aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas, como por exemplo, filtros, osciladores, telefones celulares, transmissores e receptores com alto desempenho e redes sem fio [OHSATO, 2005; HUANG, 2006; REANEY; IDDLES, 2006; COSTA, 2007; LUK; LEUNG, 2003].

Um fator muito importante neste setor industrial é o desenvolvimento de componentes de pequeno tamanho, que apresentem baixas perdas dielétricas e boa estabilidade térmica [LEE *et al.*, 2005; COSTA, 2007].

O desenvolvimento de equipamentos portáteis mais leves e com alto desempenho, têm sido requisitos necessários na área de aplicação de telecomunicação móvel. Para se atingir estes objetivos é preciso miniaturizar e melhorar a forma de fabricação dos dispositivos. Assim, o avanço nessa área pode ser atingido com o uso de ressoadores dielétricos para fabricação de novas antenas.

Nos últimos anos, os ressoadores dielétricos têm sido usados como antenas devido a seu pequeno tamanho, baixo peso, baixo custo, grande eficiência de radiação, grande largura de banda e grande integração com outros circuitos integrados de micro-ondas [PENG; WANG; YAO, 2004; COSTA, 2007].

O receptor de sistema de posicionamento global (GPS) é um exemplo de antena em miniatura que está em uso. Ele utiliza uma antena de microlinha com substrato dielétrico com alta permissividade relativa. Esta antena, além de seu pequeno tamanho, possui outras vantagens, como por exemplo, largura de banda estreita e um ganho simétrico em torno de seu eixo vertical, o qual permite receber sinais em várias direções [SEBASTIAN, 2008].

1.2 Objetivos

A modificação do titanato de cálcio (CaTiO_3) com a substituição de átomos de titânio (Ti) por átomos de nióbio (Nb) e bismuto (Bi) já vinha sendo realizada por uma aluna de doutorado do LOCEM [COSTA, 2010], sendo que para o CNBTOX ($\text{Ca}[\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}]_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) quando $x = 0.8$ apresentou um valor de τ_f próximo do valor satisfatório de $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, e quando $x = 0.7$ apresentou um valor de TCC (coeficiente

de temperatura da capacitância) próximo de zero, indicando que a capacitância não varia com a temperatura. Como ainda não havia sido realizado o processo de adição de um fundente, decidiu-se realizar um trabalho para verificar as possíveis modificações que ocorreriam com a adição do B_2O_3 . A escolha deste fundente foi devido ao trabalho realizado por LUI *et al.*, no qual é feito um estudo da adição de B_2O_3 para diminuição da temperatura de sinterização do sistema cerâmico $Ca(Nb_{1/2}Li_{2/3})_xTi_{1-x}O_{3-\delta}$.

O objetivo geral deste trabalho é estudar e desenvolver um novo tipo de material que possa ser utilizado como uma antena ressoadora dielétrica (DRA) para aplicações de comunicação sem fio. As etapas de desenvolvimento desta dissertação são divididas em objetivos específicos:

- Modificar a estrutura da titanato de cálcio ($CaTiO_3$) com a substituição de átomos de titânio (Ti) por átomos de nióbio (Nb) e bismuto (Bi) visando melhorar a estabilidade térmica do material;
- Adicionar óxido de boro (B_2O_3) na cerâmica para diminuir a temperatura de sinterização da cerâmica e obter uma melhor densificação do material;
- Estudar as propriedades dielétricas (permissividade relativa e perda dielétrica) na região de radiofrequência (40 Hz a 110 MHz) e micro-ondas (0,3 a 13 GHz);
- Avaliar as características da DRA utilizando os analisadores de rede, determinando as perdas de reflexão, transmissão e propagação;
- Obter, através de simulação numérica, eficiência, ganho e diagrama de radiação das DRAs fabricadas.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação está organizada em 6 capítulos. O segundo capítulo realiza uma revisão sobre Materiais Cerâmicos, descrevendo seus aspectos básicos. O Capítulo 3 apresenta uma retrospectiva histórica do desenvolvimento da Antena Ressoadora Dielétrica (DRA). Os capítulos 4 e 5 apresentam a metodologia e a análise e discussão dos resultados, respectivamente. Finalmente o Capítulo 6 apresenta as considerações finais e as perspectivas futuras deste trabalho.

Capítulo 2

Materiais Cerâmicos

Materiais cerâmicos estão associados a substâncias que apresentem ligações químicas do tipo iônico, covalente ou os dois tipos de ligações. Existe ainda em alguns materiais cerâmicos a possibilidade de haver ligações químicas com certo caráter metálico, ou seja, possui elétrons livres para promover condução de uma corrente elétrica pelo material. Uma das características predominante nos materiais cerâmicos é que sua composição química é constituída por compostos inorgânicos formados por elementos químicos não metálicos (halogênios e calcogênios), metálicos (metais alcalinos, alcalinos terrosos ou metais de transição) ou metalóides [CARTER, 2007]. Os metalóides são encontrados na tabela periódica entre os metais e não-metais, onde os seis elementos comumente reconhecidos como metalóides são: B (boro), Si (silício), Ge (germânio), As (arsênio), Sb (antimônio) e Te (telúrio). As composições mais comuns de materiais cerâmicos são óxidos, carbetos e nitretos. [SHRIVER; ATKINS, 2003].

Apesar de terem sido feitas tentativas de dividir as cerâmicas em duas partes, cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas, o uso do termo avançado não recebeu aceitação geral. Consequentemente, outras formas de denominação podem ser encontradas para as mesmas, como por exemplo, cerâmicas de engenharia, técnicas, finas e especiais [RAHAMAN, 2003; CALLISTER].

As cerâmicas tradicionais são geralmente baseadas em argila e sílica e incluem um grande volume de itens tais como tijolos, telhas e vasos sanitários (cerâmica branca). As cerâmicas avançadas incluem novos materiais tais como uma série de materiais para laser, cerâmica para memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAMs), etc. muitas vezes produzidos em pequenas quantidades e com elevados preços. Além disso, elas podem apresentar propriedades elétricas, ópticas, e/ou magnéticas e propriedades mecânicas superiores como resistência à corrosão/oxidação [RETHWISCH, 2010; CARTER. 2007].

As propriedades que são desejadas em uma cerâmica avançada são dependentes da sua composição química e de sua microestrutura. Esta relação entre as propriedades

da cerâmica e sua estrutura é o ponto chave para diversos estudos na área de engenharia [CARTER, 2007; REED, 1995].

2.1 Titanato de Cálcio

As cerâmicas eletrônicas são materiais altamente especializados que são preparadas a partir de composições bem definidas, processadas sob condições controladas e fabricadas em formas complexas para usos específicos [MOULSON, 2003].

Óxidos com estrutura do tipo perovskita, com fórmula estrutural do tipo ABO_3 , são importantes em ciência de materiais, física e engenharia, por possuírem propriedades elétricas e dielétricas muito atraentes para estas áreas. Estes óxidos também são bem conhecidos por suas transições de fase, que afetam fortemente suas propriedades físicas e químicas. Os materiais cerâmicos de titanato são interessantes em aplicações na temperatura ambiente, principalmente devido às suas propriedades dielétricas [AHMED; BISHAY, 2009; YASHIMA; ALI, 2009].

As eletrocerâmicas com estrutura tipo perovskita possuem elevado valor de permissividade relativa (ϵ_r) e são muito utilizadas para miniaturização de dispositivos eletrônicos. Perovskita é o nome originalmente designado à estrutura do titanato de cálcio ($CaTiO_3$), sendo o Titanato de Cálcio (CTO) um dos tipos de eletrocerâmica com estrutura perovskita. Ele é muito utilizado devido às suas propriedades dielétricas em microondas, como alta permissividade relativa ($\epsilon_r = 160$) e baixas perdas dielétricas ($\tan\delta = 1.43 \times 10^{-4}$) [ZHAO *et al.*, 2005; YASHIMA; ALI, 2009; SEBASTIAN, 2008].

Os materiais com alta permissividade relativa possuem, em geral, um coeficiente de temperatura da frequência ressonante elevado, por exemplo, O CTO possui $\tau_f = 850$ ppm/°C [LI; CHEN; FAN, 2006b; SEBASTIAN, 2008].

Uma forma possivelmente eficiente de melhorar a estabilidade térmica de um material de coeficiente positivo, para que o mesmo fique próximo de zero, é misturá-lo com outro material que possua um coeficiente térmico negativo. No caso do CTO, o uso desta técnica possibilitaria seu uso em aplicações de micro-ondas e radiofrequência [ZHAO *et al.*, 2005; LI; CHEN; FAN, 2006b].

Algumas perovskitas possuem seus coeficientes térmicos negativos, e por isso, são bons candidatos a serem combinados com o CTO para gerar um novo material com τ_f mais próximo de zero.

2.2 Processamento Cerâmico

As propriedades elétricas do material são afetadas pelos fatores de processamento cerâmico como conformação, ciclo térmico e morfologia dos pós precursores. Desta forma, é necessário um controle no processo de preparação do material cerâmico [FREITAS, 2005].

Os objetivos da fabricação de uma cerâmica são para produzir:

- Um material com propriedades específicas;
- Um material com forma desejada e tamanho dentro das tolerâncias dimensionais especificadas;
- Um componente requerido a um custo acessível.

As propriedades do material são basicamente controladas pela composição, mas podem ser afetadas pelo tamanho de grão e porosidade da cerâmica sinterizada, bem como pelo método de fabricação. Desta forma, as etapas chave para fabricação de cerâmicas são a calcinação e sinterização, que estão algumas vezes combinadas [MOULSON; HERBERT, 2003].

A reação do estado sólido, ou mistura de óxidos, é um método que tem sido muito empregado no preparo de cerâmicas. Nesta reação é feita a mistura dos materiais, geralmente óxidos metálicos ou carbonatos, e depois a moagem dos mesmos. Após a cominuição (trituração do pó), a mistura moída dos pós segue para o processo de calcinação [SEGAL, 1989; RAHAMAN, 2003; SMALLMAN, 1999].

2.2.1 Preparação do pó: Mistura e Moagem

O primeiro passo é pesar o material, depois é fazer a mistura. A mistura é homogeneizada e depois colocada dentro de reatores contendo esferas (zircônia, alumina, etc.) para que o pó possa ser moído. No processo de moagem é feita a eliminação de agregados e/ou redução do tamanho de partícula. Além disso, a moagem diminui a energia de ativação, fazendo com que a energia requerida na reação completa

da mistura dos pós no processo de calcinação seja menor [MOULSON; HERBERT, 2003; RAHAMAN, 2003].

O moinho de utilização bastante difundida em experimentos de laboratório é o planetário que pode ser visto na Figura 2.1.

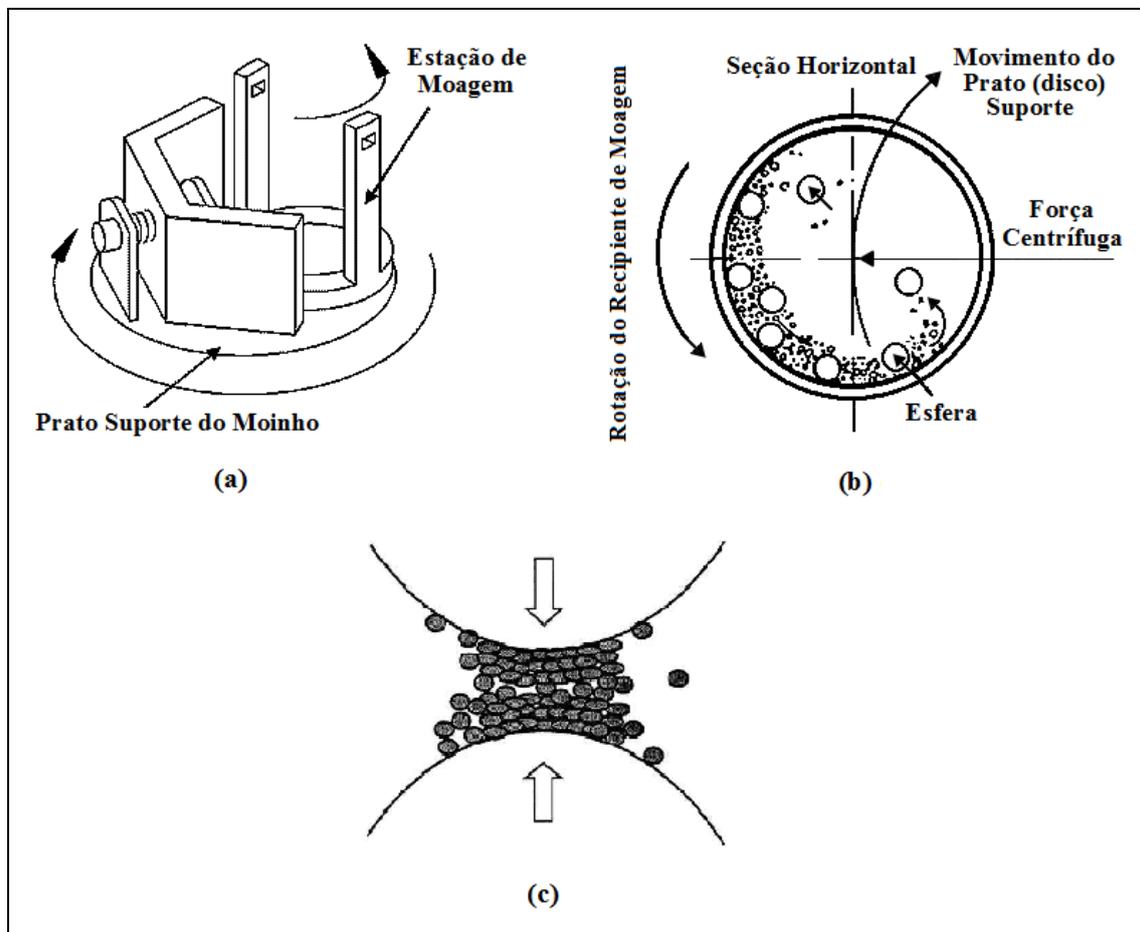


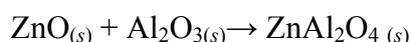
Figura 2.1 - Esquema de um moinho de bolas em movimento. (a) encaixe do reator de moagem que fica dentro do moinho. (b) movimento das esferas. (c) impacto das esferas em uma pequena porção do pó.

Um dos fabricantes mais conhecidos é a Fritsch GmbH (Alemanha) e seus modelos Pulverisette. Os moinhos planetários possuem esse nome em virtude dos movimentos de rotação e translação dos recipientes de moagem, semelhantes aos de um sistema planetário. O recipiente de moagem é arranjado e montado sobre um disco suporte móvel (Figura 2.1a), fazendo com que gire em torno de seu próprio eixo. A força centrífuga produzida pelo recipiente girando em torno de seu próprio eixo aliada à força gerada pela rotação do disco suporte atuam nas esferas e no pó contido nos

recipiente (Figura 2.1b). Como o recipiente e o disco suporte giram em sentidos opostos, as forças centrífugas atuam alternadamente em direções opostas, fazendo as esferas se chocarem alternadamente entre as extremidades dos recipientes e causando o efeito de impacto no pó (Figura 2.1c) [SURYANARAYANA, 2001].

2.2.2 Calcinação

Altas temperaturas são requeridas para que a reação completa da mistura dos pós ocorra, sendo este método denominado de calcinação [SEGAL, 1989]. As reações químicas entre matérias-primas sólidas, geralmente na forma de mistura de pós, são comuns para a produção de pós de óxidos complexos, tais como titanatos, ferritas, e silicatos. Os reagentes normalmente são constituídos por óxidos simples como carbonatos, nitratos, sulfatos, oxalatos, ou acetatos. Nas reações químicas de decomposição, um reagente sólido é aquecido para produzir um novo sólido com a liberação ou não de um gás. Um exemplo é a reação entre óxido de zinco e alumina para produzir aluminato de zinco, em que não ocorre liberação de um gás [RAHAMAN, 2003]:



2.2.3 Conformação do Pó

A prensagem uniaxial é a forma mais comum de conformação usada na metalurgia do pó, pois é simples e possibilita a automação, o que permite produção em larga escala. Ela utiliza uma prensa e um molde, denominado matriz, sendo a matriz composta por uma cavidade e um pistão. Ambos possuem formas apropriadas, relacionadas à forma da peça. O pó é colocado dentro do molde e o pistão é pressionado, pela prensa, contra o pó. Depois que a pressão é retirada, a peça é removida da cavidade na forma desejada [THÜMMLER, 1993; CALLISTER; RETHWISCH, 2010]. Um esquema do processo de conformação uniaxial é mostrado na Figura 2.2.

Na conformação do pó, geralmente é muito utilizado como aglutinante um fluido orgânico, como por exemplo, glicerina e PVA (álcool polivinílico). A função primária do ligante é umedecer a peça (o *pellet*) para dar resistência durante o manuseio nas etapas de prensagem e sinterização. Um dos principais requisitos para um ligante é que

o mesmo seja eliminado durante o processo de sinterização sem causar nenhum dano à peça [MOULSON; HERBERT, 2003; RICE, 2003].

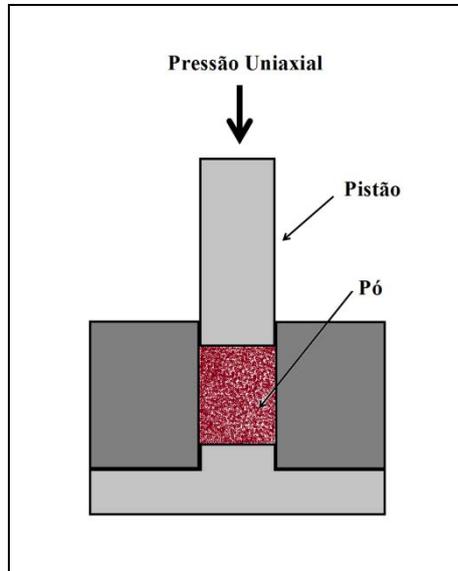


Figura 2.2 - Esquema de uma fôrma utilizada na prensagem uniaxial.

2.2.4 Sinterização

Sinterização é uma técnica de processamento utilizada para produzir materiais com densidade controlada e componentes de metal e/ou pós cerâmicos através da aplicação de energia térmica [KANG, 2005].

Durante o processo de sinterização, a peça formada encolhe e experimenta uma redução da porosidade e uma melhoria na integridade mecânica. Estas mudanças ocorrem através da coalescência das partículas do pó em uma massa mais densa. O mecanismo de sinterização é esquematicamente ilustrado na Figura 2.3. Depois da prensagem, muitas das partículas de pó tocam umas nas outras (Figura 2.3a). Durante o estágio inicial de sinterização, pescoços se formam ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes, além disso, é formado um contorno de grão dentro de cada pescoço, e todos os interstícios entre as partículas tornam-se um poro (Figura 2.3b). Com o avanço da sinterização, os poros se tornam menores e mais esféricos (Figura 2.3c) [CALLISTER; RETHWISCH, 2010].

Após a sinterização a peça está mais densificada, homogênea e com menor quantidade de poros [LALENA, 2005]. A microestrutura do material de um corpo

cerâmico é um fator determinante das propriedades físicas, químicas, elétrica, óticas, magnéticas e mecânicas, e ela depende das condições de sinterização [FREITAS, 2005].

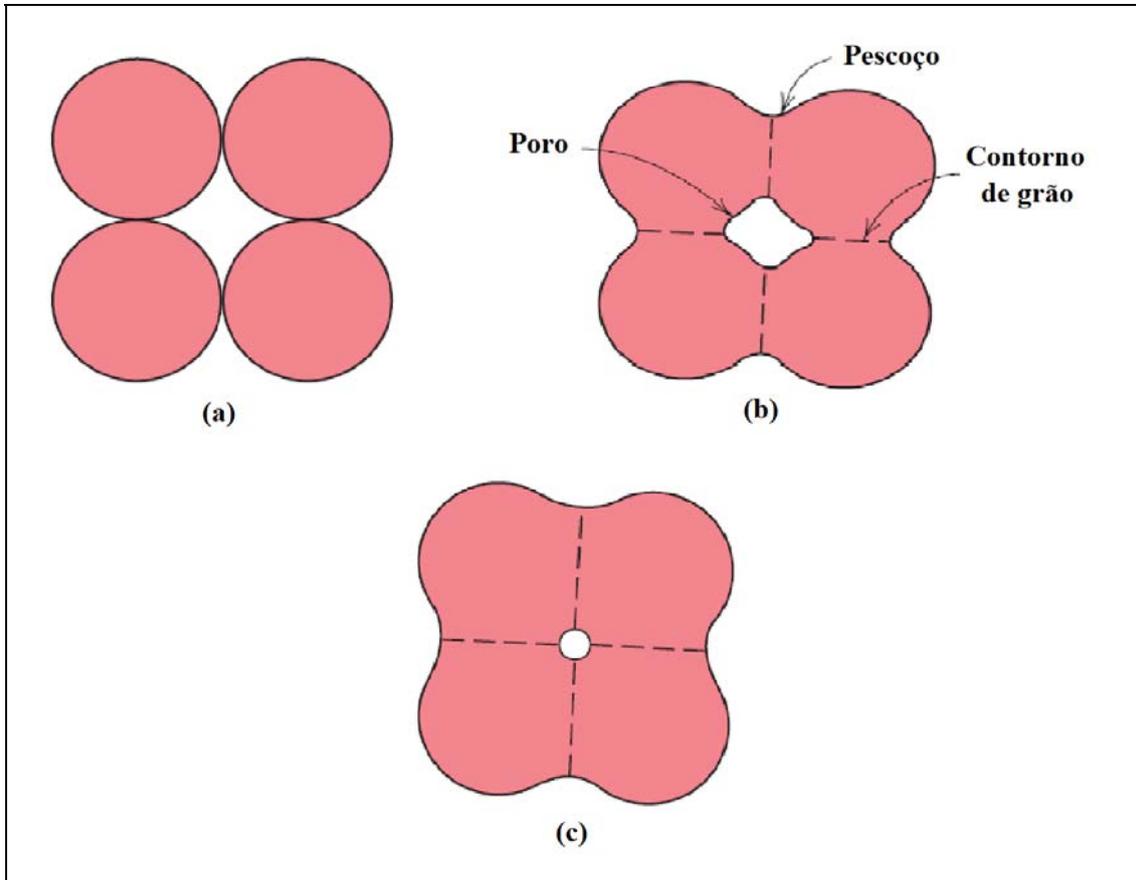


Figura 2.3 - Mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima em um pó compactado. (a) partículas de pó após a prensagem. (b) coalescência de partículas e formação de poros quando a sinterização começa. (c) Com o decorrer da sinterização, os poros mudam o tamanho e forma [CALLISTER; RETHWISCH, 2010].

2.2.5 Qualidade Final dos Materiais Cerâmicos

Normalmente as peças sinterizadas necessitam de um acabamento, que pode ser um processo de lixamento ou metalização. As peças costumam sofrer um desgaste durante a prensagem e variações de contração durante a sinterização, que contribuem para uma oscilação de 1 a 2% das dimensões das peças que saem do forno. Para diminuição das dimensões para as condições adequadas da análise desejada, é feito o uso de polimento abrasivo, como por exemplo, a utilização de lixas de carboneto de silício, uma vez que em algumas técnicas experimentais uma determinada relação

altura/diâmetro é requerida para que as propriedades dielétricas do material sejam obtidas [MOULSON; HERBERT, 2003].

A metalização pode ser necessária a fim de proporcionar um contato elétrico ou como parte do processo de adesão de uma cerâmica a uma peça de metal. Os metais em contato com a cerâmica condutora ou semicondutora devem ser escolhidos de forma que eles não introduzam barreiras indesejáveis ao movimento de portadores de corrente [MOULSON; HERBERT, 2003].

Capítulo 3

Antena Ressonadora Dielétrica (DRA)

Com o rápido desenvolvimento da comunicação de micro-ondas nos últimos anos, houve um aumento na necessidade de dispositivos de micro-ondas de alta qualidade [GANGWAR *et al.*, 2011].

Os serviços de comunicação modernos tendem a ser móveis e personalizados, deste modo, é importante o projeto de equipamentos de comunicação compactos e portáteis. Portanto, tamanho pequeno e operação em alta frequência são propriedades indispensáveis às antenas modernas [MING *et al.*, 2006].

Os ressoadores dielétricos (DRs) têm grandes aplicações em dispositivos de micro-ondas, tais como filtros, osciladores, circuitos de micro-ondas blindados, e antenas *patch* que são úteis para telefones celulares e sistemas de posicionamento global capazes de operar na faixa de GHz [RAJPUT *et al.*, 2011; PENG *et al.*, 2004].

Nos últimos anos, a aplicação de Ressonadores Dielétricos (DRs) como antenas em micro-ondas tem sido extensivamente estudada, devido a vantagens tais como baixo peso, baixo custo, pequeno tamanho, baixo perfil, alta eficiência de radiação, ampla largura de banda e facilidade de integração com outros componentes de circuitos integrados de micro-ondas (MIC), ativos ou passivos [PENG *et al.*, 2004].

As formas mais populares de antenas pequenas são as antenas de microlinha, sendo que elas possuem como vantagens, baixo custo e peso, além de conformabilidade à superfície. Porém, este tipo de antena apresenta como desvantagem largura de banda estreita e baixa eficiência de radiação em altas frequências [MING, 2006].

Assim como as antenas de microlinha, as DRAs oferecem muitas formas de projetos e a exploração das propriedades de materiais inovadores que tornam possível a fabricação de produtos de baixo custo. Da mesma forma que as antenas de microlinha, as DRAs evoluíram a partir de componentes em circuitos de micro-ondas blindados, onde a radiação é um subproduto indesejado [LUK; LEUNG, 2003].

Enquanto estiver usando uma antena ressonadora dielétrica, três propriedades básicas devem ser satisfeitas: a permissividade relativa alta, um alto fator Q, e um

coeficiente de temperatura da frequência ressonante perto de zero [CHEN *et al.*, 2009]. Para um material ser usado como um ressoador dielétrico (DR), ele precisa ter um valor de $\tau_f \leq \pm 10 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$, e com isso suas características não sejam modificadas com a variação da temperatura, resultando em um mau funcionamento do dispositivo [VENKATESH; MURTHY, 1999].

3.1 Características das DRAs

Um Ressorador Dielétrico (DR) consiste de um bloco de material dielétrico e pode ser de várias formas geométricas, por exemplo, cilíndrica, retangular, esférica e cônica. As dimensões físicas e a permissividade dielétrica do bloco determinam sua frequência de ressonância [RAJPUT *et al.*, 2011].

Em comparação com a antena de microlinha, a DRA tem uma largura de banda de impedância muito mais ampla ($\sim 10\%$ para a permissividade relativa $\epsilon_r \sim 10$). Isso ocorre porque a antena de microlinha irradia apenas através de duas ranhuras de radiação restrita, enquanto que a DRA irradia através de toda a superfície da DRA, exceto a parte aterrada, ou seja, a que fica sobre o plano de terra. Evitar ondas de superfície é outra vantagem atraente da DRA sobre a antena de microlinha. No entanto, muitas características da antena de microlinha e DRA são comuns porque ambas se comportam como cavidades ressonantes [LUK; LEUNG, 2003].

O potencial de uma DRA para aplicações reais está baseado nas seguintes características [PETOSA, 2007]:

- i. Possuir geometria simples: cilíndricas, retangulares ou hemisféricas são as mais fáceis de serem fabricadas;
- ii. Possuir um tamanho compacto quando operando em altas frequências e ϵ_r alta, na faixa de 30 a 100. As dimensões são da ordem de λ ;
- iii. Não possuir perda por condução, possibilitando uma grande eficiência de radiação;
- iv. Possuir mecanismo de excitação simples;
- v. Variação de impedância com os parâmetros do ressoador. Esta pode ser muito pequena para materiais com grande ϵ_r e muito alta para pequenos ϵ_r associados a certas geometrias e modos ressonantes;

vi. Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressonador, os padrões de radiação podem ser facilmente modificados através da mudança do modo de ressonância excitado.

3.1.1 Tipos de DRAs

O estudo de ressoadores dielétricos, como elementos de antenas, começou em 1980, com Long, MacAllister e Shen, através da análise de características de formas hemisféricas, retangulares e cilíndricas [PETOSA, 2007]. Além destas formas, na Figura 3.1 podem ser vistas outras formas de DRAs.



Figura 3.1 - DRAs de várias formas [LUK; LEUNG, 2003].

Nas DRAs hemisféricas a interface entre o dielétrico e o ar é mais simples do que nas formas retangulares e cilíndricas, com isso sua análise também é mais simples [LUK; LEUNG, 2003; LEUNG, 2001]. Porém, seu uso é mais limitado devido à dificuldade apresentada na fabricação e no grau de liberdade na escolha dos parâmetros do projeto. Por exemplo, para um material com uma dada permissividade relativa, o raio da esfera vai determinar tanto a frequência de ressonância quanto o fator Q de radiação, deixando o projeto sem controle em relação ao tamanho da antena e sua largura de banda de impedância [PETOSA, 2003].

Em relação as DRAs cilíndricas e hemisféricas, as retangulares oferecem vantagens práticas no sentido que elas são mais fáceis de fabricar e têm mais flexibilidade no projeto [AL-ZOUBI, 2010]. Outra vantagem, é que esta forma de DRA

permite evitar modos de ressonância degenerativos através de um adequado projeto das três dimensões do ressoador. Além disso, as relações altura/comprimento e largura/comprimento podem ser independentemente ajustadas, permitindo maior flexibilidade [GENTILLI; MORINI; SELERRI, 2003; PETOSA, 2007]. A diferença entre estas relações, em uma dada frequência, permitem diferentes fatores Q de radiação, além de aperfeiçoar a largura de banda [PETOSA, 2007; LI; LEUNG, 2005].

As DRAs cilíndricas apresentam uma grande flexibilidade no projeto, pois a relação raio/altura controla a frequência de ressonância e o fator Q , assim, para uma dada constante dielétrica e uma dada frequência de ressonância, diferentes fatores de Q podem ser obtidos através da variação das dimensões da DRA. Assim como as DRAs retangulares, a fabricação de DRAs cilíndricas também é mais simples que a das hemisféricas [PETOSA, 2007]. Independente de suas formas, as DRAs operam em seus modos fundamentais irradiando como um dipolo magnético [LUK; LEUNG, 2003].

3.1.2 Eficiência e Ganho

Segundo as normas da Agência Nacional de Telecomunicações – ANATEL, antena é definida como um dispositivo para radiação ou a recepção de ondas de rádio. Em outras palavras, uma antena é a estrutura intermediária entre o espaço livre e o dispositivo de guiamento. O dispositivo de guiamento, ou linha de transmissão, pode ter a forma de um cabo coaxial ou um tubo oco (guia de onda), sendo usado para transportar a energia eletromagnética da fonte de transmissão à antena (atua como antena transmissora) ou da antena ao receptor (atua como antena receptora) [BALANIS, 2009].

O tipo de antena irá determinar se a potência disponível será radiada em todas as direções ou em uma determinada direção e qual o fator de ganho. A escolha correta irá eliminar alguns inconvenientes, como por exemplo, interferências provenientes de outros dispositivos. Assim, é necessário um cuidadoso estudo para a escolha correta da antena, para obter, em cada caso particular, a melhor recepção possível [PETOSA, 2007; BALANIS, 2009].

A eficiência da antena é a medida da capacidade da antena de transmitir a potência de entrada em forma de radiação. Ela é a razão entre potência radiada e a potência de entrada [KISHK, 2009].

O ganho de uma antena em uma dada direção é a quantidade de energia radiada nessa direção comparada com a energia que uma antena isotrópica iria radiar na mesma direção quando conduzida com a mesma potência de entrada. A antena isotrópica (hipotética) é uma fonte pontual que irradia igualmente em todas as direções. Geralmente o interesse está voltado para a direção na qual a antena está radiando a maior parte da potência, ou seja, onde o ganho é máximo [WADE, 2006; BALANIS, 2009].

3.2 Modos de Ressonância

Os diferentes tipos de configurações de campo são chamados de modos [SADIKU, 2006]. A DRA é uma estrutura ressonante onde vários modos podem ser excitados, onde cada modo tem sua radiação característica que depende de alguns fatores como material dielétrico, geometria, alimentação e localização da mesma [RAO; DENIDINI; SEBAK, 2005; KUMAR *et al.*, 2006].

As categorias de modos que existem são:

- Transversal Elétrico (TE);
- Transversal Magnético (TM);
- Transversal Eletromagnético (TEM);
- Híbrido (HEM – HE ou EH).

O modo TE com relação a um eixo de propagação z é caracterizado por ter um valor zero para a componente radial do campo elétrico ($E_z = 0$ e $H_z \neq 0$), sendo as demais componentes do campo elétrico transversais à direção de propagação, já o modo TM tem um valor zero para a componente do campo magnético ($H_z = 0$ e $E_z \neq 0$). O modo TEM é caracterizado por possuir valor zero para as componentes radiais dos campos elétrico e magnético ($E_z = 0$ e $H_z = 0$). O modo HEM é aquele que possui valores diferentes de zero para as componentes radiais do campo elétrico e magnético ($E_z \neq 0$ e $H_z \neq 0$). O modo HEM pode ainda ser chamado de HE (se a componente E_z é dominante) ou de EH (se a componente H_z é dominante) [LUK; LEUNG, 2003; PETOSA, 2007; KRAUS, 1991; POZAR, 1998].

Os modos que são utilizados para aplicações em que o elemento radiante é um ressoador dielétrico cilíndrico isolado são os modos $TE_{01\delta}$, $TM_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$, onde [PETOSA, 2007]:

- O modo $TE_{01\delta}$ irradia como um monopolo magnético curto.
- O modo $TM_{01\delta}$ irradia como um monopolo elétrico curto.
- O modo $HE_{11\delta}$ irradia como um dipolo magnético horizontal curto.

Os índices subscritos em cada modo (TE_{mnp}) se referem a variações nas direções azimutal ($m = \phi$), radial ($n = \rho$) e axial ($p = z$) [PETOSA, 2007].

Os campos destes modos podem ser vistos na Figura 3.2.

Os campos $TE_{01\delta}$ $TM_{01\delta}$ são semelhantes, porém os com campos elétricos e magnéticos trocados. Na Figura 3.2, dependendo do caso, vemos as linhas para estes modos de forma que visualizamos o ponto mais alto do campo elétrico ou magnético. Os valores numéricos de cada um, dependerão da constante dielétrica e do raio da DRA [RODENES, 2011].

No entanto, estes valores são úteis para visualizar os locais onde os campos elétricos e campos magnéticos serão altos no interior da DRA para os diferentes modos, para auxiliar na determinação do tipo de alimentação e onde a alimentação deve estar localizada para otimizar a excitação DRA. Os campos elétricos e magnéticos dos principais modos são de fundamental importância para determinar a escolha do tipo de excitador e posição que maximizará a excitação da DRA [PETOSA, 2007].

3.3 Análise da DRA Cilíndrica

A DRA cilíndrica oferece grande flexibilidade durante a especificação, possibilitando o controle de características como frequência de ressonância e fator de qualidade através da razão entre o raio a e a altura h do ressoador. Além disto, este ressoador é amplamente utilizado pela sua facilidade de construção, sendo muito mais simples fabricar uma DRA cilíndrica do que uma hemisférica.

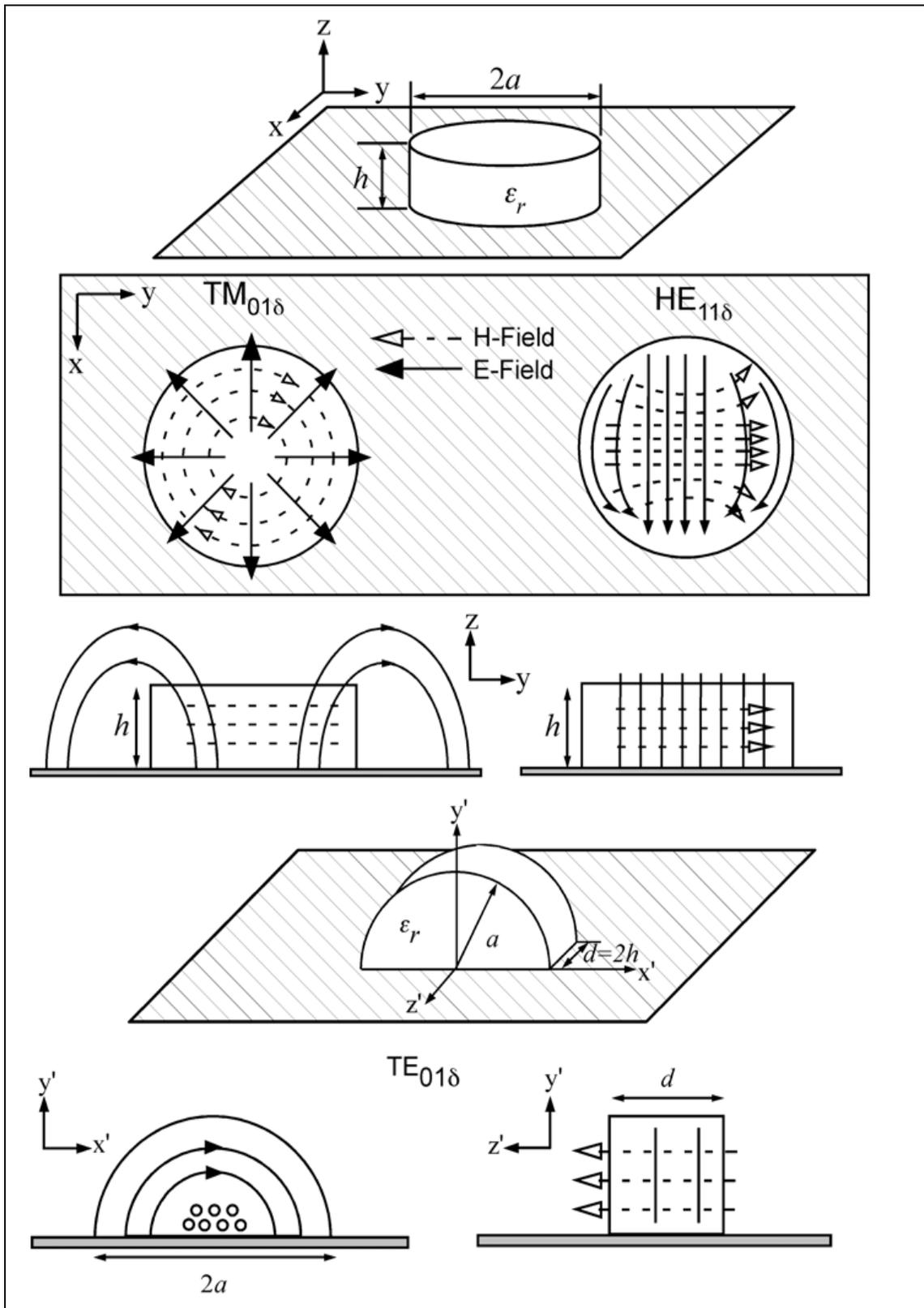


Figura 3.2 - Esboço das configurações do campo de uma DRA cilíndrica [PETOSA, 2007].

3.3.1 Formas de Excitação da DRA Cilíndrica

A seleção da excitação é fundamental para determinar quais modos são excitados. Elas são responsáveis por determinar as características de impedância de entrada, fator Q e modos de radiação [PETOSA, 2007].

O DRAs têm a capacidade de obter diferentes padrões de radiação através de diferentes modos de excitação com diversos mecanismos de alimentação [RAJPUT *et al.*, 2011]. Os modos de excitação mais conhecidos são a abertura, microlinha, sonda coaxial, coplanar, dentre outras. Os três tipos de excitação mais utilizados para o acoplamento de energia em uma DRA pode ser visto na Figura 3.3.

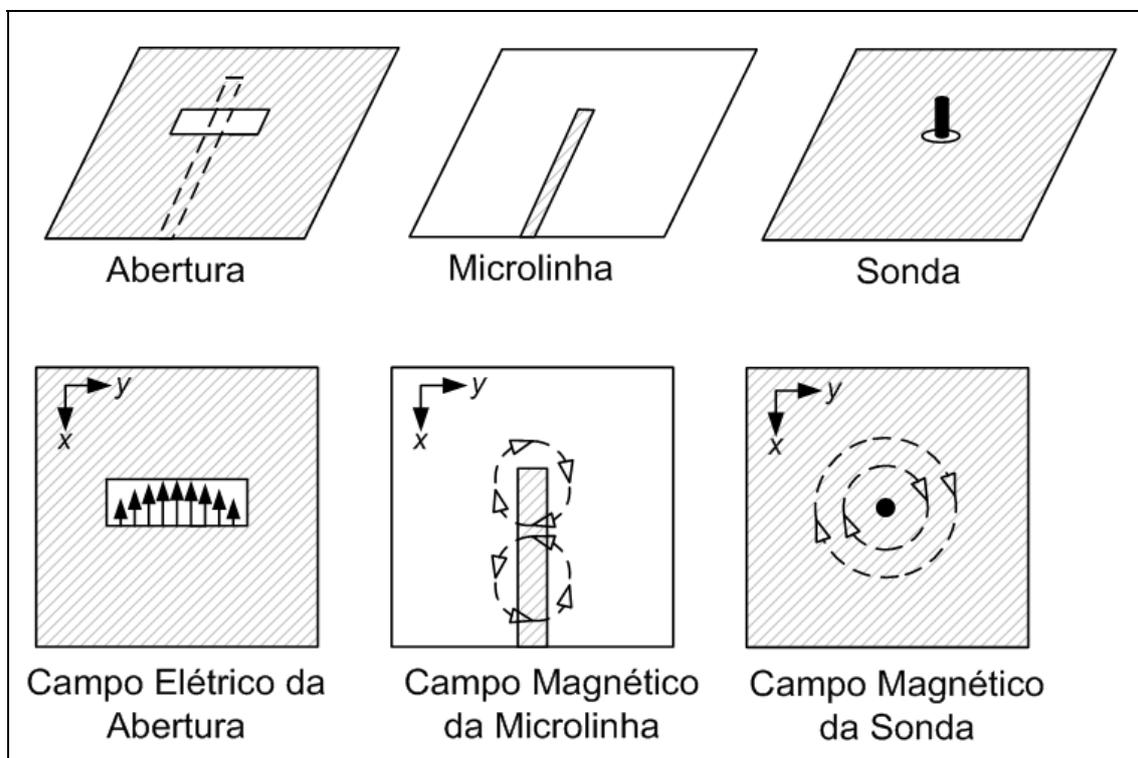


Figura 3.3 - Tipos de excitação mais utilizados e seus respectivos campos [adaptado de PETOSA, 2007].

A excitação do tipo abertura é aplicável em qualquer forma de DRA. Este mecanismo de acoplamento tem a vantagem de ter a rede de alimentação localizada abaixo do plano de terra, evitando assim, a radiação indesejada [LUK; LEUNG, 2003].

DRAs que exigem ampla largura de banda necessitam de permissividade com valores menores, sendo a quantidade de acoplamento, geralmente, bastante reduzida. Assim, a fim de ter uma eficiência de radiação aceitável, um conjunto de DRAs é

necessário. Linhas microfita podem ser usadas como uma alimentação em série para um conjunto linear de DRAs, desde que um número suficiente de elementos sejam usados [PETOSA, 2007].

Na excitação com sonda coaxial a sonda pode estar localizada ao lado da DRA ou pode ficar embutida dentro dela. As sondas são úteis em frequências mais baixas, onde o acoplamento de abertura não pode ser usado, pois seria necessário uma abertura de grande tamanho [LUK; LEUNG, 2003, PETOSA, 2007].

Diferentes modos de ressonância podem ser excitados, como ilustrado na Figura 3.4, isto irá depender da posição da sonda. Se o excitador for colocado no centro (embutido) da DRA, o modo $TM_{01\delta}$ será excitado. Agora, se for colocado lateralmente, ocorrerá a excitação do modo $HE_{11\delta}$. Esta última, é bastante utilizada, pois evita que a DRA seja perfurada [PETOSA, 2007].

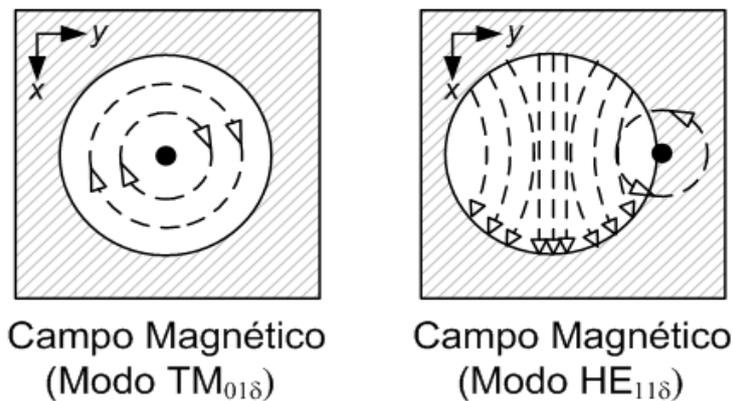


Figura 3.4 - Excitação de uma DRA cilíndrica através de sonda [adaptado de PETOSA, 2007].

Para fazer o acoplamento da DRA com o uso de uma sonda coaxial, basta colocá-la em diferentes posições até se obter uma boa resposta. Contudo, deve-se ter cuidado com a existência de *gaps* de ar entre a sonda e a DRA, o que varia a permissividade efetiva da DRA, o que pode modificar bastante as características de operação da DRA [LUK; LEUNG, 2003].

3.3.2 Frequências de Ressonância e Fator Q de Radiação dos Modos Fundamentais

O modelo de cavidade ressonante pode ser utilizado para realizar uma análise simples de uma DRA cilíndrica, onde neste modelo, a DRA é considerada uniforme, com superfícies condutoras magnéticas perfeitas e com a sonda de alimentação temporariamente ignorada. Desta forma, uma solução aproximada para os campos dentro da DRA pode ser obtida e, conseqüentemente uma boa aproximação para determinação da frequência de ressonância e do fator Q [LUK; LEUNG, 2003; PETOSA, 2007].

Uma DRA cilíndrica com raio a e altura h pode ser vista na Figura 3.5. Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos: $TE_{01\delta}$ e $TM_{01\delta}$ (em relação à z), e o modo $HE_{11\delta}$ (dependente de ϕ) [PETOSA, 2007].

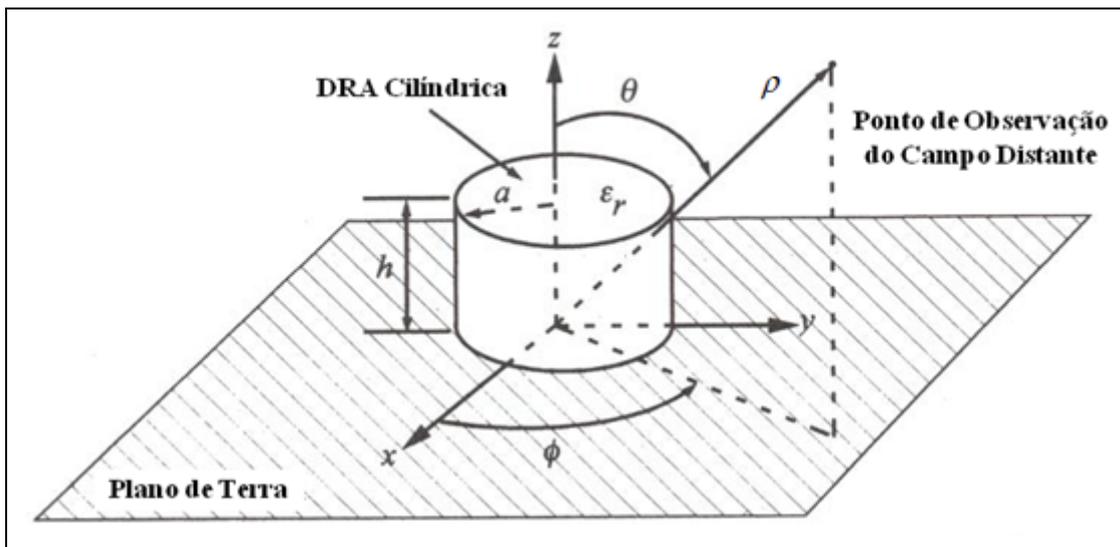


Figura 3.5 - Geometria de uma DRA cilíndrica [adaptado de PETOSA, 2007].

A frequência de ressonância e o fator Q para os primeiros modos do ressoador cilíndrico são dados através das Equações 3.1 a 3.6 [PETOSA, 2007]:

$$f_{TE_{01\delta}} = \frac{2,327c}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r + 1}} \left[1 + 0,2123 \left(\frac{a}{h} \right) - 0,008982 \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right] \quad (3.1)$$

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6,324c}{2\pi a\sqrt{\epsilon_r+2}} \left[0,27 + 0,36\left(\frac{a}{h}\right) - 0,02\left(\frac{a}{2h}\right)^2 \right] \quad (3.2)$$

$$f_{TM_{11\delta}} = \frac{c}{2\pi a\sqrt{\epsilon_r+2}} \left[\sqrt{(3,83)^2 + \left(\frac{\pi a}{2h}\right)^2} \right] \quad (3.3)$$

$$Q_{TE_{01\delta}} = 0,078192\epsilon_r^{1,27} \left[1 + 17,31\left(\frac{h}{a}\right) - 21,57\left(\frac{h}{a}\right)^2 + 10,86\left(\frac{h}{a}\right)^3 - 1,98\left(\frac{h}{a}\right)^4 \right] \quad (3.4)$$

$$Q_{HE_{11\delta}} = 0,01007\epsilon_r^{1,3} \frac{a}{h} \left[1 + 100e^{-2,05} \left[\frac{a}{2h} - \frac{1}{80}\left(\frac{a}{h}\right)^2 \right] \right] \quad (3.5)$$

$$Q_{TM_{11\delta}} = 0,008721\epsilon_r^{0,888413} e^{0,0397475\epsilon_r} \left[1 - \left(0,3 - 0,2\frac{a}{h} \right) \left(\frac{38 - \epsilon_r}{28} \right) \right] \quad (3.6)$$

$$\times \left[9,498186\frac{a}{h} + 2058,33\left(\frac{a}{h}\right)^{4,322261} e^{-3,50099\left(\frac{a}{h}\right)} \right]$$

Nas Tabelas 3.1 e 3.2 são feitas as comparações entre os dados experimentais e estimados descritos em Petosa (2007). Para frequência de ressonância, os valores teóricos possuem um erro máximo de 2.3% em relação aos valores medidos. Os resultados dos erros para os fatores de qualidade são um pouco grandes, exceto para o caso no qual o valor do erro foi de 40%, os outros são aceitáveis, chegando a no máximo 9.5%.

Tabela 3.1 - Comparação entre valores experimentais e teóricos dos modos de ressonância de um ressoador com $\epsilon_r = 79$, $a = 0.5145$ cm e $h = 0.2255$ cm [PETOSA, 2007].

	<i>Frequência</i>			<i>Fator Q</i>		
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico</i>	<i>%</i>	<i>Experimental</i>	<i>Teórico</i>	<i>%</i>
<i>Modo</i>	<i>f(GHz)</i>	<i>f(GHz)</i>	<i>Diferença</i>	<i>Fator Q</i>	<i>Fator Q</i>	<i>Diferença</i>
TE _{01δ}	3,48	3,56	2,3	114,7	106,2	7,7
HE _{11δ}	4,56	4,61	1,1	76,4	80,9	5,7
TM _{01δ}	5,41	5,40	0,2	336,7	349,0	3,6

Tabela 3.2 - Comparação entre valores experimentais e teóricos dos modos de ressonância de um ressoador com $\epsilon_r = 38$, $a = 0.6415$ cm e $h = 0.281$ cm [PETOSA, 2007].

	<i>Frequência</i>			<i>Fator Q</i>		
	<i>Experimental</i>	<i>Teórico</i>	<i>%</i>	<i>Experimental</i>	<i>Teórico</i>	<i>%</i>
<i>Modo</i>	<i>f(GHz)</i>	<i>f(GHz)</i>	<i>Diferença</i>	<i>Fator Q</i>	<i>Fator Q</i>	<i>Diferença</i>
TE _{01δ}	3,97	3,98	0,30	46,2	42,0	9,5
HE _{11δ}	5,18	5,26	1,50	30,2	31,3	3,6
TM _{01δ}	6,13	6,12	0,16	72,1	46,4	43,4

Em aplicações práticas, o modo que tem a frequência de ressonância mais baixa é o que interessa, denominado modo fundamental ou dominante [LUK, LEUNG, 2003; LONG; MACALLISTER; SHEN, 1983]. Para valores extremos de a/h , como por exemplo, $a/h \ll 1$ ou $a/h \gg 1$, as equações para o fator Q se tornam menos precisas [PETOSA, 2007]. Apesar disto, elas fornecem um bom ponto de partida para realização do projeto de ressoadores cilíndricos, como pode ser visto na Seção 3.5

3.4 Fabricação de DRAs

O mercado de comunicação sem fio requer ressoadores de micro-ondas, com características adequadas, assim, é necessário desenvolver cerâmicas dielétricas com as seguintes características [LI; CHEN; FAN, 2006a; HUANG, 2006; REANEY; IDDLES, 2006; COSTA, 2007]:

- alta permissividade relativa (ϵ_r) entre 20 e 50;
- pequenas perdas dielétricas ($\tan\delta$) na ordem de 10^{-3} ;
- coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero.

Boas propriedades dielétricas são fundamentais, pois viabilizam a construção de componentes com tamanhos adequados, melhoram o aproveitamento energético e a alta estabilidade operacional, já as pequenas perdas dielétricas possibilitam a utilização de uma maior largura de banda.

O fator Q pode ser utilizado para estimar a largura de banda (BW) de impedância da DRA usando [LUK, LEUNG, 2003; PETOSA, 2007]:

$$BW = \frac{S-1}{Q\sqrt{S}} \quad (3.7)$$

em que S é o VSWR (*Voltage Standing Wave Ratio*) desejado na entrada da DRA.

Algumas especificações devem ser satisfeitas no projeto de uma DRA cilíndrica, sendo necessário determinar a altura, o raio e a ϵ_r da DRA. A seguir podem ser vistos os passos usados no projeto de uma DRA cilíndrica quando são definidas uma largura de banda de impedância e uma frequência de ressonância qualquer.

1. Determinar o fator Q usando a equação 3.7;
2. Determinar a permissividade relativa para o fator de qualidade escolhido com seu respectivo modo (por exemplo, ϵ_r para o fator Q do modo $HE_{11\delta}$);
3. Determinar o valor do número de onda no espaço livre (k_0^a)

$$k_0^a = \frac{f_{GHz} \cdot h_{cm} \cdot (a/h)}{4,7713} \quad (3.8)$$

4. Determinar a relação (a/h) e h_{cm} através da plotagem de um gráfico de k_0^a versus a/h , no modo de interesse, para um conjunto de valores de h_{cm} utilizando a equação 3.8. Os pontos de encontro das curvas com valores especificados de h determinam a razão (a/h) necessária para a DRA frequência desejada.

A escolha do modo de ressonância desejado, largura de banda de impedância e frequência de ressonância, juntamente com as Equações 3.1 a 3.6, podem ser utilizados para fornecer um ponto de partida para a especificação da DRA cilíndrica. No projeto de uma DRA cilíndrica podem ser escolhidas razões de a/h mais adequadas para utilizar melhor a frequência de ressonância e a largura de banda de impedância [PETOSA, 2007].

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste Capítulo são apresentados os procedimentos experimentais realizados neste trabalho. São descritos os materiais, os equipamentos e métodos empregados para o processamento e simulação dos materiais cerâmicos sob investigação, bem como a metodologia de preparação das amostras para cada tipo de medição.

4.1 Materiais e Equipamentos

Na composição das cerâmicas foram utilizados o Carbonato de Cálcio (CaCO_3 - Aldrich 99%), o Óxido de Nióbio (Nb_2O_5 - Aldrich 99,99%), o Óxido de Bismuto (Bi_2O_3 - 98%), o Óxido de Titânio (TiO_2 - Vetec 99,5%) e o Óxido de Boro (B_2O_3 - Aldrich 99%).

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Balança Digital com precisão de quatro casas;
- Reatores para moagem;
- Esferas de zircônia;
- Moinho planetário de bolas de alta energia;
- Cadinho, almofariz e pistilo de porcelana;
- Ligante orgânico (Glicerina);
- Prensa hidráulica;
- Fornos resistivos;
- Lixas de carboneto de silício para acabamento final das amostras;
- Impedancímetros: Solartron 1260 e Agilent 4294A (40Hz – 110 MHz);
- Analisadores de Rede: PNA N5230A (10MHz – 20GHz) e PNA 8719ET (50MHz – 13GHz);

- Programa *X'Pert HighScore Plus*, *DBWSTool2.3.exe* e o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*);
- Programa HFSS (*High Frequency Structure Simulator*).

4.2 Metodologia

A Figura 4.1 ilustra o fluxograma das etapas da metodologia experimental utilizada neste trabalho para produção do material e verificação do desempenho do material.

4.2.1 Processamento Cerâmico

Neste trabalho foi realizada a substituição do Titânio (Ti) do Titanato de Cálcio (CaTiO_3) em percentuais de fases com Nióbio (Nb) associado ao Bismuto (CNBTOX – $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$; $x= 0.7$ e 0.8). Os materiais cerâmicos desenvolvidos são mostrados na Tabela 4.1.

Neste trabalho o processamento cerâmico envolveu a seleção e homogeneização dos reagentes: Carbonato de Cálcio (CaCO_3), Óxido de Nióbio (Nb_2O_5), Óxido de Bismuto (Bi_2O_3) e Óxido de Titânio (TiO_2). A homogeneização dos reagentes foi realizada através de maceração, seguida de moagem.

Na moagem mecânica as matérias-primas selecionadas foram misturadas e sofreram redução de tamanho, sendo este processo realizado através da utilização do moinho planetário de bolas de alta energia (*Fritsch Pulverisette 5*), com velocidade de 370 rpm, durante 4 horas. No moinho, o material foi misturado e homogeneizado dentro de um reator contendo uma quantidade determinada de esferas. Após a moagem, o pó fino moído foi colocado em cadinhos de porcelana e levado ao forno para um tratamento térmico à 900°C durante 3 horas com taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, denominado calcinação (seção 2.1.2), para síntese das fases ($\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$; $x=0.7$ e 0.8). As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as amostras após o processo de calcinação.



Figura 4.1 - Foto das amostras calcinadas de B7 pura e com adições de B_2O_3 .



Figura 4.2 - Foto das amostras calcinadas de B8 pura e com adições de B_2O_3 .

Em seguida, foram adicionados 1%, 3% e 6% de Óxido de Boro (B_2O_3) ao pó calcinado, e depois foi realizada uma nova moagem para mistura e homogeneização do B_2O_3 com as fases anteriormente produzidas ($Ca(Nb_{1/2}Bi_{1/2})_xTi_{1-x}O_3$; $x=0.7$ e 0.8). Posteriormente, foi adicionado o equivalente a 5% peso por peso (p/p) dos produtos do ligante orgânico Glicerina, e assim, a mistura poder ser mecanicamente conformada em uma prensa através de compressão uniaxial (80KPa) a frio, para produção das peças (*pellets*).

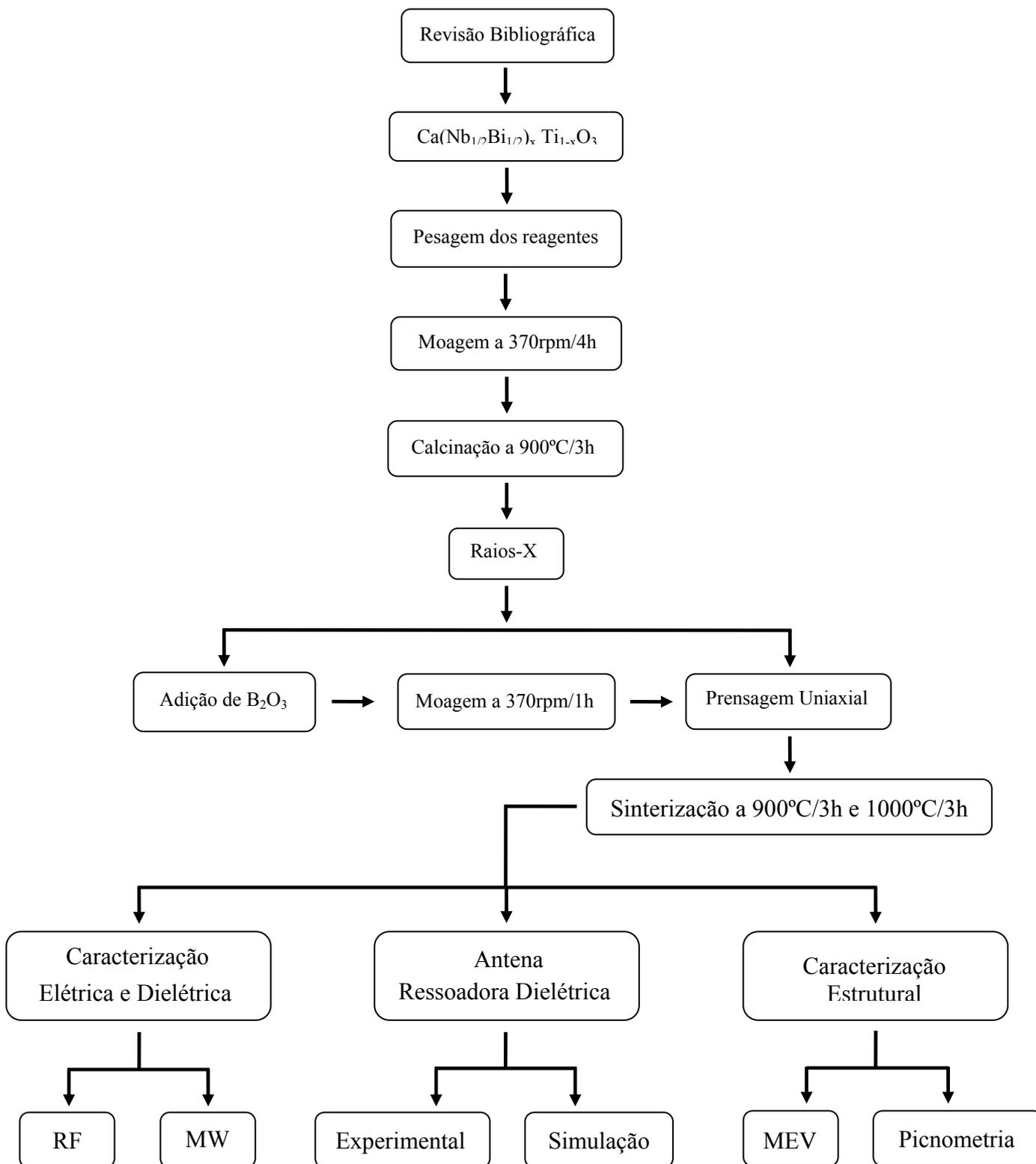


Figura 4.3 - Fluxograma do procedimento experimental empregado.

O processamento prosseguiu com a sinterização (seção 2.1.4) das peças (*pellets*), divididas em amostras padrão (sem adição de B₂O₃), B7 e B8 com 1%, 3% e 6% de B₂O₃, a 900°C e 1000°C durante 3 horas. Após a sinterização, foi realizado o polimento das peças através do uso de lixas de carboneto de silício para dar um melhor acabamento às peças confeccionadas. A Tabela 4.3 apresenta as nomenclaturas para as amostras produzidas, com as respectivas quantidades de adição de B₂O₃.

Tabela 4.1 - Identificação das amostras desenvolvidas.

Amostras	Percentual de substituição (x)	Adição de B₂O₃ (y % em massa)	Identificação
Ca(Nb _{0.35} Bi _{0.35})Ti _{0.3} O ₃	0.7	0	B7
Ca(Nb _{0.35} Bi _{0.35})Ti _{0.3} O ₃	0.7	1	B7B1
Ca(Nb _{0.35} Bi _{0.35})Ti _{0.3} O ₃	0.7	3	B7B3
Ca(Nb _{0.35} Bi _{0.35})Ti _{0.3} O ₃	0.7	6	B7B6
Ca(Nb _{0.40} Bi _{0.40})Ti _{0.2} O ₃	0.8	0	B8
Ca(Nb _{0.40} Bi _{0.40})Ti _{0.2} O ₃	0.8	1	B8B1
Ca(Nb _{0.40} Bi _{0.40})Ti _{0.2} O ₃	0.8	3	B8B3
Ca(Nb _{0.40} Bi _{0.40})Ti _{0.2} O ₃	0.8	6	B8B6

4.3 Caracterização Estrutural

A metodologia usada para caracterizar estruturalmente o material desenvolvido foi feita através da análise de Raios-X, Picnometria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.3.1 Raios-X

A técnica de difração de Raios-X é baseada no espalhamento de um feixe de raios-X pelos planos dos átomos ou íons que constituem a rede cristalina dos materiais. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) e a composição [Silva, 2006].

Os perfis de difração de Raios-X das amostras padrões em pó, calcinadas a 900°C/3h, foram obtidos usando um difratômetro para amostras policristalinas modelo

XPert Pro MPD – Panalytical. As amostras em pó foram fixadas sobre uma placa de silício com auxílio de uma pasta de silício. Os padrões de difração foram recolhidos à temperatura do laboratório (cerca de 21°C) usando um tubo de Raios-X de radiação Co-K α , operado a 40kV e 30 mA, com cinco segundos para cada passo do tempo de contagem ao longo do intervalo angular de 20-80 (2θ).

4.3.2 Refinamento de Rietveld

Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas (método de refinamento Rietveld) através de dados de difração de pó que se tornou um dos mais importantes métodos de refinamento de estrutura utilizados ultimamente. Esse refinamento é feito através do método de mínimos quadrados, de tal maneira que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. Quando isso acontece, diz-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, aproximando-se o máximo possível da estrutura real [MENEZES, 2007, MEDEIROS, 2007; ALMEIDA, 2007].

No método de mínimos quadrados a minimização é feita utilizando os parâmetros de confiabilidade como os fatores de confiança R_{wp} é o erro residual dos pesos (*weighted residual error*), além deles têm o parâmetro da estatística de Durbin-Watson (D_{DW}) e o fator de qualidade de ajuste S (*quality factor goodness of fit*) [MENEZES, 2007; MEDEIROS, 2007; ALMEIDA, 2007; COSTA, 2007].

O R_p avalia a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina, enquanto o R_{wp} é considerado o fator estatisticamente mais significativo entre todos, pois reflete melhor o progresso do refinamento, já que nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados [MENEZES, 2007]. O valor do D_{DW} mostra a coerência do refinamento. Valores próximos a dois (02) indicam bons resultados de refinamento [YOUNG, 1995]. O parâmetro S é extraído pela divisão do fator R_{wp} pelo R_e (R_{wp}/R_e). Por isso, a cada passo do refinamento esse fator tende a um valor próximo de 1, que é o valor ao qual tende a alcançar. O R_e é o valor esperado do refinamento adequado, e ele indica através do perfil do padrão o limite mínimo que o refinamento pode atingir, ou seja, o limite mínimo em que o R_{wp} pode atingir [MENEZES, 2007; ALMEIDA, 2007; RIETVELD, 1967]. O R_{wp} é a característica mais importante, pois do ponto de vista matemático, ele minimiza o erro residual [YOUNG, 1995].

Os difratogramas das amostras passaram por um processo de pré-identificação utilizando o programa *X'Pert HighScore Plus* e para confirmação da fase sugerida pelo programa, foi usado outro programa o *DBWSTool2.3.exe* e o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 2000].

A sequência de refinamento deve seguir a seguinte ordem: primeiro são refinados os parâmetros instrumentais tais como: o fator de escala, deslocamento da posição da amostra, parâmetros de *background*, *W* e os parâmetros de assimetria. Estes dois últimos são parâmetros que estão inclusos nas funções perfis e estão relacionados diretamente com a largura à meia-altura do pico. Em seguida, são refinados os parâmetros estruturais: os parâmetros de rede (*a*, *b* e *c*) e os parâmetros térmicos. Neste trabalho foi utilizada a função pseudo-Voigt [MENEZES, 2007; MEDEIROS, 2007; ALMEIDA, 2007].

4.3.3 Picnometria

O Picnômetro é um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o volume do fluido que contenha seja invariável. Ele possui uma abertura suficientemente larga e tampa muito bem esmerilhada perfurada na forma de um tubo fino longitudinal, como mostra a Figura 4.4.



Figura 4.4 - Picnômetro contendo amostra a ser analisada.

A densidade de um sólido pode ser determinada através da Picnometria, utilizando o método de Arquimedes (deslocamento da água). O sólido deslocará um

volume de líquido igual ao seu volume [STERRETT, 1968; RAHAMAN, 2003, CASTELLAN, 1986]. A densidade é dada pela massa dividida pelo volume:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4.1)$$

Ao utilizar o princípio de Arquimedes na Picnometria tem-se que o volume do sólido é igual ao volume da água deslocada com a adição do sólido,

$$v_s = v'_a \quad (4.2)$$

a massa da água deslocada será,

$$m'_a = m_a + (m_s - m_{p(a+s)}) \quad (4.3)$$

e finalmente teremos a equação para o cálculo da densidade da amostra,

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_a}{m_a + (m_s - m_{p(a+s)})} \quad (4.4)$$

onde:

ρ_a = densidade da água a 25°C (g/cm³);

ρ_s = densidade do sólido (g/cm³);

m_a = massa de água (g);

m_s = massa do sólido (g);

$m_{p(a+s)}$ = massa do sistema água e sólido contidos no picnômetro (g);

m'_a = massa de água deslocada (g);

v_a = volume da água (cm³);

v_s = volume do sólido (cm³);

v'_a = volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro (cm³).

A massa do sólido foi determinada utilizando uma balança analítica de precisão, bem como a massa do picnômetro vazio e do mesmo contendo água destilada e então transferiu-se o sólido para um picnômetro, parcialmente cheio com água destilada, onde foi feita uma nova pesagem.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (*Scanning Electron Microscope*, SEM) é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais de diversas amostras. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários. O MEV permite o acesso aos detalhes das partículas, dependendo do material pode atingir aumentos de até 900 000 vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes [MALISKA, 2006; MENEZES, 2007].

As micrografias da superfície das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da TESCAN, modelo Vega/XMU com ampliações entre 5,96 e 6,14 vezes e com voltagens de aceleração de 10 e 30 kV.

Para proporcionar uma boa condutividade elétrica (para escoamento de elétrons pela amostra) e térmica (para dissipar o calor produzido pela incidência de elétrons) as amostras foram cobertas com uma camada ultrafina de ouro de poucos nanômetros de espessura para facilitar a interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área estudada e, com isso, melhorar o contraste da imagem [GOLDSTEIN *et al.*, 1992].

4.4 Caracterização Elétrica e Dielétrica

4.4.1 RF a Temperatura Ambiente

O processo de caracterização dielétrica em baixa frequência foi realizado em um impedancímetro Agilent 4294A (40Hz – 110 MHz), interligado a um microcomputador PC, via cabo GPIB (*General Purpose Interface Bus*). As amostras utilizadas na medição foram conformadas como discos (capacitores de placas planas e paralelas), pesando cerca de 0,5g com diâmetros e espessuras em torno de 12mm e 2mm, e tiveram suas superfícies cobertas por tinta condutora. Após secagem a temperatura ambiente, foram fixadas conexões condutoras (fios de cobre estanhados) e posteriormente realizada uma nova secagem, também a temperatura ambiente, de um dia para o outro, aproximadamente 24 horas. A amostra final pode ser visualizada na Fig. 4.5.

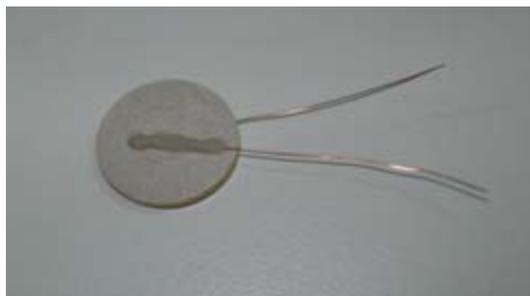


Figura 4.5 - Amostra recoberta com tinta prata e com os eletrodos para medida de 40Hz a 110MHz.

Para o estudo das propriedades dielétricas, foram medidas simultaneamente, a capacitância (considerando-se o modelo de um circuito equivalente RC paralelo) e a tangente de perda dielétrica. O valor da permissividade relativa foi calculado a partir da capacitância medida e do fator geométrico da amostra, que neste caso é a razão entre a área do eletrodo (faces do disco cerâmico) e a sua espessura. Após a sua normalização pela permissividade do vácuo, tem-se a permissividade relativa. Os efeitos de distorção do campo elétrico nas bordas das peças foram desprezados. As medidas foram realizadas na faixa de operação do equipamento no intervalo que se estende desde 40Hz a 110MHz.

4.4.2 RF com Variação de Temperatura

O processo de caracterização elétrica com variação de temperatura foi realizado em um impedancímetro Solartron SI1260 conectado a um forno para temperaturas de 30 a 440 °C, acoplado a um controlador Contemp (Controlador digital microprocessado, CTM45) e interligado a um microcomputador PC, via cabo GPIB. Para operação do impedancímetro e aquisição de dados foi utilizado o programa *Impedbeta*, da Solartron.

As amostras utilizadas na medição foram conformadas da mesma forma como descrito na seção 4.4.1, a diferença é que não foi necessário o uso de contatos metálicos, a amostra resultante pode ser vista na Figura 4.6.



Figura 4.6 - Amostra recoberta com tinta prata para medida com variação de temperatura.

As medidas foram realizadas na faixa de intervalo que se estende desde 1Hz a 1MHz. A variação de temperatura foi de 260°C a 400°C e 240°C a 380°C, para as amostras puras B7 e suas adições e para as amostras de B8 e suas adições, respectivamente.

Ao analisar as amostras com variação de temperatura foi possível a obtenção dos valores de energia de ativação, a partir da construção do gráfico de Arrhenius, sendo utilizada a seguinte equação [ATKINS; PAULA, 2008]:

$$A = A_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (4.5)$$

onde:

A_0 = fator pré-exponencial;

E_a = energia de ativação (eV);

k = constante de Boltzmann (eV/K);

T = temperatura em Kelvin (K).

Neste trabalho, os valores de energia de ativação foram obtidas tanto em função da frequência máxima do módulo imaginário (f_{\max}) quanto pela condutividade ac (σ_{ac}), sendo necessário somente a substituição do termo A por σ ou f_{\max} .

4.4.3 Espectroscopia Dielétrica em Micro-ondas

As características dielétricas na faixa de micro-ondas foram medidas utilizando o método de medição de ressonância introduzido por Hakki e Coleman (1960). Neste método é usada uma amostra de formato cilíndrico que pode ser vista na Figura 4.7.



Figura 4.7 - Amostra para medida de micro-ondas, τ_f , como antena ressoadora dielétrica e picnometria.

O esquema do sistema de medição da amostra é mostrado na Figura 4.8. Neste sistema a amostra é posicionada entre duas placas condutoras.

O modelo teórico para esta configuração assume que as duas placas paralelas são infinitamente largas. Esta configuração permite a propagação de vários modos TE, TM, EH e HE, porém o modo TE_{011} é amplamente usado na caracterização das propriedades dos materiais, já que as propriedades ressoantes deste modo permanecem inalteradas caso haja *gaps* de ar entre o dielétrico e as placas condutoras [CHEN; ONG; NEO; VARADAN; VARADAN, 2004]. O efeito dos *gaps* de ar entre o dielétrico e as placas condutoras torna-se insignificante uma vez que os campos elétricos tendem a zero com o este modo. Os campos fora do dielétrico decaem muito rapidamente e, portanto, a utilização de placas de condução de dimensões finitas ainda fornece uma boa aproximação para o modelo teórico [COURTNEY, 1970].

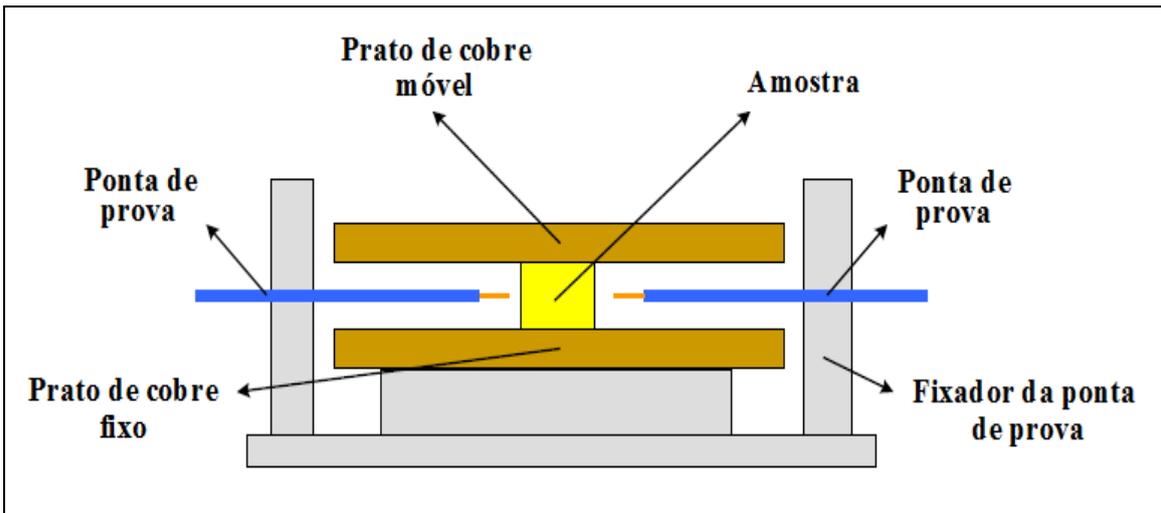


Figura 4.8 - Diagrama esquemático do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman (1960) [adaptado de SEBASTIAN, 2008].

Para todas as amostras desenvolvidas foram feitas a medida de transmissão do Analisador de Rede HP, utilizando a configuração proposta por Hakki e Coleman (1960). O cálculo da permissividade relativa foi feito através do programa COURTNEY, mas as equações necessárias para calcular a permissividade relativa são detalhadas em Kobayashi & Katoth (1985).

4.4.4 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)

O coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) está relacionado com a estabilidade das características da DRA. Deste modo, uma pequena variação de temperatura pode gerar um τ_f com grande módulo, causando uma grande variação da frequência ressonante da DRA. Esta variação acaba causando uma modificação no comportamento da antena, e conseqüentemente fazendo com que as características do projeto da antena como largura de banda de impedância (BW) e frequência de operação (f_{op}) sejam alteradas. Assim, uma antena projetada com um material caracterizado a 30°C não possui a mesma eficiência de uma projetada a 20°C [COSTA, 2007].

Um material com um τ_f grande não é útil em um circuito de micro-ondas, já que é difícil manter a sua frequência de ressonância com mudanças na temperatura de operação, portanto, o valor de τ_f deve ser próximo de zero para a estabilidade térmica do dispositivo. Os valores de τ_f das amostras dependem principalmente da composição (s)

do material e do composto indesejado, se houver, como por exemplo fases secundárias em um material cerâmico [RAJPUT, 2011].

O valor do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) é uma medida resultante da frequência de ressonância em relação à temperatura [RAJPUT, 2011].

O valor deste coeficiente pode ser calculado com o uso da Equação 4.6[SEBASTIAN, 2008]:

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \quad (4.6)$$

onde:

Δf = variação da frequência ressonante (GHz);

ΔT = variação de temperatura;

f_i = frequência inicial

Os cálculos do τ_f de amostras dielétrica podem ser feitos através do método de Courtney e / ou através do método não perturbativo da cavidade [CHEN; ONG; NEO; VARADAN; VARADAN, 2004]. Estas duas formas de medição do τ_f se mostram limitadas, pois as medidas são impossibilitadas de serem realizadas quando as amostras possuem valores de tangente de perda dielétrica na ordem de 1×10^{-2} , já que é difícil a identificação do modo TE_{011} , uma vez que a largura de banda é larga e com isso ocorre a deformação do modo TE_{011} .

A medida da amostra na Figura 4.7 foi realizada através de um novo método, onde a mesma atua como uma antena ressoadora dielétrica (DRA). O esquema do sistema de medida pode ser visto na Figura 4.10.

Para medição do τ_f são feitas cinco (05) medidas no intervalo que varia de 30 a 100°C. O arranjo da figura 4.9 consiste de placa metálica para servir de plano de terra para a DRA e uma sonda de alimentação. Como a medida da DRA é feita no espaço livre, um forno é acoplado para fazer o aquecimento da DRA, possibilitando

acompanhar o deslocamento da frequência do modo $HE_{11\delta}$ com o aumento da temperatura.

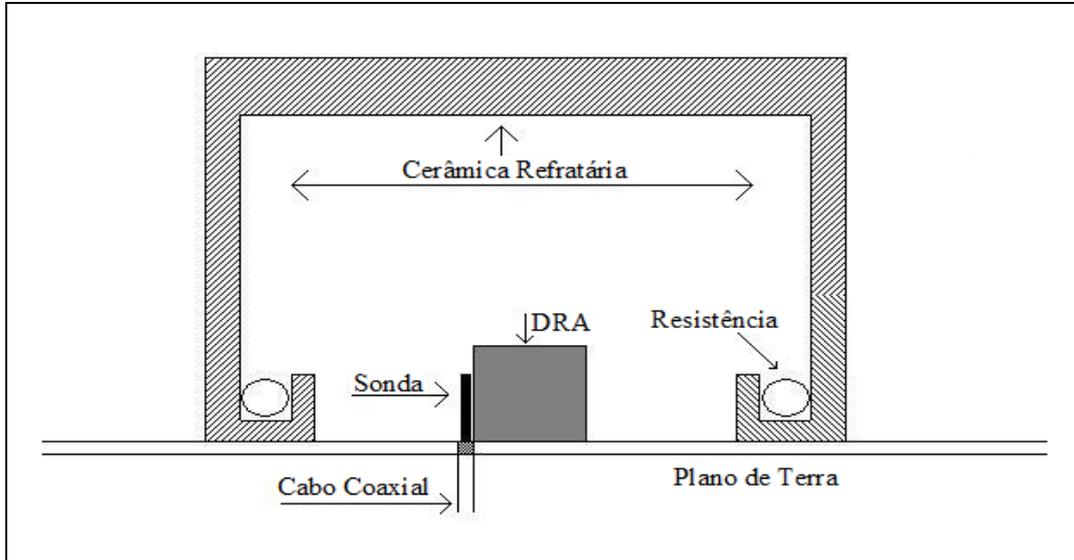


Figure 4.9 - Sistema de medição com forno acoplado.

4.5 Antena Ressonadora Dielétrica

A configuração para análise de uma antena ressonadora dielétrica pode ser vista na Figura 4.10, onde uma sonda de alimentação (sonda coaxial) é dirigida através de um plano de terra em um cilindro dielétrico. O ressonador é colocado sobre um plano de terra feito de cobre com dimensões iguais a 35,5 cm x 30 cm x 2,14 mm. Este é excitado por um cabo coaxial com comprimento (L) de 9 mm. A sonda é ligada ao plano de terra através de um conector SMA. A DRA possui raio a , altura h e permissividade relativa ϵ_r . Onde o alimentador está localizado ao longo do eixo z , no centro dos planos x e y com $\phi = 0$.

Esta configuração da DRA cilíndrica opera no modo $HE_{11\delta}$, conforme descrito na Seção 3.3.1. Os parâmetros experimentais de impedância e perda de retorno são adquiridos para cada amostra. A perda de retorno é definida como [ALMEIDA *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2010]:

$$S_{11} = \frac{z-1}{z+1} \quad (4.7)$$

onde $z = Z/R_c$, sendo Z a impedância de entrada e R_c é a impedância característica da sonda. A Equação (4.7) mostra claramente que S_{11} depende da R_c , por exemplo, ao usar um alimentador com uma $R_c = 50$, a transmissão de energia para a antena é elevada ($S_{11} \neq 0$) na frequência ressonante da DRA.

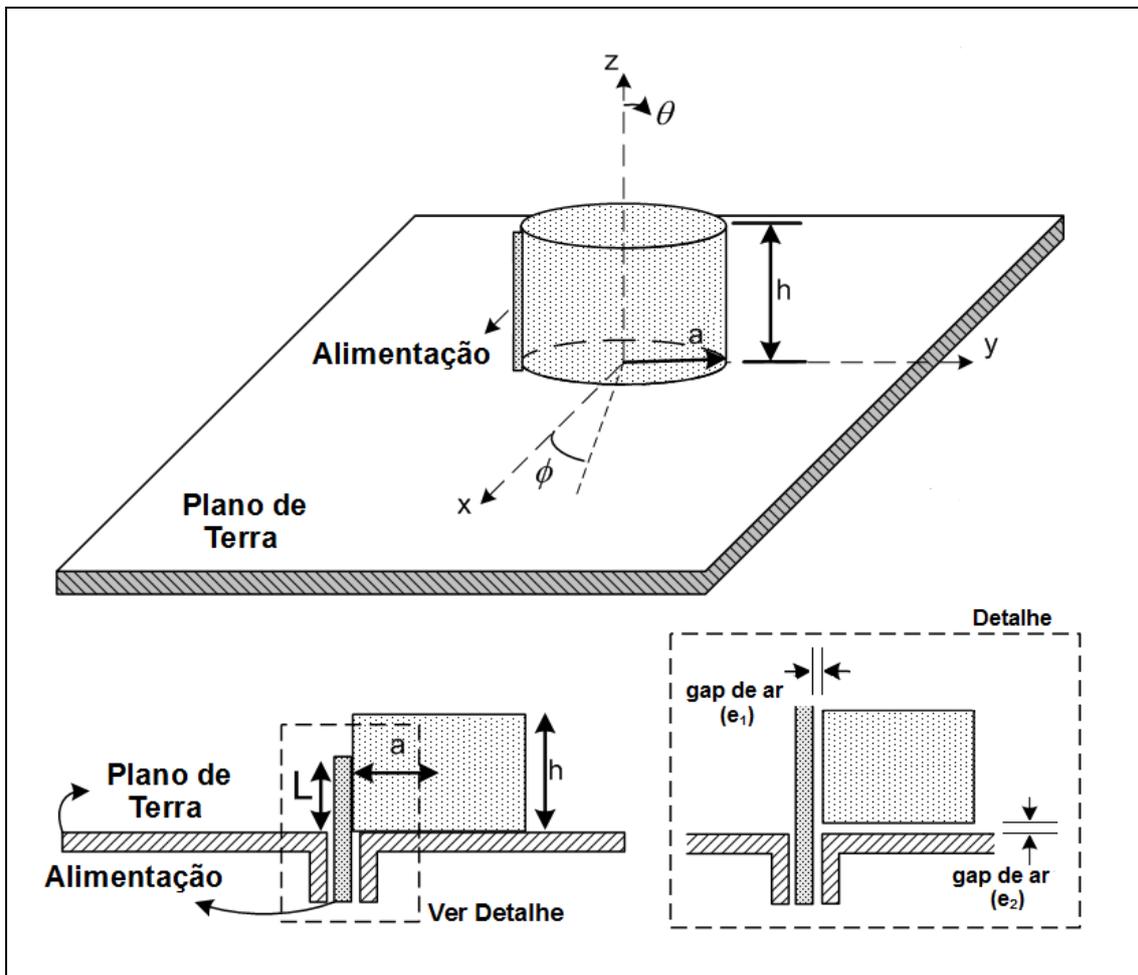


Figura 4.10 - Configuração para análise das amostras como antena ressonadora dielétrica.

Os valores de perda de retorno são importantes, pois indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressonador é devolvida para o analisador de rede. Por exemplo, quando os valores de perda de retorno estão próximos de 0 dB indicam que toda energia é devolvida a fonte. No entanto, a energia não é retornada pela DRA à medida que o valor vai diminuindo.

O valor de frequência em que a perda de retorno é mínima é denominado frequência de ressonância do ressoador na antena (f_0), que pode ser visualizada na Figura 4.11.

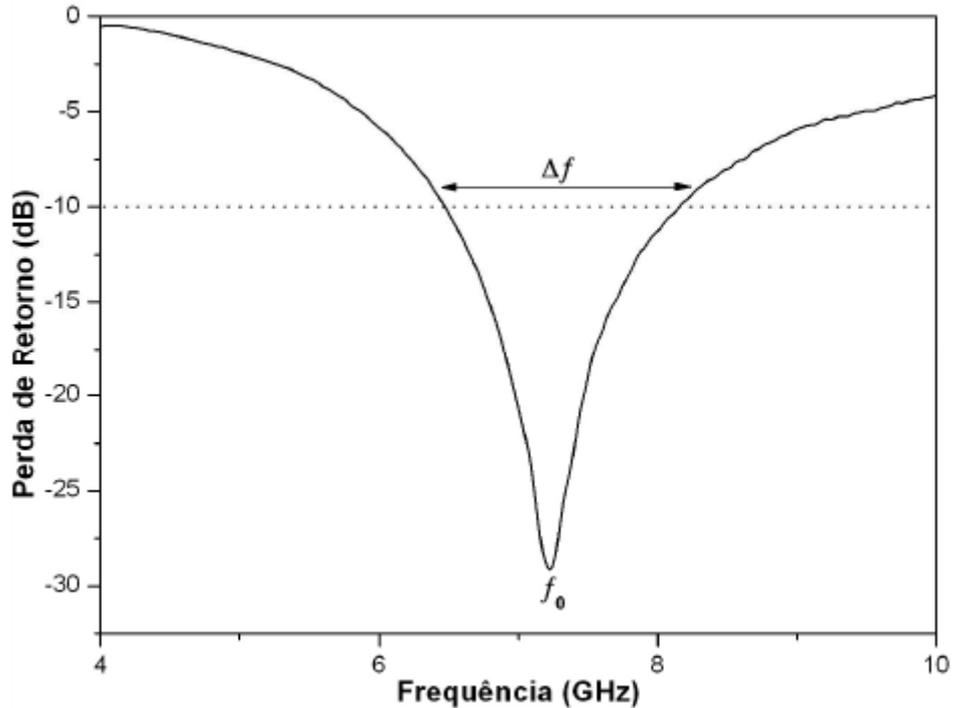


Figura 4.11 – Perda de retorno em função da frequência para uma DRA genérica.

A largura de banda (BW) de uma DRA irá depender das dimensões físicas e da permissividade do dielétrico utilizado [39]. Outra forma de se definir a BW da DRA é:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} \quad (4.8)$$

onde Δf se refere à variação de frequência medida em -10dB.

O valor mais intenso e com menor frequência indicam um melhor casamento de impedância da DRA com o excitador, deste modo, foram adquiridos diversos valores de impedância de entrada e perdas de retorno para diferentes posições em relação ao excitador.

4.6 Simulação por HFSS

O objetivo deste estudo é realizar uma validação numérica dos resultados experimentais, podendo estimar parâmetros importantes, como por exemplo, diagramas de radiação, ganho, diretividade, dentre outros [BALANIS, 2009]. Assim, foram feitas simulações com o auxílio do software HFSS (*High Frequency Structure Simulator*).

No programa HFSS é feito o cálculo dos parâmetros S de estruturas passivas e a distribuição tridimensional dos campos dentro das estruturas. Os parâmetros S são relações entre ondas que entram e saem nos portos do dispositivo a ser caracterizado. O S_{11} é o coeficiente de reflexão de entrada, também conhecido como perda de retorno. O S_{12} é o coeficiente de transmissão, O S_{21} é o coeficiente de transmissão inverso e o S_{22} é o coeficiente de reflexão da saída.

O HFSS utiliza como base os métodos de elementos finitos (FEM), que divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos), conforme ilustrado na Figura 4.12, em que cada elemento é um tetraedro formado por quatro triângulos equiláterais, sendo essa coleção de tetraedros é denominada de malha (*mesh*) do elemento finito. E através de regiões de contorno absorvente ao redor da estrutura simulada, os campos distantes da antena podem ser obtidos [COSTA, 2007].

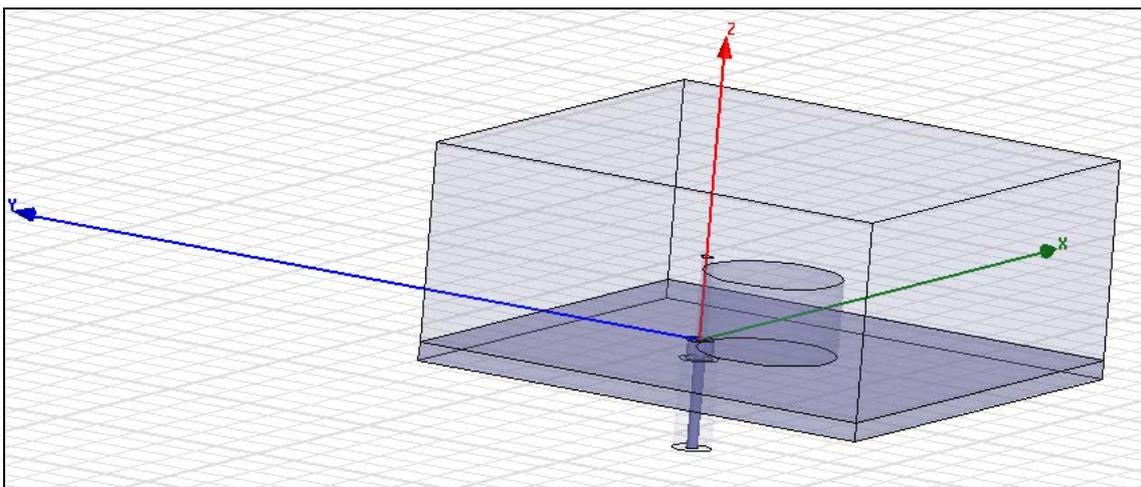


Figura 4.12 - Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra.

Em Rocha *et al.* (2006) é proposto um esquema de discretização adaptativo, em que a convergência é obtida para uma variação de frequência menor do que 1% com uma variação da resposta (perda de retorno) inferior a 0.02%. E para aumentar a precisão, são realizadas três repetições deste processo, o que leva a um valor aproximado de 2.5×10^4 graus de liberdade.

Para simulação no programa HFSS, além da medida de monopolo, são necessários os dados da permissividade relativa e da tangente de perda dielétrica que são obtidos através do método de Hakki – Coleman (Seção 4.4.2), bem como a geometria da amostra (raio e altura). Após a inserção desses dados no programa, inicia-se a variação dos valores dos *gaps* de ar, tentando achar a melhor combinação que se aproxime dos dados experimentais. Os *gaps* de ar são: vertical (\mathbf{e}_1) e horizontal (\mathbf{e}_2), que podem ser vistos na Figura 4.10 [COSTA, 2007; FECHINE, 2007].

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, em que inicialmente são descritos os resultados de caracterização estrutural, sendo que são mostrados os pré-resultados de refinamento dos picos de difração de Raios-X.

Na seção 5.1 são descritos os requisitos na preparação das amostras para utilização em cada medida realizada nesta pesquisa. Na seção 5.2 são mostrados os resultados da análise estrutural dos materiais desenvolvidos, na seção 5.3 encontram-se os resultados das medidas de radiofrequência, tanto a temperatura ambiente, quanto com variação de temperatura. Na seção 5.4 podem ser vistos os resultados para as medidas em micro-ondas, enquanto na seção 5.5 são ilustrados os resultados experimentais e simulados da aplicação dos materiais desenvolvidos como DRAs através de simulação numérica utilizando HFSS.

5.1 Amostras produzidas

Como cada análise requer um determinado tipo de amostra, foram necessários tanto a preparação de pós bem como a conformação dos mesmos para obtenção de peças (*pellets*) de alturas diferentes. Para a análise de Raios-X foi utilizado aproximadamente 200mg de amostra calcinada em forma de pó (Figuras 4.1 e 4.2). Já para a medição de características em radiofrequência, micro-ondas, τ_f e análise da antena monopolo é necessário produzir amostras com tamanhos adequados para cada aplicação. Em decorrência das características intrínsecas de cada material, como por exemplo, fases obtidas, reagentes presentes e densidade, resultaram em uma ligeira variação dos tamanhos das peças após a sinterização.

Para as amostras de micro-ondas, é necessário manter uma relação linear entre a altura e o diâmetro da amostra, segundo a seguinte expressão:

$$d = 2.h \quad (5.1)$$

Isto garante que a visualização do modo TE₀₁₁ seja favorecida uma vez que o melhor fator de qualidade para este modo está nesta relação de diâmetro e altura e através do modo TE₀₁₁ que é feita a medida de permissividade relativa e tangente de perda, empregando o método de Hakki e Coleman (1960).

5.2 Caracterização Estrutural

Nesta seção são descritos a avaliação estrutural das amostras produzidas. Na seção 5.2.1 podem ser vistos os resultados do refinamento obtidos através do método de Rietveld para as amostras padrões, enquanto que na seção 5.2.2 são mostrados os resultados de picnometria, já na seção 5.2.3 podem ser vistas as micrografias das amostras.

5.2.1 Raios-X

Os resultados obtidos com a análise por difração de Raios-X com os respectivos perfis do refinamento Rietveld são mostrados na Figura 5.1. Nesta figura são mostradas as curvas observadas (experimental) e calculadas (refinamento de Rietveld), e ainda, as curvas relativas à diferença de intensidade observada e calculada pelo refinamento, as quais estão localizadas abaixo dos picos de difração de cada amostra. No refinamento das amostras foi obedecida uma sequência, como já mencionada na seção 4.3.2 deste trabalho, esta sequência de refinamento utilizada para as amostras pode ser vista na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Sequência dos parâmetros refinados nas medidas de difração de Raios-X.

Codeword	Parâmetros
1	Deslocamento da amostra
2	Coefficientes <i>Background</i>
3	Fator de escala
4	W (função perfil)
5	Fator de assimetria
6	NA e NB
7	Parâmetros de rede (<i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i>)

Apesar das curvas calculadas estarem bem próximas das observadas, percebe-se que não existe um ajuste perfeito em alguns picos, sendo este fenômeno ocasionado pela falta de uma fase.

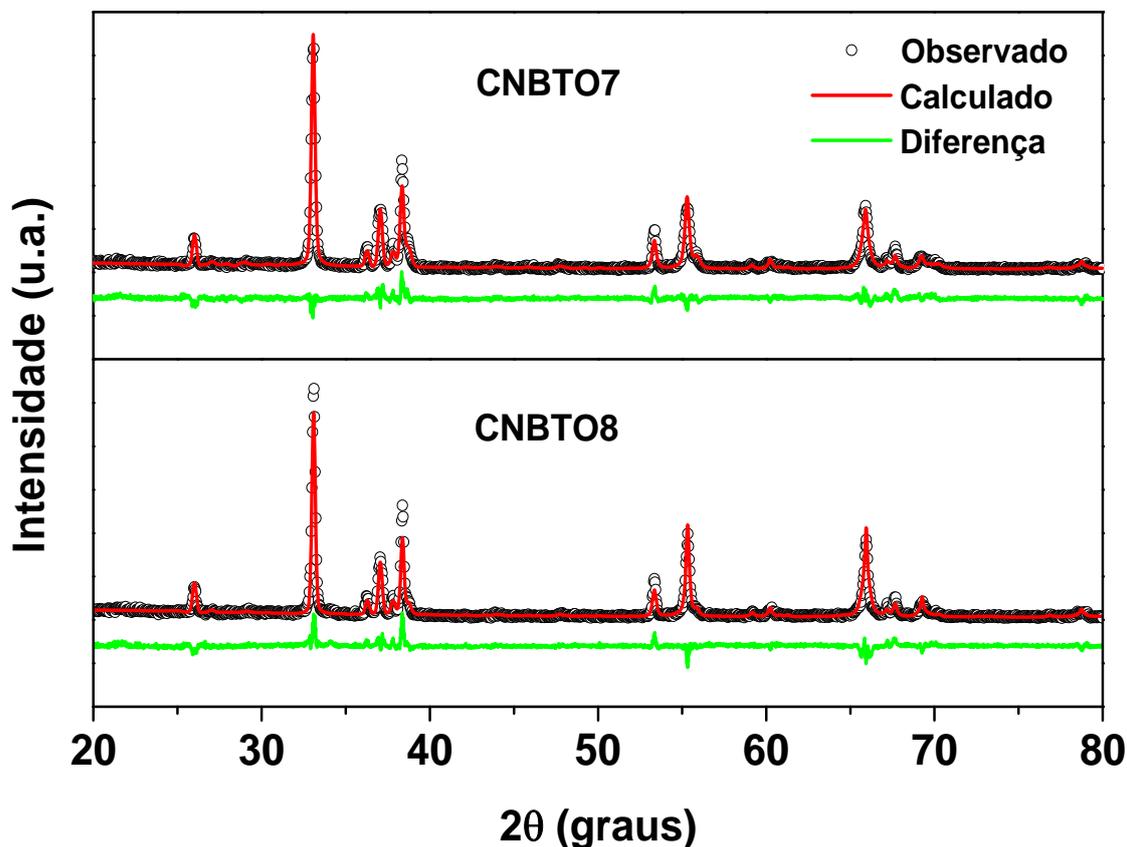


Figura 5.1 - Padrões difratométricos das amostras com o respectivo refinamento Rietveld.

Nem todos os parâmetros sugeridos foram refinados, pois se constatou a necessidade de outra fase para conclusão do refinamento, porém após várias tentativas de inserção de outra fase, esta tarefa não foi bem sucedida, pois devido as amostras desenvolvidas neste trabalho se tratarem de um material novo, o banco de dados da Capes não dispõe de arquivos da maioria das fases propostas pelo programa *X'Pert HighScore Plus*. Assim, optou-se por utilizar o refinamento até então realizado para demonstração das fases e dos resíduos dos óxidos precursores já identificados. Os resultados numéricos do refinamento podem ser vistos da Tabela 5.2 a 5.4.

Ao analisar a Tabela 5.2, nota-se que os resultados do refinamento para os parâmetros R_{wp} e S são satisfatórios, mas analisando o R_{wp} em relação R_e , e principalmente o D_{DW} , que deve ficar próximo a dois (02), verifica-se que ainda é preciso um melhoramento do refinamento.

Na tabela 5.3, nota-se que ainda existe a presença de dois reagentes precursores, que estão em maior quantidade do que as outras duas fases identificadas. A Tabela 5.4 apresenta a variação dos parâmetros de rede das amostras refinadas, onde se observa que a maioria dos parâmetros de rede diminui ligeiramente com a taxa de substituição do Ti pelo Nb e Bi, idicando uma contração da rede cristalina.

Tabela 5.2 – Dados numéricos do refinamento pelo método de Rietveld.

Amostra	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_e (%)	S	D_{DW}
B7	14,53	18,46	13,41	1,37	0,22
B8	14,28	18,06	13,98	1,29	0,28

Tabela 5.3 – Percentagem em massa dos reagentes precursores e fases presentes.

Amostra	Bi_2O_3 (%)	Nb_2O_5 (%)	$CaNbO_3$ (%)	$CaTiO_3$ (%)
B7	20,71	37,13	26,38	15,78
B8	30,18	22,35	37,22	10,26

Tabela 5.4 – Variação dos parâmetros de rede *a*, *b* e *c* das amostras B7 e B8.

		B7	B8
Bi₂O₃	<i>a</i>	5,4610	5,4588
	<i>b</i>	5,4610	5,4588
	<i>c</i>	5,4610	5,4588
Nb₂O₅	<i>a</i>	4,2182	4,1830
	<i>b</i>	4,0612	3,7263
	<i>c</i>	13,1065	13,2771
CaNbO₃	<i>a</i>	5,7630	5,7619
	<i>b</i>	7,9822	7,9834
	<i>c</i>	5,5360	5,5370
CaTiO₃	<i>a</i>	5,4410	5,4410
	<i>b</i>	7,6420	7,6420
	<i>c</i>	5,3810	5,3810

5.2.2 Picnometria

Os valores das densidades aparentes obtidos através da picnometria para todas as amostras produzidas são mostrados nas Tabelas 5.5 e 5.6.. Ao analisar a Tabela 5.5, nota-se que o maior valor encontrado (5,39 g/cm³) foi para amostra com adição de 1% de B₂O₃ sinterizada tanto a 900°C/3h quanto a 1000°C/3h, já o menor valor (4,94 g/cm³) foi para a amostra B7 sinterizada a 900°C/3h. Com o aumento da temperatura de sinterização a densidade da amostra B7 aumenta, enquanto que nas amostras com adição de B₂O₃ diminuem, sendo que a com 1% de adição mantém o mesmo valor.

Tabela 5.5 - Densidade Aparente para as amostras sinterizadas de B7 com e sem adição de B₂O₃.

Amostra	Sinterização	Densidade Aparente (g/cm³)
B7	900°C/3h	4,94
B7B1	900°C/3h	5,39
B7B3	900°C/3h	5,21
B7B6	900°C/3h	5,25
B7	1000°C/3h	5,38
B7B1	1000°C/3h	5,39
B7B3	1000°C/3h	5,04
B7B6	1000°C/3h	5,23

Ao analisar a Tabela 5.6, nota-se que o maior valor encontrado (5,58 g/cm³) foi para a amostra B8 sinterizada a 1000°C/3h, já o menor valor (5,01 g/cm³) foi para a amostra com adição de 6% de B₂O₃ sinterizada a 900°C/3h. Com o aumento da temperatura de sinterização tanto a densidade da amostra padrão B8 quanto as com adição B₂O₃ aumentam.

Tabela 5.6 - Densidade Aparente para as amostras sinterizadas de B8 com e sem adição de B₂O₃.

Amostra	Sinterização	Densidade Aparente (g/cm³)
B8	900°C/3h	5,32
B8B1	900°C/3h	5,37
B8B3	900°C/3h	5,24
B8B6	900°C/3h	5,01
B8	1000°C/3h	5,58
B8B1	1000°C/3h	5,48
B8B3	1000°C/3h	5,38
B8B6	1000°C/3h	5,17

Para melhor visualização e comparação dos valores encontrados, as densidades aparentes das cerâmicas com diferentes temperaturas de sinterização como uma função da quantidade de B_2O_3 adicionado podem ser vistas nas Figuras 5.2 e 5.3.

Nota-se que na Figura 5.2, as amostras não tendem a seguir um comportamento linear com o aumento da adição de B_2O_3 , enquanto na Figura 5.3 as amostras seguem um comportamento linear aproximadamente decrescente.

O crescimento da densidade nas amostras de B7 e B8 com o aumento da temperatura de sinterização eram esperados, já que uma maior temperatura promove um maior crescimento dos grãos, melhorando a densificação do material.

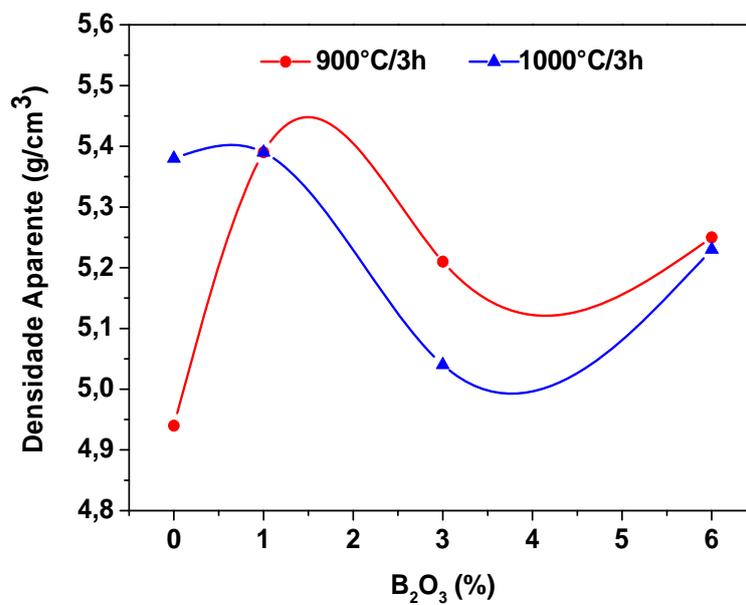


Figura 5.2 - Variação da densidade aparente do B7 em função da adição de B_2O_3 .

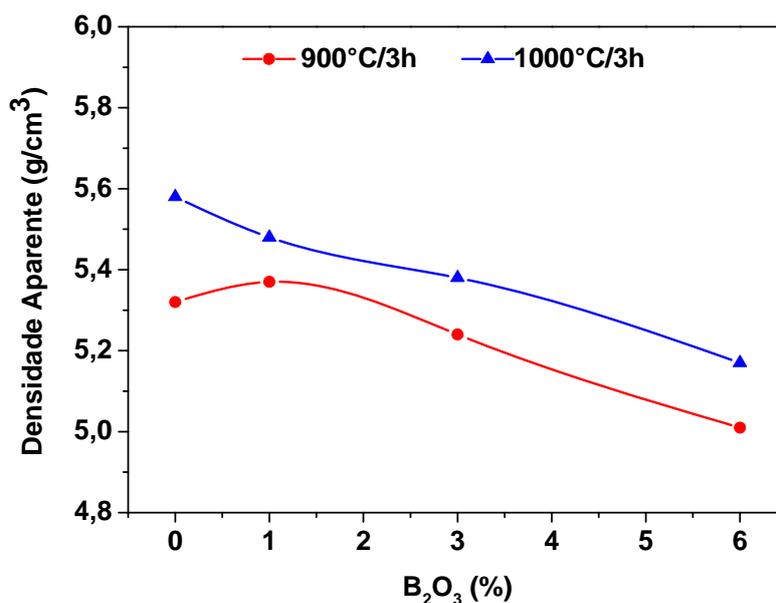


Figura 5.3 - Variação da densidade aparente do B8 em função da adição de B₂O₃.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das superfícies das amostras podem ser vistas nas Figuras 5.4 a 5.7. Através de inspeção visual é possível verificar a presença de aglomerados esféricos na amostra de B7 sinterizada na menor temperatura, que praticamente desaparece com o aumento da temperatura de sinterização.

Visualmente, na Figura 5.4, com a adição de B₂O₃ ocorre uma diminuição dos espaços vazios ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes das amostras, mostrando um melhor empacotamento dos grãos, diminuindo a porosidade e consequentemente melhorando as propriedades dielétricas do material. Ainda é possível notar que a adição de B₂O₃ não segue um comportamento linear crescente em relação à diminuição de poros, como pode ser visto na Figura 5.4 (c) para a amostra com 3% de B₂O₃. Em uma análise superficial, as micrografias seguem exatamente a ordem encontrada nos resultados obtidos na medida de densidade aparente (Tabela 5.3 na seção 5.2.2), e nos resultados que serão apresentados na Tabela 5.13 da seção 5.4 para as permissividades relativas.

Na Figura 5.5, as amostras apresentaram um comportamento morfológico totalmente diferente das sinterizadas na menor temperatura, como a temperatura foi maior a amostra padrão compactou mais visivelmente os grãos, mas as amostras com

adição de B_2O_3 tiveram um comportamento muito diferente. É perceptível que a melhor compactação foi apresentada pela amostra com 3% de B_2O_3 , sendo agora a amostra com 6% de adição quem mostrou uma piora significativa na compactação dos grãos. Mas se compararmos estas micrografias com os resultados obtidos na medida de densidade aparente, por exemplo, a amostra com 6% foi a que apresentou menor densidade, porém nas medidas de constante dielétrica é exatamente esta amostra quem apresenta o maior valor (Tabela 5.13 na seção 5.4).

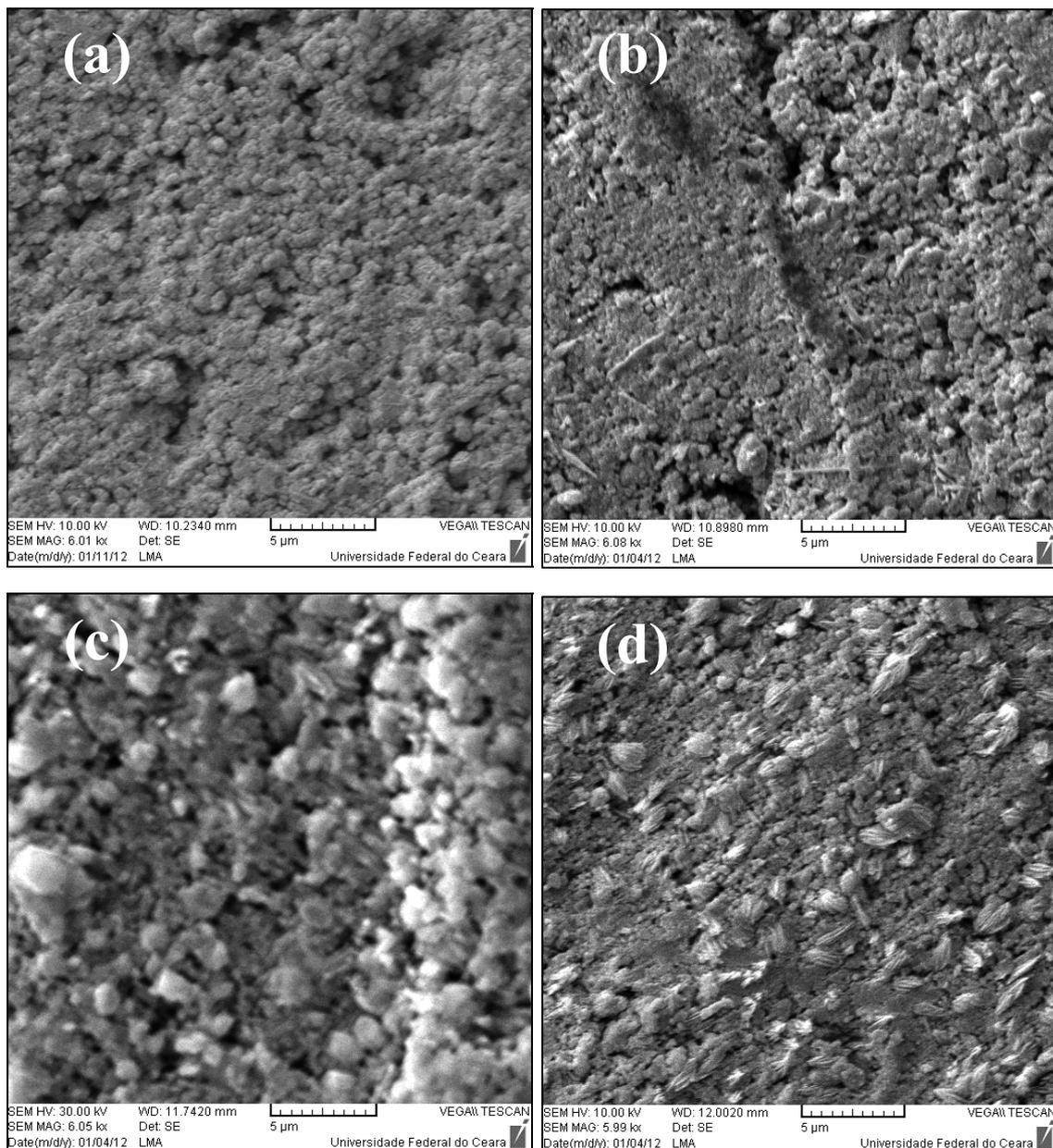


Figura 5.4 - Micrografias das amostras de B7 sinterizadas a 900°C durante 3h: (a) B7 puro, (b) B7B1, (c) B7B3 (d) B7B6.

Na Figura 5.6, as amostras praticamente não foram afetadas com o aumento da adição de B_2O_3 , sendo os poros ainda bastante visíveis. Aparentemente a amostra que parece ser mais compacta é a com 3% de adição. Como houve pouca modificação na morfologia das amostras com adição de B_2O_3 fica difícil um questionamento visual em relação à densidade e outros parâmetros. Assim, ao término do refinamento será mais provável uma discussão, pois através deste resultado poderá ser calculada a porcentagem de densificação do material, e com isso, uma comparação mais ampla será realizada entre estas micrografias e a porcentagem de densificação das amostras.

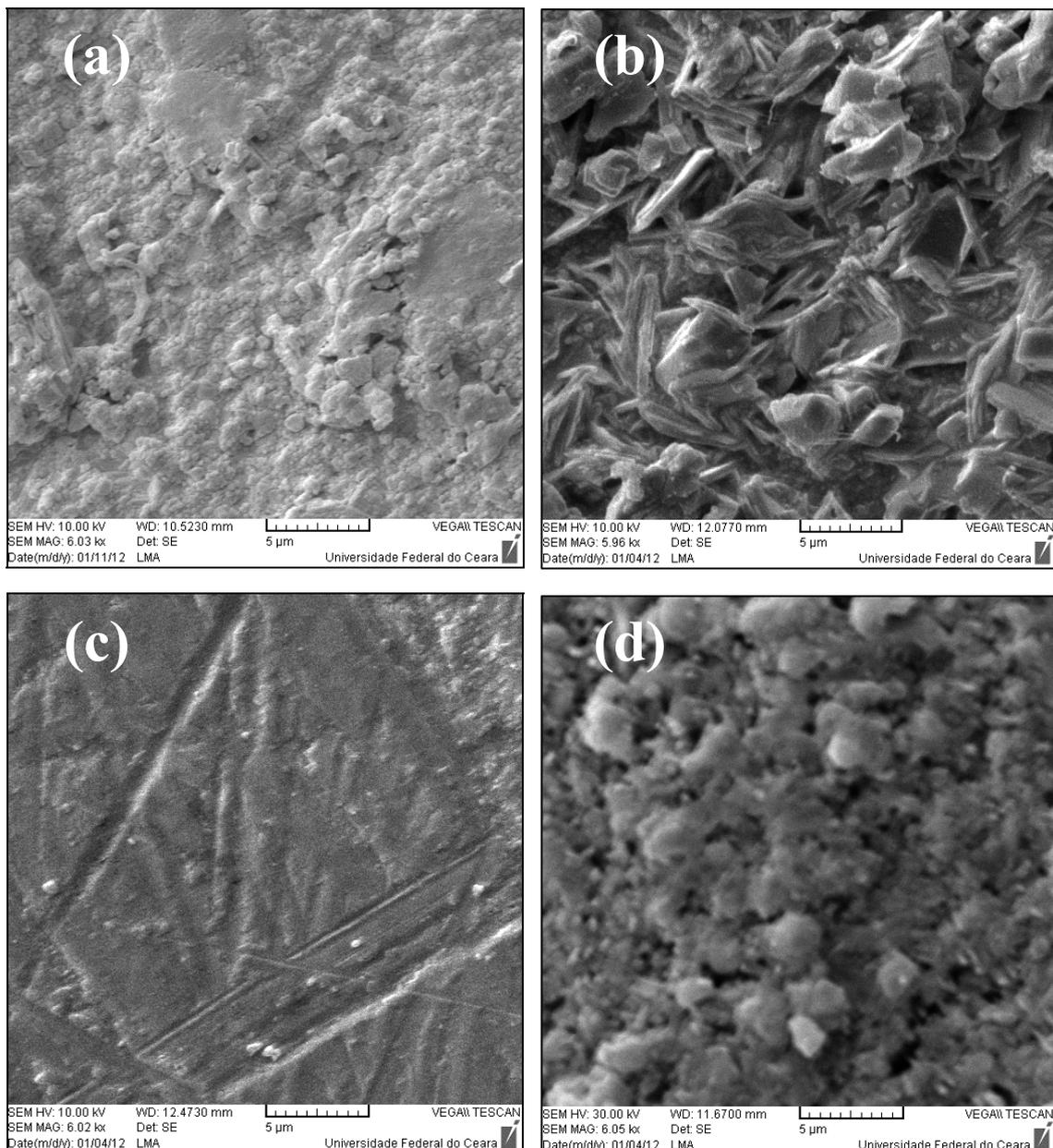


Figura 5.5 - Micrografias das amostras de B7 sinterizadas a 1000°C durante 3h: (a) B7 puro, (b) B7B1, (c) B7B3 e (d) B7B6.

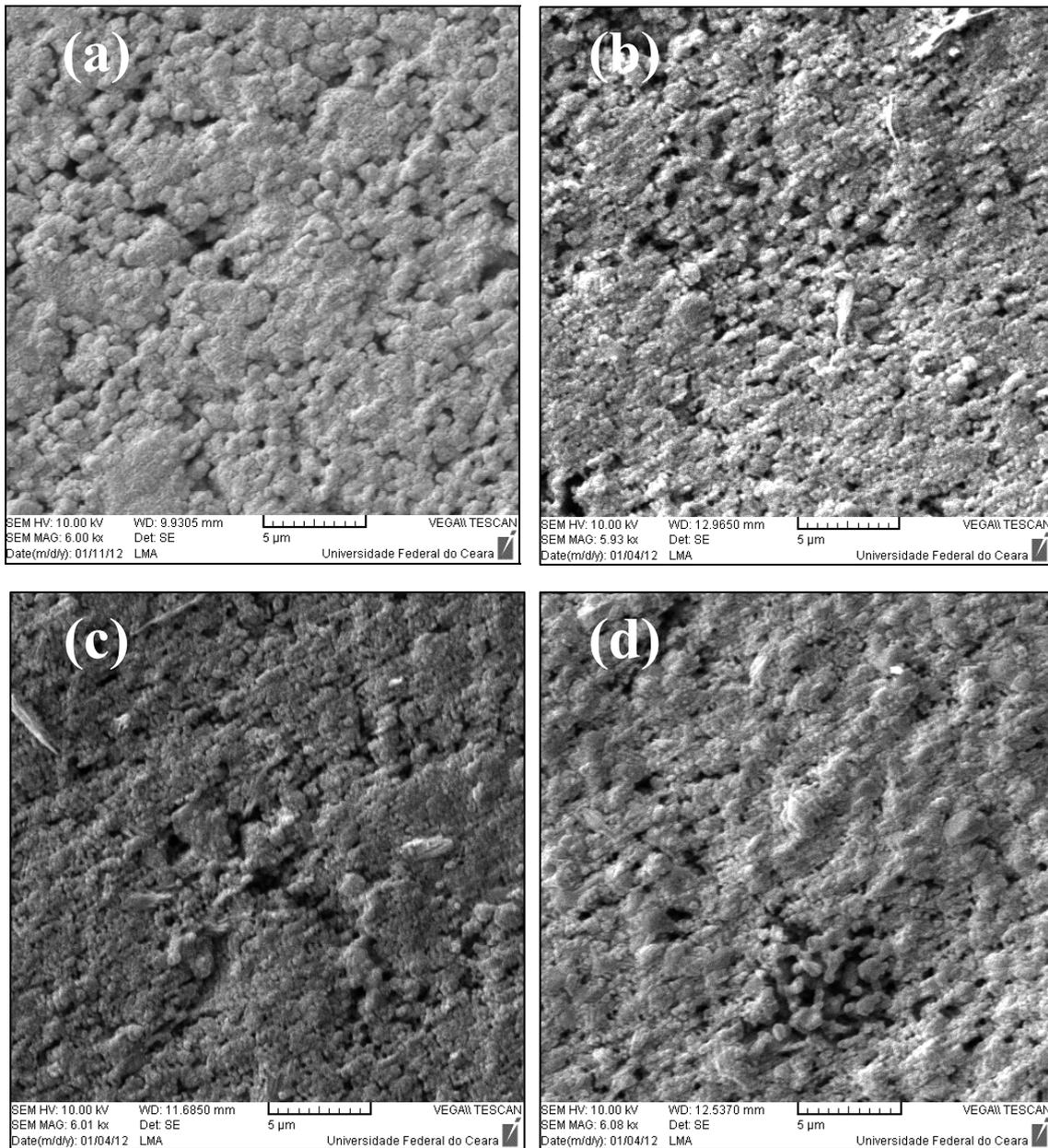


Figura 5.6 - Micrografias das amostras de B8 sinterizadas a 900°C durante 3h: (a) B8 puro, (b) B8B1, (c) B8B3 e (d) B8B6.

Na Figura 5.7, as amostras foram bastante afetadas com o aumento da adição de B_2O_3 , havendo uma grande diminuição da quantidade de poros. Aparentemente as amostras B8B1 e B8B3 parecem ser as mais compactas, como a temperatura foi maior a amostra padrão compactou um pouco mais os grãos. No caso destas micrografias, se compararmos as medidas de permissividade relativa, visualmente eles seguem o mesmo comportamento, sendo B8B1 em primeiro, B8B3 em segundo e B8B6 em terceiro nos valores de permissividade relativa (ver Tabela 5.14 na seção 5.4).

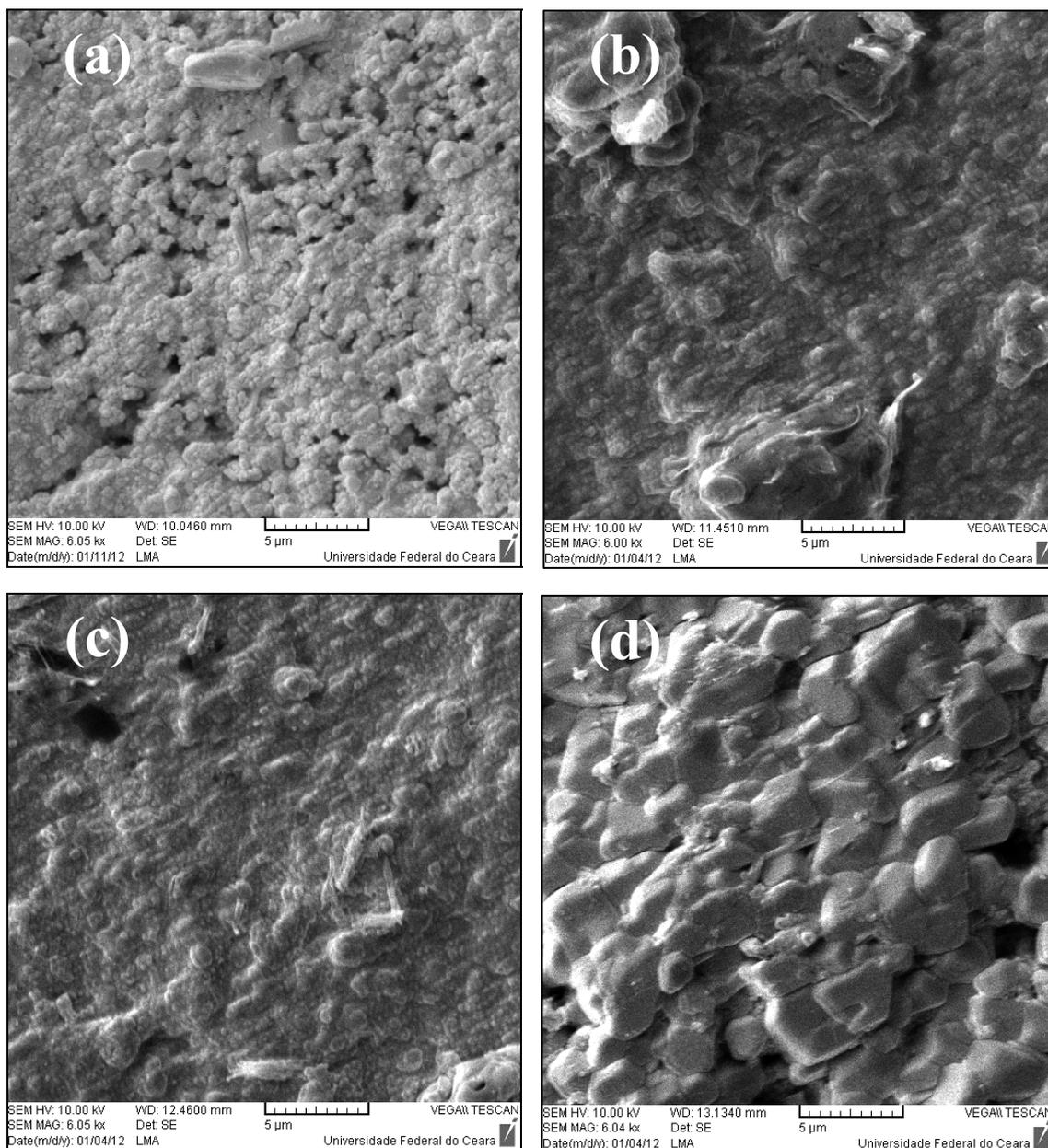


Figura 5.7 - Micrografias das amostras de B8 sinterizadas a 1000°C durante 3h: (a) B8 puro, (b) B8B1, (c) B8B3 e (d) B8B6.

5.3 Radiofrequência (RF)

A análise em radiofrequência foi efetuada primeiramente a temperatura ambiente na faixa de 100Hz a 100MHz, e posteriormente com variação de temperatura na faixa de 1Hz a 1MHz. As medidas em ambos os processos foram realizadas para todas as amostras. Nas medidas realizadas na temperatura ambiente, por se tratarem de poucas curvas, foram feitos os gráficos de todas as amostras. No entanto, nas medidas

com variação de temperatura optou-se por fazer somente os gráficos correspondentes às curvas das amostras padrões (B7 e B8), com suas respectivas temperaturas de sinterização.

5.3.1 RF a Temperatura Ambiente

As Figuras 5.8 a 5.11 exibem a permissividade relativa (ϵ_r) e a tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) de todas as mostras produzidas. É observado que o comportamento das curvas de ϵ_r e $\text{tg}\delta$ com o aumento da frequência, tanto para as amostras padrões (B7 e B8) quanto com adição de B_2O_3 , é o mesmo.

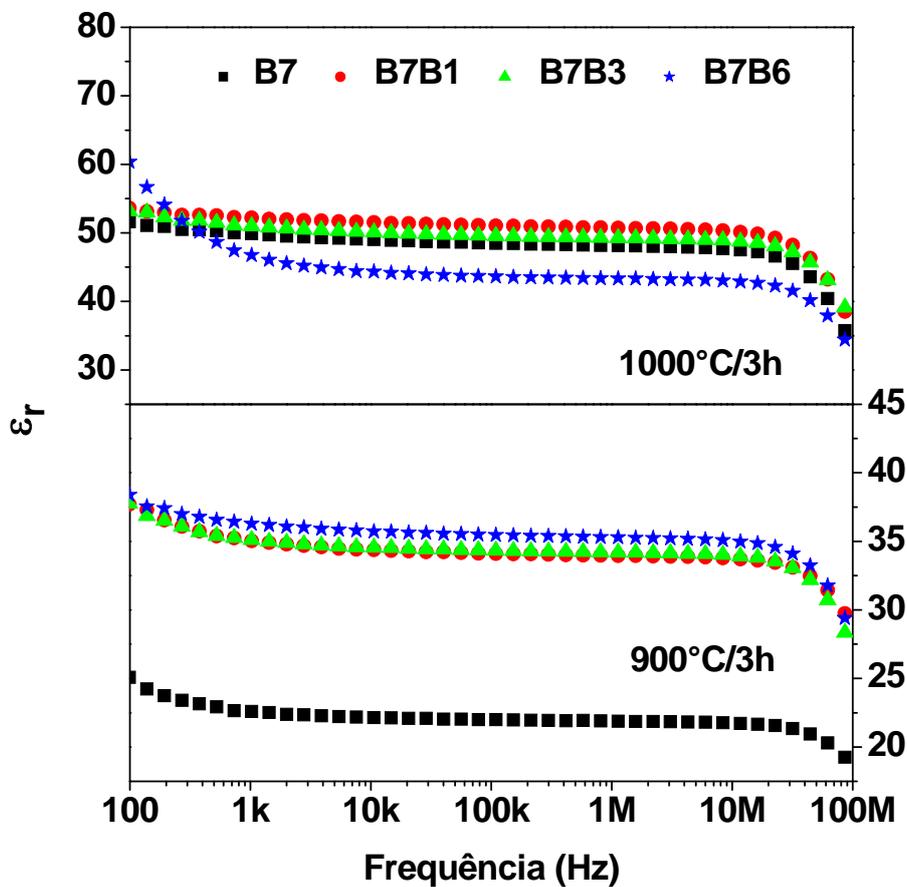


Figura 5.8 - Permissividade relativa (ϵ_r) em função da frequência a temperatura ambiente das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3 .

Como pode ser visto nas Figuras 5.8 e 5.10, os valores de ϵ_r não variam linearmente com a adição de B_2O_3 , tendo como exceção, apenas as amostras de B7 sinterizadas a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$ (Figura 5.10).

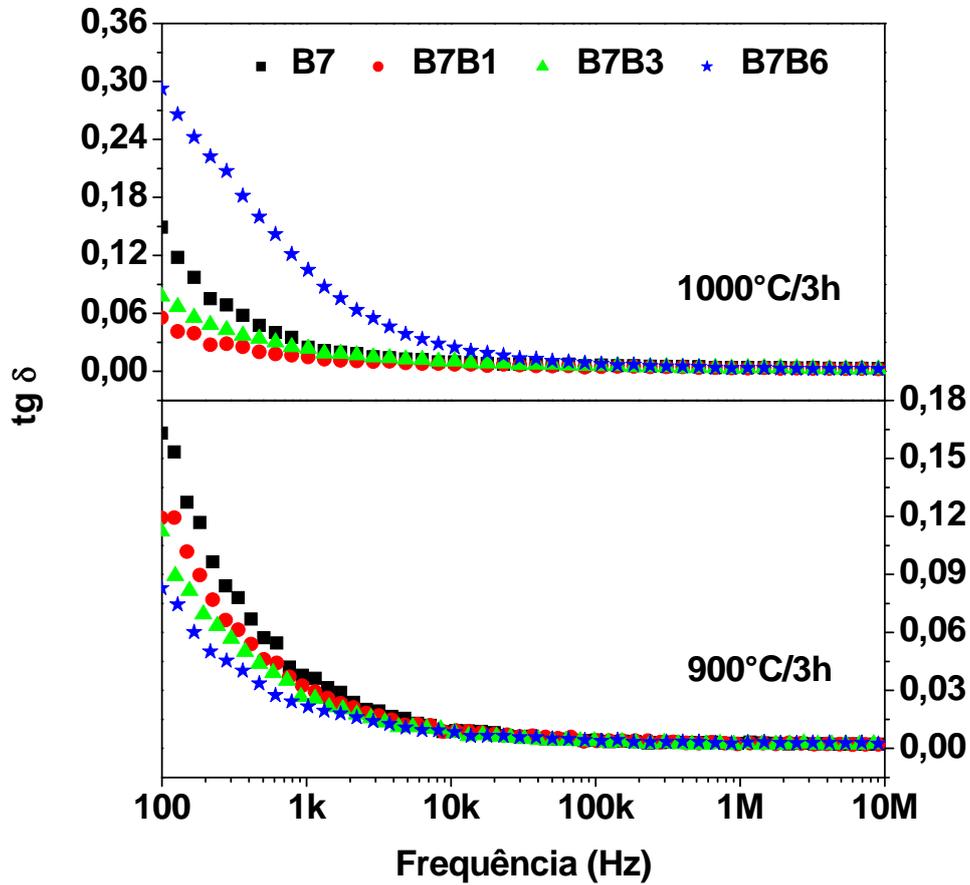


Figura 5.9 - Tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) em função da frequência a temperatura ambiente das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3 .

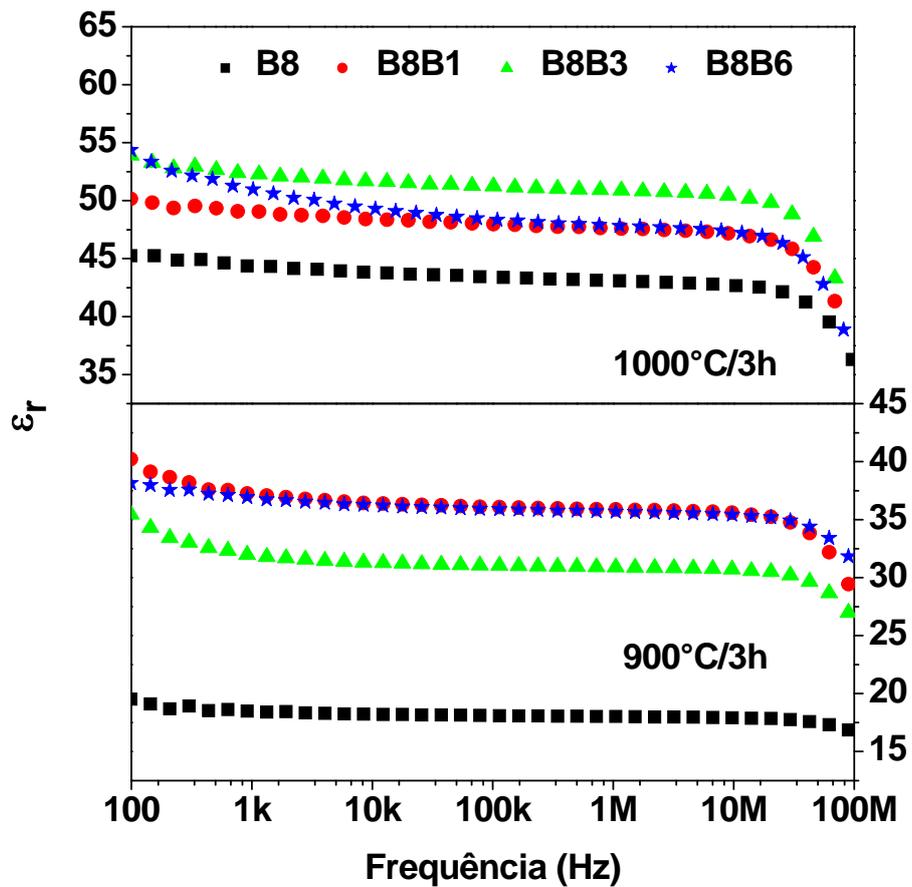


Figura 5.10 - Permissividade relativa (ϵ_r) em função da frequência a temperatura ambiente das amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3 .

Com a adição de B_2O_3 os valores de $tg\delta$, mostrados nas Figuras 5.9 e 5.11, são praticamente constantes acima de 10KHz, exceção apenas para as amostras de B8 sinterizadas a 1000°C/3h. As Tabelas 5.5 e 5.6 mostram mais detalhadamente o avanço dos valores de ϵ_r e $tg\delta$ em relação à temperatura de sinterização em função da frequência.

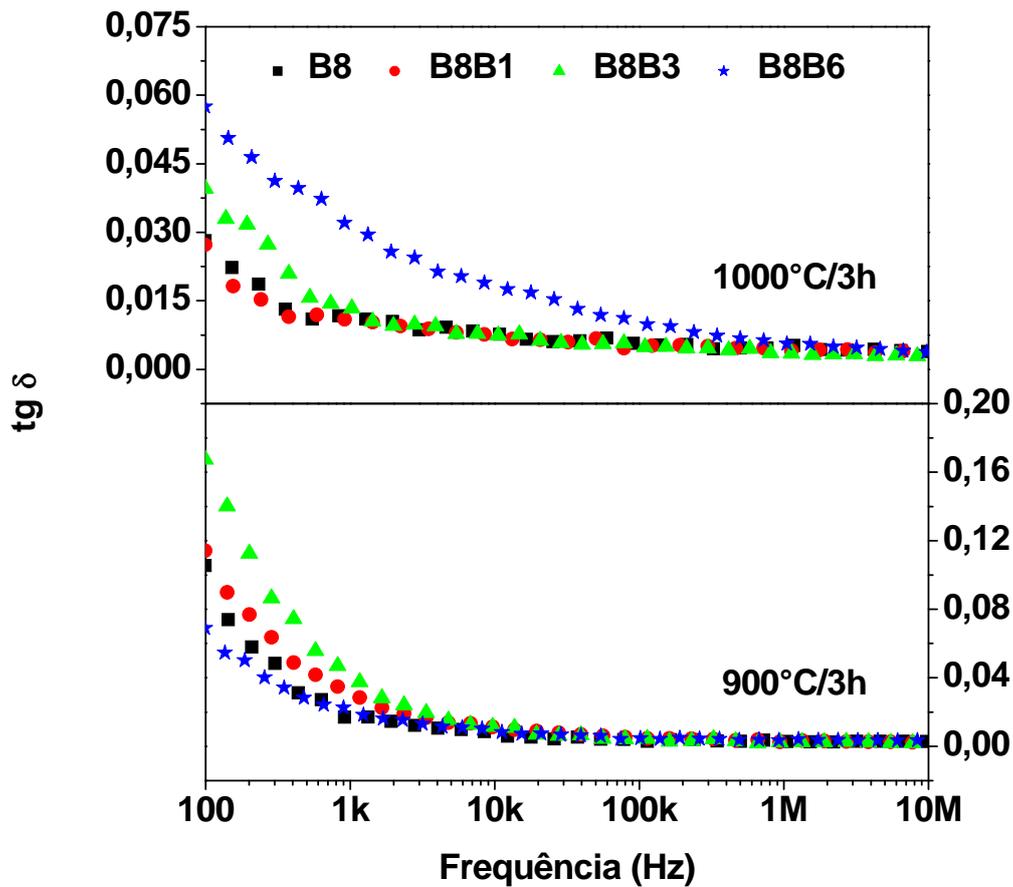


Figura 5.11 - Tangente de perda dielétrica ($tg\delta$) em função da frequência a temperatura ambiente das amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3 .

Na Tabela 5.7, nota-se que tanto as ϵ_r das amostras padrões (B7) quanto as amostras com adição de B_2O_3 , aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, e diminuem com o aumento da frequência. Somente as amostras sinterizadas a $900^\circ C/3h$ apresentaram um comportamento de aumento da ϵ_r com o aumento da dição de B_2O_3 e da frequência. Em relação à $tg\delta$, os valores tendem a melhor com o aumento da frequência, com exceção da amostra B7B3 sinterizada a $900^\circ C/3h$, onde ocorre uma piora a 100KHz e depois uma melhora a 1MHz. Ao analisar a $tg\delta$ em função da adição de B_2O_3 , verifica-se uma melhora no intervalo de 1KHz a 10KHz, porém uma piora de 100KHz a 1MHz.

Tabela 5.7 - Permissividade relativa (ϵ_r) e tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) em RF das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3 .

Amostra	Sinterização	1 kHz		10 kHz		100 kHz		1 MHz	
		ϵ_r	$\text{tg } \delta$						
B7	900°C/3h	22,64	$4,11 \times 10^{-2}$	22,15	$1,03 \times 10^{-2}$	21,99	$4,23 \times 10^{-3}$	21,88	$2,13 \times 10^{-3}$
B7B1	900°C/3h	35,12	$3,25 \times 10^{-2}$	34,37	$9,26 \times 10^{-3}$	34,13	$3,92 \times 10^{-3}$	33,96	$2,29 \times 10^{-3}$
B7B3	900°C/3h	35,09	$2,79 \times 10^{-2}$	34,55	$7,85 \times 10^{-3}$	34,34	$4,21 \times 10^{-2}$	34,21	$2,36 \times 10^{-3}$
B7B6	900°C/3h	36,36	$2,31 \times 10^{-2}$	35,76	$7,38 \times 10^{-3}$	35,46	$4,22 \times 10^{-2}$	35,30	$2,84 \times 10^{-3}$
B7	1000°C/3h	49,85	$2,56 \times 10^{-2}$	49,02	$1,06 \times 10^{-2}$	48,49	$5,73 \times 10^{-3}$	48,14	$3,91 \times 10^{-3}$
B7B1	1000°C/3h	52,22	$1,30 \times 10^{-2}$	51,54	$7,98 \times 10^{-3}$	51,04	$5,09 \times 10^{-3}$	50,75	$3,12 \times 10^{-3}$
B7B3	1000°C/3h	51,05	$2,13 \times 10^{-2}$	50,09	$9,23 \times 10^{-3}$	49,60	$5,65 \times 10^{-3}$	49,27	$3,12 \times 10^{-3}$
B7B6	1000°C/3h	46,74	$1,04 \times 10^{-1}$	44,35	$2,46 \times 10^{-2}$	43,66	$8,02 \times 10^{-3}$	43,34	$3,51 \times 10^{-3}$

Na Tabela 5.8, novamente, tanto as ϵ_r das amostras padrões (B8) quanto as amostras com adição de B_2O_3 , aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, e diminuem com o aumento da frequência. Em relação à $\text{tg}\delta$, os valores tendem ainda a melhor com o aumento da frequência, mas analisando em função da adição de B_2O_3 , não é verificada uma relação linear em nenhuma das amostras.

Por fim, percebe-se que a diferença nos valores de ϵ_r em função do aumento da frequência para todas as amostras analisadas, é praticamente próxima. Na Tabela 5.7, o maior valor encontrado de ϵ_r (52,22) foi a 1KHz para a amostra B7B1 sinterizada a 1000°C/3h, e o menor valor (22,64) foi também a 1KHz para amostra padrão (B7) sinterizada a 900°C/3h.

Tabela 5.8 - Permissividade relativa (ϵ_r) e tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) em RF das amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3 .

Amostra	Sinterização	1 kHz		10 kHz		100 kHz		1 MHz	
		ϵ_r	$\text{tg } \delta$						
B8	900°C/3h	18,50	$2,25 \times 10^{-2}$	18,22	$7,24 \times 10^{-3}$	18,10	$3,84 \times 10^{-3}$	18,02	$2,25 \times 10^{-3}$
B8B1	900°C/3h	37,18	$3,16 \times 10^{-2}$	36,43	$1,11 \times 10^{-2}$	36,10	$5,26 \times 10^{-3}$	35,87	$3,18 \times 10^{-3}$
B8B3	900°C/3h	31,94	$4,09 \times 10^{-2}$	31,29	$1,03 \times 10^{-2}$	31,03	$4,45 \times 10^{-3}$	30,87	$2,33 \times 10^{-3}$
B8B6	900°C/3h	36,87	$2,20 \times 10^{-2}$	36,25	$9,57 \times 10^{-3}$	35,93	$4,75 \times 10^{-3}$	35,70	$3,44 \times 10^{-3}$
B8	1000°C/3h	44,40	$1,13 \times 10^{-2}$	43,81	$5,51 \times 10^{-3}$	43,42	$5,80 \times 10^{-3}$	43,10	$4,26 \times 10^{-3}$
B8B1	1000°C/3h	48,99	$9,38 \times 10^{-3}$	48,43	$6,86 \times 10^{-3}$	47,97	$6,18 \times 10^{-3}$	47,61	$3,92 \times 10^{-3}$
B8B3	1000°C/3h	52,27	$1,15 \times 10^{-2}$	51,63	$7,20 \times 10^{-3}$	51,23	$4,58 \times 10^{-3}$	50,91	$3,87 \times 10^{-3}$
B8B6	1000°C/3h	51,03	$3,05 \times 10^{-2}$	49,36	$1,79 \times 10^{-2}$	48,40	$9,72 \times 10^{-3}$	47,84	$5,52 \times 10^{-3}$

Enquanto isso, na Tabela 5.8, o maior valor encontrado de ϵ_r (52,27) foi a 1KHz para a amostra B8B3 sinterizada a 1000°C/3h, e outra vez, o menor valor (18,02) foi a 1MHz para amostra padrão (B8) sinterizada a 900°C/3h. Os menores valores de $\text{tg}\delta$ foram, $2,13 \times 10^{-3}$ e $2,25 \times 10^{-3}$, para as amostras B7 e B8 sinterizadas a 900°C/3h, respectivamente, na frequência de 1MHz.

5.3.2 RF com Variação de Temperatura

Nesta seção são mostrados os gráficos de RF com a variação de temperatura para as amostras padrões com suas respectivas sinterizações, sendo apresentado em tabelas, em forma de valores, o comportamento das amostras com a adição de B_2O_3 .

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam a variação da condutividade AC (σ_{ac}) em função da frequência, já as Figuras 5.14 e 5.15 mostram a variação da impedância real (Z_{Re}) em função da frequência.

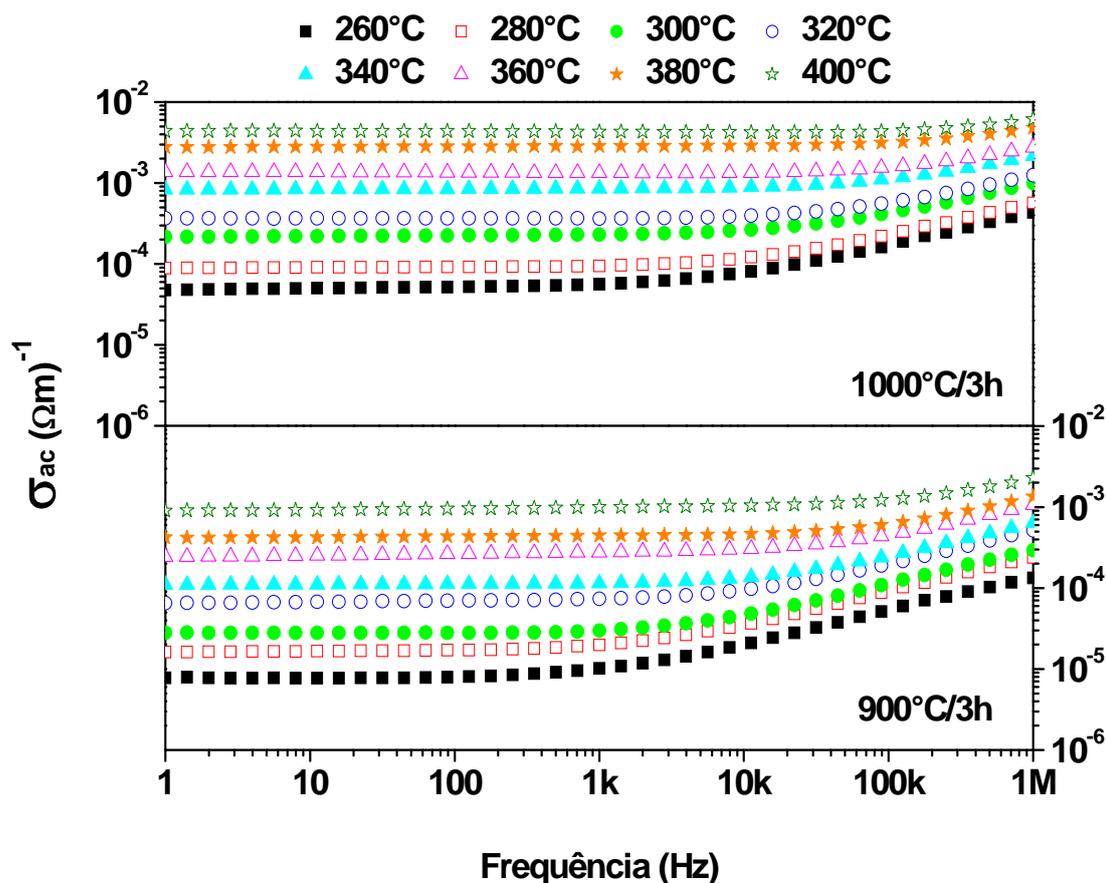


Figura 5.12 - Variação da condutividade AC (σ_{ac}) em função da frequência para as amostras de B7.

Analisando as Figuras 5.12 e 5.13, percebe-se um aumento da σ_{ac} com o aumento da temperatura. Além disso, a baixas frequências a σ_{ac} é independente da frequência, tornando-se mais sensível a altas frequências, como pode ser visto através das dispersões. A dispersão da condutividade é conhecida como salto da frequência, sendo este fenômeno geralmente analisado usando a lei da Jonscher [ROUT, 2010; COSTA, 2010].

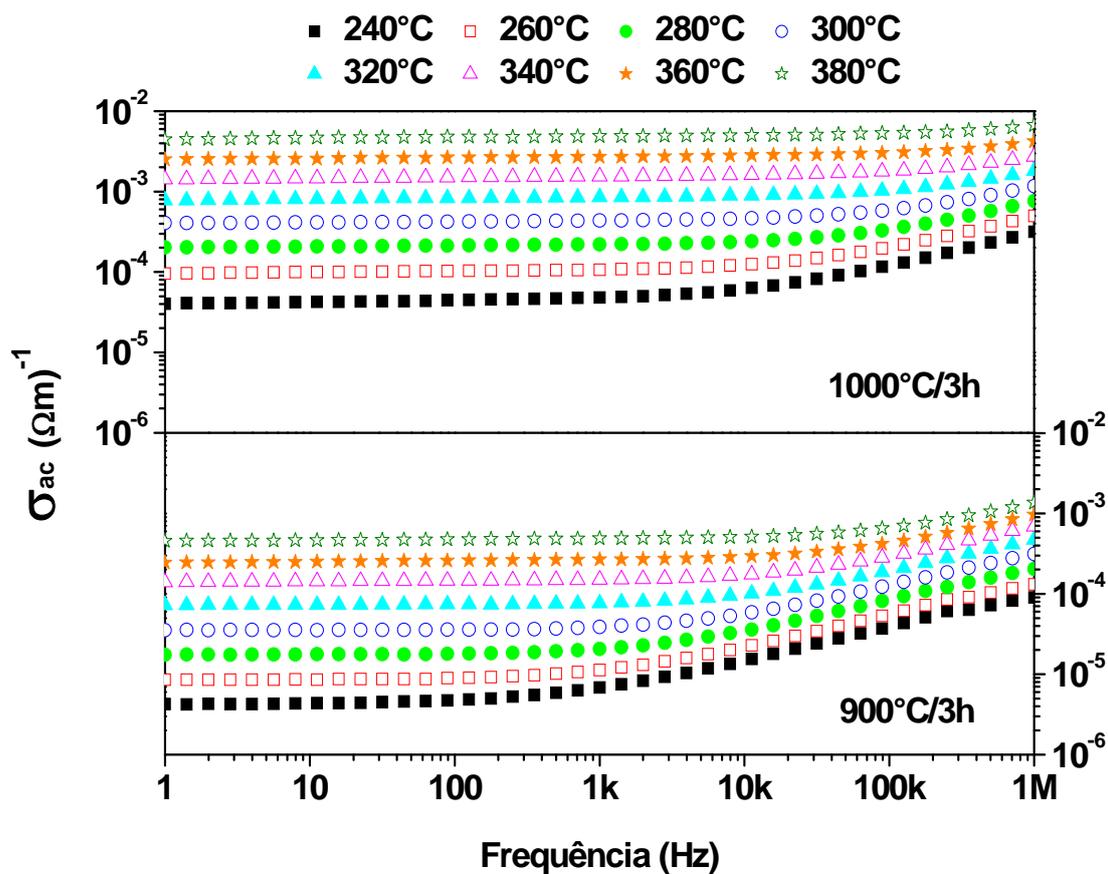


Figura 5.13 - Variação da condutividade AC (σ_{ac}) em função da frequência para as amostras de B8.

Ao analisar as Figuras 5.14 e 5.15, nota-se que a parte real da impedância diminui com o aumento da frequência e da temperatura. A diminuição da impedância é decorrente do aumento da temperatura, que promove uma maior mobilidade dos portadores de carga no interior do material. Cada excitação térmica que promove um elétron para a banda de condução forma dois portadores de carga: o elétron e a lacuna [MORA, 2010]. O comportamento observado em Z_{Re} está relacionada com a resistência elétrica da amostra. Assim, a condução deve aumentar com o elevação da temperatura.

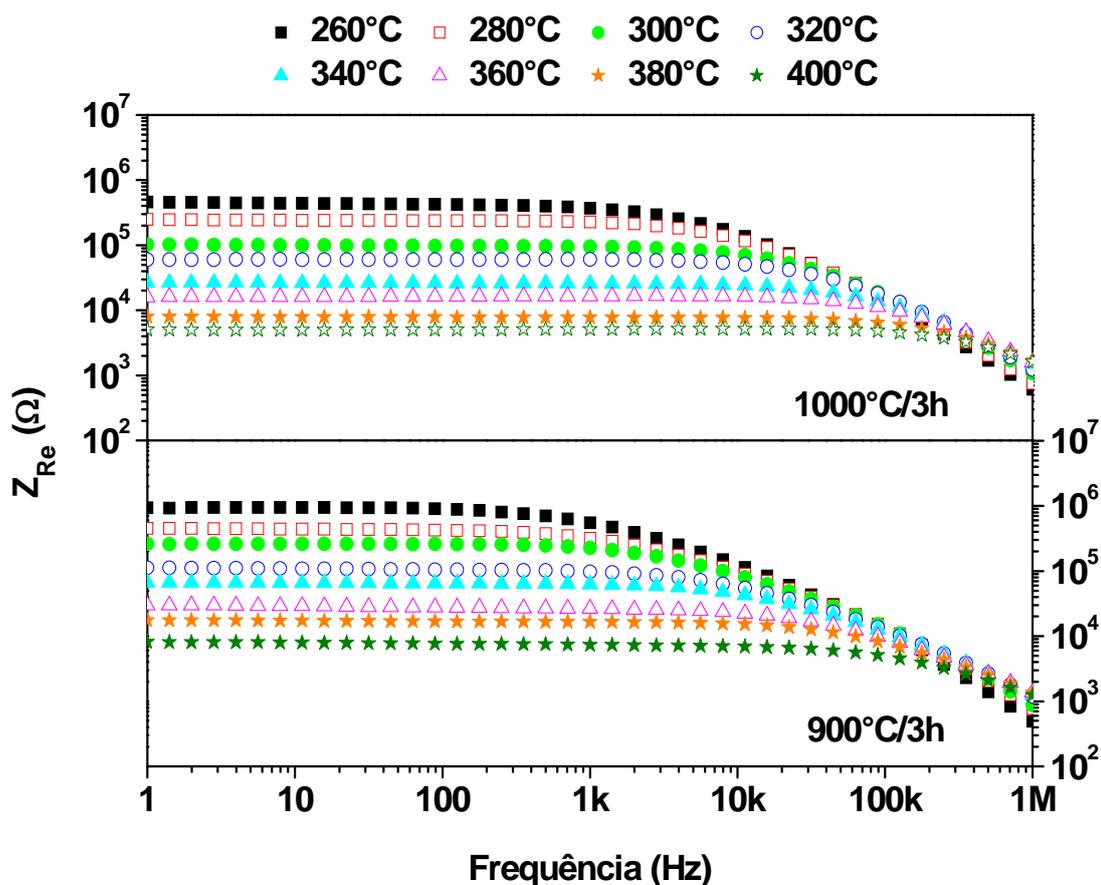


Figura 5.14 - Variação da impedância real (Z_{Re}) em função da frequência para as amostras de B7.

Em frequências mais altas, os valores de Z_{Re} a diferentes temperaturas apresenta uma junção, sugerindo um possível desprendimento de carga espacial e um conseqüente abaixamento das propriedades da barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais [COSTA *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2011; PIRES JÚNIOR, 2010]. Carga espacial é o nome dado à nuvem de elétrons que parte do cátodo quando ele é aquecido. A polarização interfacial ou por carga espacial, que envolve as cargas espaciais ou cargas estranhas que se situam nas interfaces dos materiais, ocorre em dielétricos multifásicos (polímeros policristalinos e cerâmicas heterogêneas). Em outras palavras estas cargas são cargas randomicamente causadas por radiação, deterioração térmica, ou são aquelas absorvidas no material durante o processamento. Seu valor e a frequência de resposta dependem mais da geometria dos contaminantes do que das outras propriedades do material [MORA, 2010].

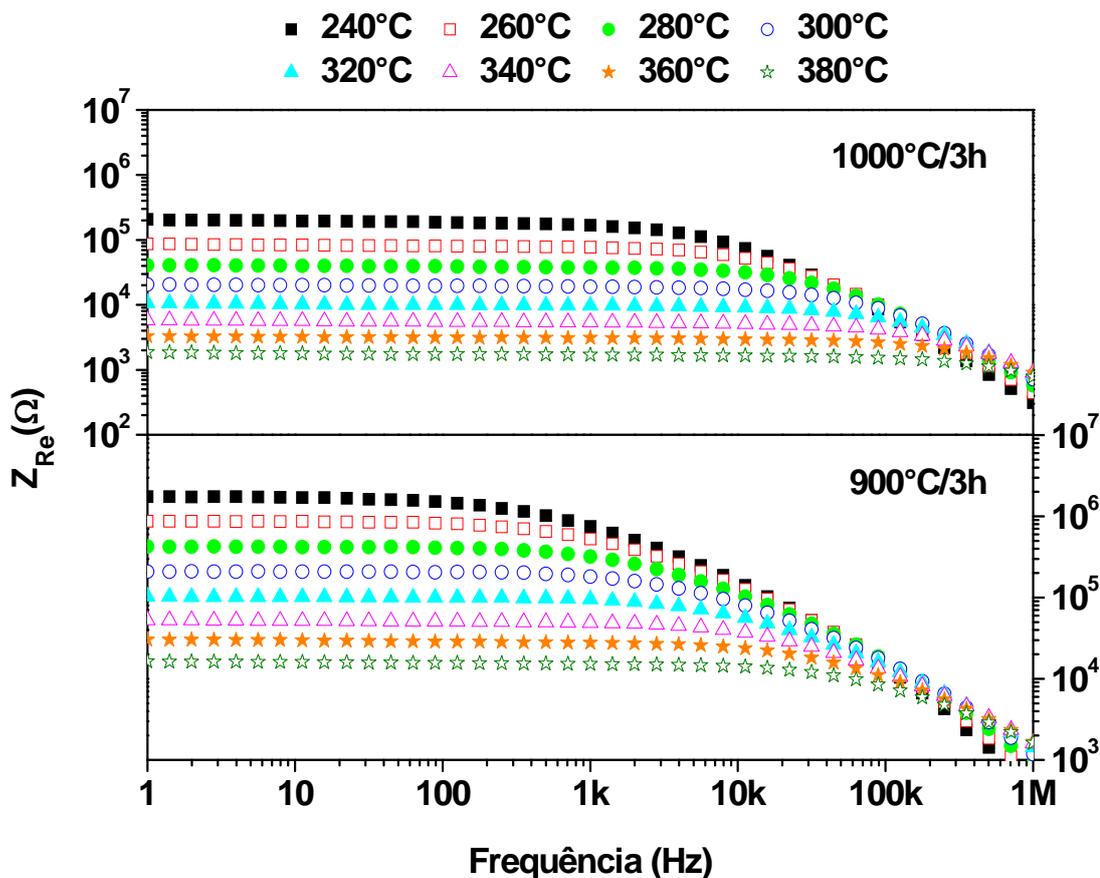


Figura 5.15 - Variação da impedância real (Z_{Re}) em função da frequência para as amostras de B8.

O comportamento da σ_{ac} e da Z_{Re} para todas as amostras, na frequência representativa de 1Hz, pode ser visto nas Tabelas 5.9 a 5.14. Deve ser ressaltado que a amostra B8B6 sinterizada a 1000°C/3h apresentou um comportamento aleatório nos pontos medidos, não sendo possível a obtenção dos valores da σ_{ac} e da Z_{Re} . Para todas as amostras, com o aumento da temperatura, é observado um aumento da σ_{ac} e uma diminuição da Z_{Re} . Em relação à adição de B_2O_3 , somente as amostras com 1% de B_2O_3 sinterizadas a 900°C/3h diminuem os valores de Z_{Re} , sendo que com as outras adições ocorre um aumento. Já para os valores de σ_{ac} , ocorre o inverso, as amostras com 1% de B_2O_3 sinterizadas a 900°C/3h aumentam os valores de σ_{ac} e nas outras adições ocorre uma diminuição.

Tabela 5.9 - Valores de Z_{Re} e σ_{ac} em função da temperatura a 1Hz para as amostras de B7 e adições de B_2O_3 sinterizadas a 900°C durante 3h.

	B7		B7B1		B7B3		B7B6	
Temp. (°C)	Z_{Re} ($10^4\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^4\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^4\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^4\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹
260	93,94	0,08	59,33	0,14	188,60	0,04	356,17	0,02
280	45,10	0,16	30,54	0,27	106,75	0,08	184,94	0,04
300	26,04	0,28	15,02	0,54	51,30	0,16	96,57	0,08
320	11,23	0,65	7,55	1,08	30,77	0,26	47,60	0,16
340	6,67	1,10	3,88	2,10	15,00	0,54	24,03	0,33
360	3,00	2,44	2,03	4,01	9,01	0,90	10,95	0,72
380	1,74	4,20	1,06	7,66	3,96	2,04	5,52	1,42
400	0,81	9,04	0,54	15,00	2,29	3,53	2,71	2,90

Tabela 5.10 - Valores de Z_{Re} e σ_{ac} em função da temperatura a 1Hz para as amostras de B7 e adições de B_2O_3 sinterizadas a 1000°C durante 3h.

	B7		B7B1		B7B3		B7B6	
Temp. (°C)	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹
260	46,13	0,48	53,43	0,16	200,52	0,05	835,25	0,01
280	24,84	0,89	26,11	0,33	72,82	0,13	389,86	0,02
300	10,23	2,15	12,30	0,70	42,34	0,23	207,09	0,04
320	5,99	3,68	7,02	1,23	17,91	0,53	104,53	0,08
340	2,67	8,27	3,10	2,83	15,00	0,64	53,15	0,16
360	1,60	13,80	1,82	4,76	9,01	1,06	27,90	0,30
380	0,79	27,70	0,84	10,20	3,96	2,42	14,90	0,56
400	0,50	43,80	0,50	17,20	2,29	4,19	7,66	1,09

Tabela 5.11 - Valores de Z_{Re} e σ_{ac} em função da temperatura a 1Hz para as amostras de B8 e adições de B_2O_3 sinterizadas a 900°C durante 3h.

Temp. (°C)	B8		B8B1		B8B3		B8B6	
	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹
240	174,34	0,04	78,72	0,10	282,80	0,03	319,00	0,02
260	86,80	0,08	33,61	0,24	138,11	0,06	141,84	0,06
280	42,71	0,17	16,15	0,51	67,82	0,12	65,84	0,12
300	20,90	0,36	7,97	1,03	35,26	0,22	32,86	0,24
320	10,27	0,72	4,02	2,05	18,50	0,42	17,53	0,45
340	5,29	1,40	2,07	3,98	9,92	0,79	9,62	0,82
360	3,03	2,45	1,09	7,55	5,42	1,44	5,16	1,54
380	1,63	4,55	0,61	13,40	2,94	2,67	2,67	2,97

Tabela 5.12 - Valores de Z_{Re} e σ_{ac} em função da temperatura a 1Hz para as amostras de B8 e adições de B_2O_3 sinterizadas a 1000°C durante 3h.

Temp. (°C)	B8		B8B1		B8B3		B8B6	
	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹	Z_{Re} ($10^5\Omega$)	σ_{ac} (10^{-4}) (Ωm) ⁻¹
240	20,69	0,40	52,38	0,17	118,04	0,08	-	-
260	8,68	0,96	21,65	0,42	51,62	0,17	-	-
280	4,10	2,03	10,03	0,91	23,00	0,39	-	-
300	2,05	4,05	5,02	1,82	11,43	0,79	-	-
320	1,06	7,79	2,57	3,55	5,87	1,54	-	-
340	0,58	14,20	1,29	7,08	3,10	2,91	-	-
360	0,33	25,10	0,68	13,30	1,63	5,53	-	-
380	0,19	44,50	0,37	24,40	0,84	10,70	-	-

A condutividade de materiais cerâmicos depende de algumas características, como por exemplo, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume dos poros e tamanho dos grãos [FURTADO, 2005]. Assim, o aumento da σ_{ac} com o aumento da temperatura pode ser explicado através das micrografias das amostras, onde percebe-se que houve uma diminuição do volume de poros com o aumento da temperatura de sinterização (Figuras 5.4 (b) e 5.5 (b) e Figuras 5.6 (b) e 5.7 (b)).

A variação da impedância imaginária (Z_{Im}) em função da frequência é mostrada nas Figuras 5.16 e 5.17. Este tipo de gráfico é adequado para avaliar a frequência de relaxação, se existir, de componentes resistivos da maioria das amostras [COSTA *et al.*, 2011].

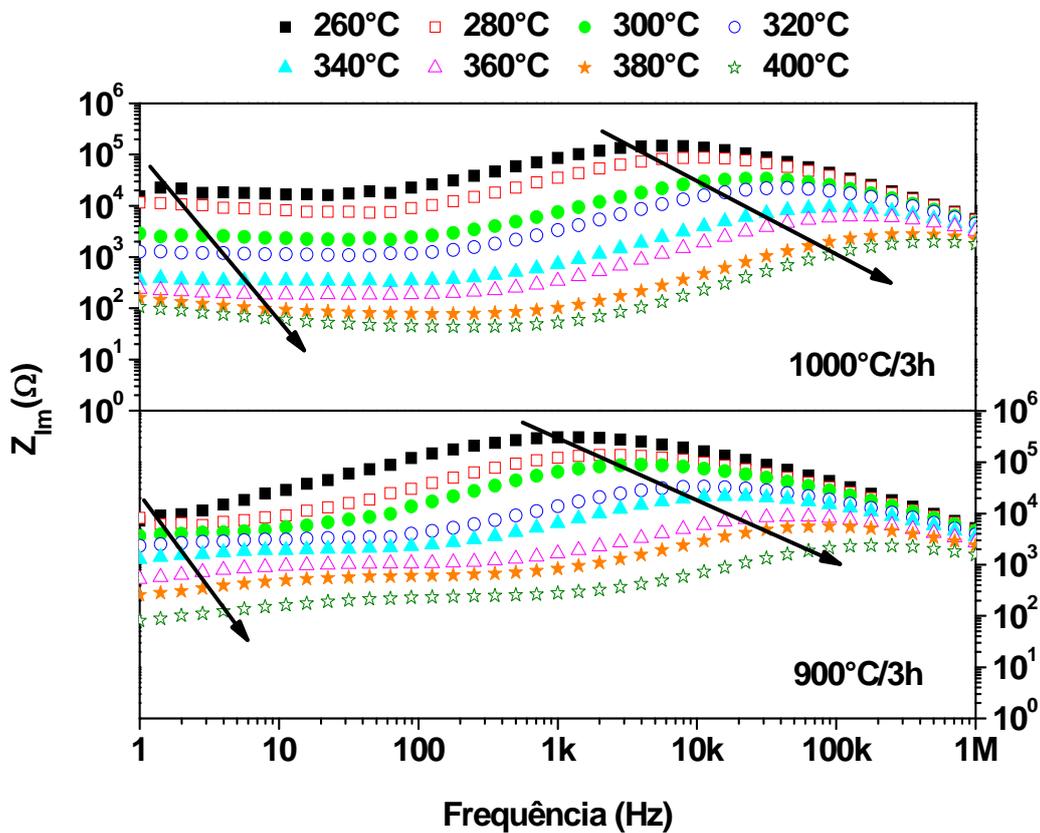


Figura 5.16 - Variação da impedância imaginária (Z_{Im}) em função da frequência para as amostras de B7.

Nas Figuras 5.16 e 5.17, são notórios dois picos (mostrados pelas setas), indicando a presença de pelo menos, dois processos de relaxação dielétrica. Além disso, os picos tendem a se deslocar para maiores frequências com o aumento da temperatura. Outra característica observada é a diminuição do valor absoluto de Z_{Im} . O primeiro pico

mostra o típico pico de ampliação, e o segundo pico mostra o típico pico simétrico. Novamente, como nos gráficos de Z_{Re} , a altas frequências nota-se uma junção das curvas de Z_{Im} com o aumento da temperatura, indicando uma possível liberação de carga espacial [COSTA *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2011]. O segundo pico (pico máximo) nas curvas de Z_{Im} tendem a ser menos intensos (alargamento), com o aumento da temperatura, nas amostra de B7 sinterizada a 900°C/3h, no caso da amostra B8 é na sinterizada a 1000°C/3h. O alargamento dos picos de Z_{Im} com o aumento da temperatura indica uma escala de tempo de relaxação não exclusiva [COSTA *et al.*, 2011].

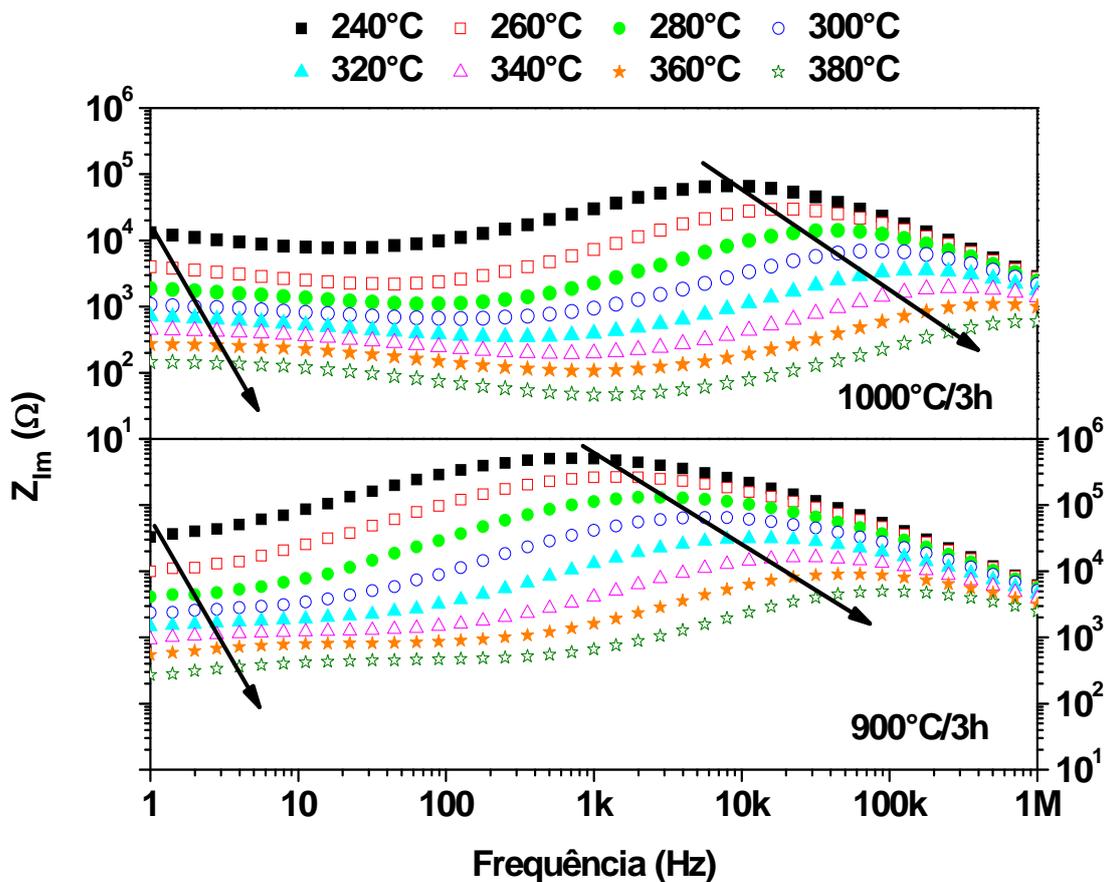


Figura 5.17 - Variação da impedância real (Z_{Im}) em função da frequência para as amostras de B8.

A variação da parte imaginária do módulo elétrico (M_{Im}) em função da frequência pode ser vista nas Figuras 5.18 e 5.19. A região de frequência abaixo do pico máximo do M_{Im} determina o intervalo no qual os portadores de carga são móveis em longa distância, já na frequência acima do pico máximo, os portadores estão confinados nos poços potenciais, sendo móveis em curta distância [ROUT, 2010; COSTA *et al.*,

2010]. O aumento da temperatura ocasiona o deslocamento do pico para maiores frequências, indicando que ocorre um mecanismo de relaxação bem definido ao longo da faixa de frequência, sendo o processo de condutividade (transporte de carga) e polarização elétrica termicamente ativados [ROUT, 2010].

A região onde ocorre o pico é indicativo da transição de longo para curto alcance da mobilidade com aumento da frequência [COSTA *et al.*, 2010, COSTA *et al.*, 2011]. O aumento da temperatura de sinterização promove a diminuição da altura dos picos praticamente pela metade, sendo essa diminuição indicativa de que a área de transição de faixa de mobilidade longa para curta é menor.

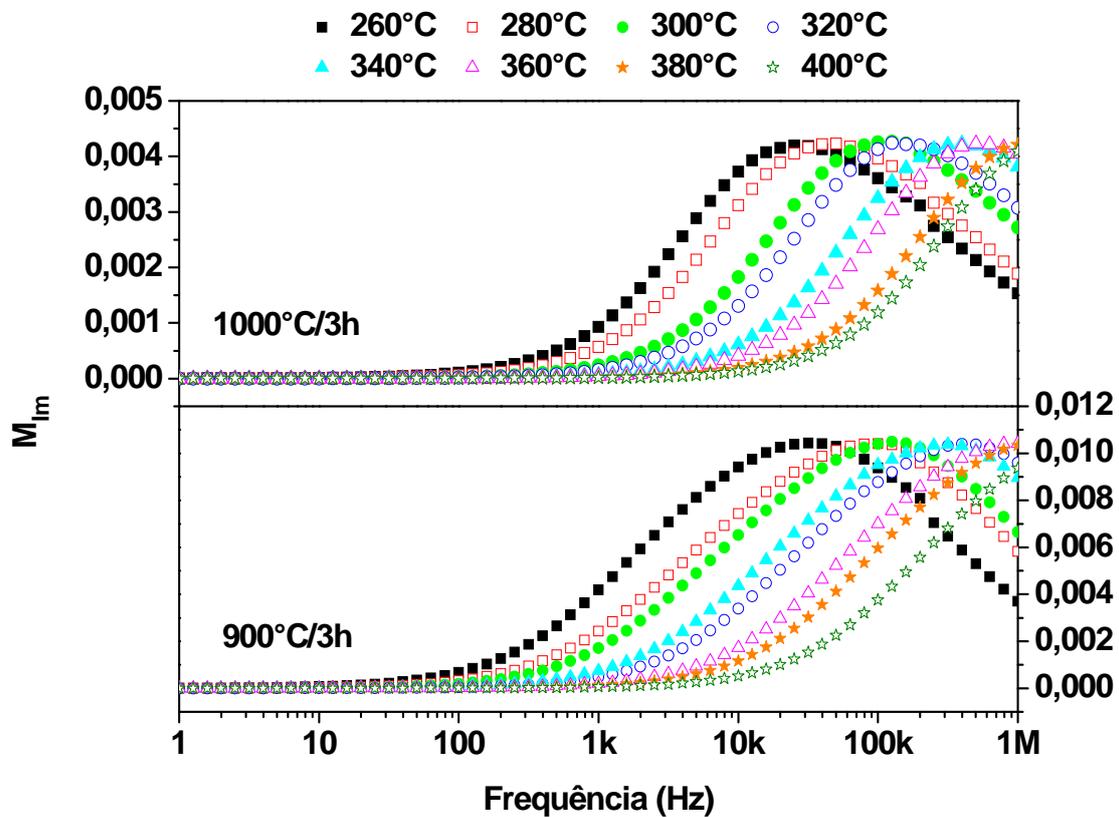


Figura 5.18 - Variação da parte imaginária do módulo elétrico (M_{Im}) em função da frequência para as amostras de B7.

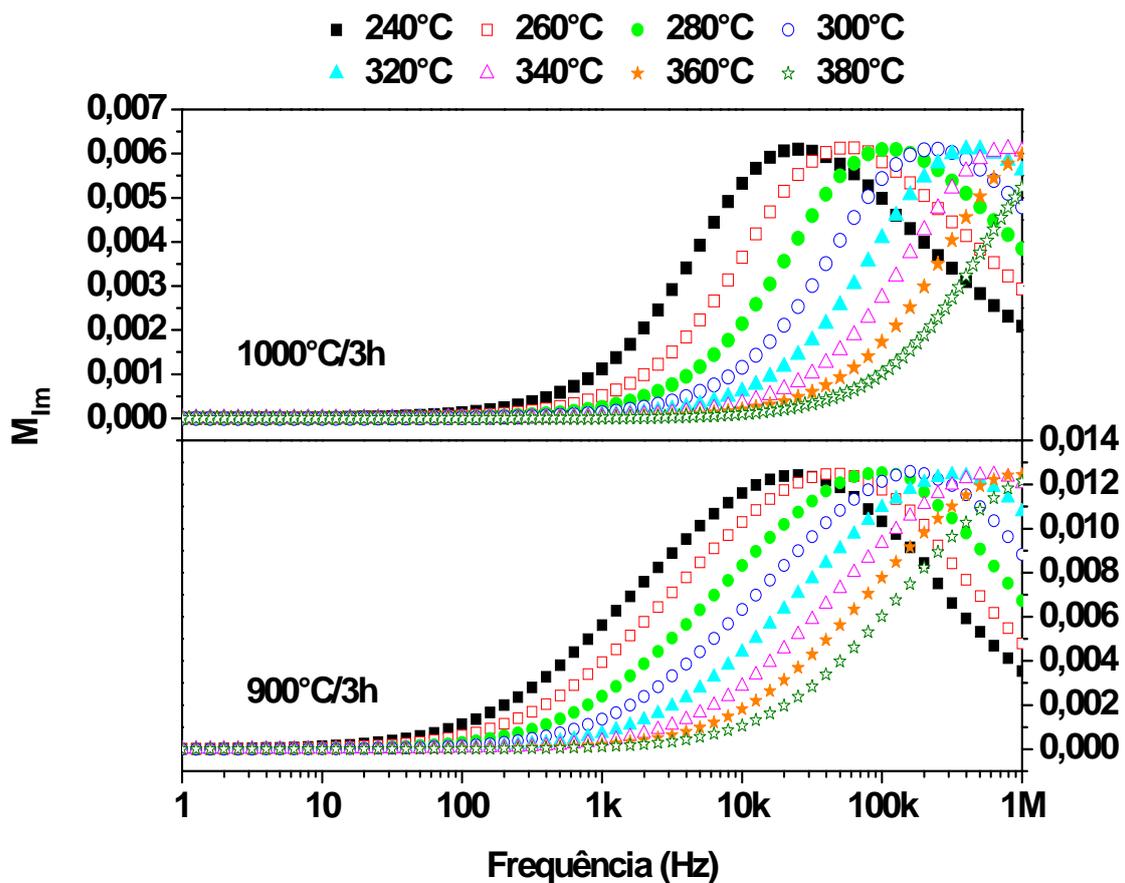


Figura 5.19 - Variação da parte imaginária do módulo elétrico (M_{Im}) em função da frequência para as amostras de B8.

Nas Figuras 5.20 e 5.21 podem ser vistos os gráficos para os valores de σ_{dc} a 1Hz e f_{max} do M_{Im} das amostras padrões sinterizadas a 900°C/3h que seguem um comportamento de Arrhenius. Como as curvas do M_{Im} se deslocam para frequências altas, nem todos os valores de f_{max} puderam ser usados, porém no caso da σ_{ac} todos os valores foram utilizados.

Nas Tabelas 5.13 e 5.14 são apresentados os valores da energia de ativação para todas as amostras, lembrando que a amostra B8B6 sinterizada a 1000°C/3h apresentou um comportamento aleatório nos pontos medidos, não sendo possível a obtenção dos valores do σ_{ac} e do M_{Im} com a frequência.

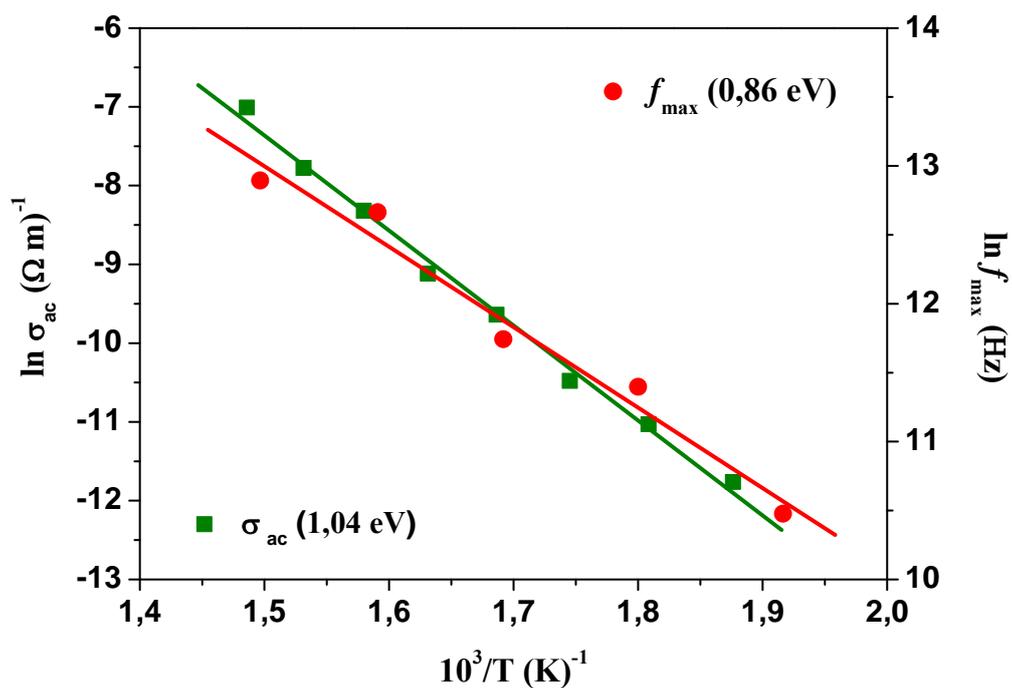


Figura 5.20 - Gráficos de Arrhenius para σ_{ac} e f_{max} da amostra B7 sinterizada a 900°C/3h.

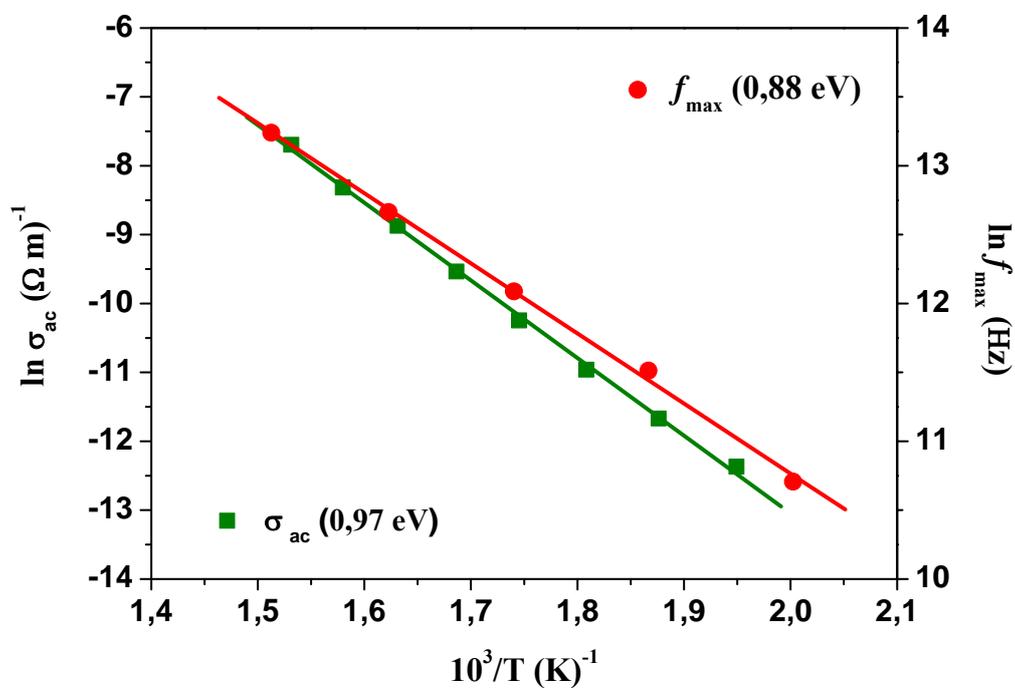


Figura 5.21 - Gráficos de Arrhenius para σ_{ac} e f_{max} da amostra B8 sinterizada a 900°C/3h.

Tabela 5.13 - Energias de ativação para as amostras de B7 com e sem adição de B₂O₃.

Amostra	Sinterização	Energia de ativação obtida através da condutividade AC (eV)	Energia de ativação obtida através do módulo dielétrico (eV)
B7	900°C/3h	1,04	0,86
B7B1	900°C/3h	1,04	0,90
B7B3	900°C/3h	0,98	0,92
B7B6	900°C/3h	1,08	1,09
B7	1000°C/3h	1,02	0,92
B7B1	1000°C/3h	1,04	0,98
B7B3	1000°C/3h	0,94	1,04
B7B6	1000°C/3h	1,03	1,06

Tabela 5.14 - Energias de ativação para as amostras de B8 com e sem adição de B₂O₃.

Amostra	Sinterização	Energia de ativação obtida através da condutividade AC (eV)	Energia de ativação obtida através do módulo dielétrico (eV)
B8	900°C/3h	0,97	0,88
B8B1	900°C/3h	1,00	0,88
B8B3	900°C/3h	0,94	0,86
B8B6	900°C/3h	0,97	0,89
B8	1000°C/3h	0,96	0,94
B8B1	1000°C/3h	1,01	0,94
B8B3	1000°C/3h	1,01	1,00
B8B6	1000°C/3h	-	-

Na comparação das energias de ativação dos valores obtidos tanto pela σ_{ac} quanto pela f_{max} do módulo dielétrico, apontam que nos processos de condução e relaxação de todas as amostras, houve o mesmo tipo de portadores de carga [COSTA *et al.*, 2010; COSTA *et al.*, 2011]. Como as medidas foram realizadas em corrente alternada, o cálculo através da f_{max} do módulo dielétrico é mais confiável, pois para possibilitar o cálculo da σ_{ac} teve que ser usada a menor frequência de medida (1Hz) e com isso tentar considerar a corrente como contínua. Ao analisar as energias de ativação pela f_{max} do módulo dielétrico, percebe-se que para as amostras de B7 com o aumento da adição de B_2O_3 ocorre um crescimento da E_a , enquanto que para as amostras de B8 este comportamento não é observado, sendo que as amostras com 1% de adição permanecem com os mesmos valores das amostras padrões.

5.4 Espectroscopia Dielétrica em Micro-ondas

Como as propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos variam com as suas propriedades intrínsecas (microestrutura do material), é importante o estudo de novas composições que alterem as propriedades dielétricas do material para uma aplicação particular.

As propriedades em micro-ondas das cerâmicas desenvolvidas são apresentadas na Tabela 5.15 e 5.16. Para todas as amostras produzidas as frequências de ressonância para o modo TE_{011} estão na faixa de 3,1 a 5,8 GHz.

O valor da permissividade relativa das amostras varia entre 17,34 a 49,91 enquanto as perdas estão entre a ordem de 10^{-1} e 10^{-3} . Para a $tg\delta$ são sempre procurados valores menores, aproximadamente na ordem de 10^{-3} , enquanto que para Q_d é o inverso, são necessários valores maiores, uma vez que Q_d é o inverso da $tg \delta$.

Na Tabela 5.15, nota-se que tanto as ϵ_r das amostras padrões (B7) quanto as com adição de B_2O_3 , aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, mas ao analisar em relação à adição de B_2O_3 , é a amostra com adição de 1% que apresenta o maior valor quando sinterizada a $900^\circ C/3h$, já na sinterização a $1000^\circ C/3h$ é a com adição de 3%. Ocorre uma leve diminuição nos valores da $tg\delta$ com o aumento da temperatura de sinterização, evidenciando uma pequena melhora, enquanto em relação à adição de B_2O_3 somente a amostra com adição de 6% fica com o valor próximo ao da amostra padrão quando sinterizada a $900^\circ C/3h$, porém na sinterização a $1000^\circ C/3h$ é a

com adição de 1%. Com o aumento da temperatura de sinterização os valores de Q_d melhoram, mas quando é analisada a adição de B_2O_3 , verifica-se o mesmo comportamento que ocorreu com os valores de $tg\delta$.

Tabela 5.15 - Propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3 .

Amostras	Sinterização	f_r (GHz)	ϵ_r	$tg \delta$	Q_d
B7	900°C/3h	5,247	21,13	$4,50 \times 10^{-3}$	223,63
B7B1	900°C/3h	4,647	35,51	$7,40 \times 10^{-3}$	135,71
B7B3	900°C/3h	4,460	31,36	$1,38 \times 10^{-2}$	72,97
B7B6	900°C/3h	4,394	31,54	$4,80 \times 10^{-3}$	210,00
B7	1000°C/3h	4,014	47,21	$3,30 \times 10^{-3}$	304,03
B7B1	1000°C/3h	3,929	49,79	$3,60 \times 10^{-3}$	281,26
B7B3	1000°C/3h	3,804	49,91	$1,11 \times 10^{-2}$	90,65
B7B6	1000°C/3h	4,133	41,24	$4,20 \times 10^{-3}$	239,77

Tabela 5.16 - Propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas das amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3 .

Amostras	Sinterização	f_r (GHz)	ϵ_r	$tg \delta$	Q_d
B8	900°C/3h	4,299	42,19	$5,70 \times 10^{-3}$	176,27
B8B1	900°C/3h	4,358	42,04	$9,90 \times 10^{-3}$	100,59
B8B3	900°C/3h	3,958	49,36	$1,82 \times 10^{-2}$	55,19
B8B6	900°C/3h	4,085	45,54	$5,50 \times 10^{-3}$	182,33
B8	1000°C/3h	5,761	17,34	$4,90 \times 10^{-3}$	205,33
B8B1	1000°C/3h	4,680	34,90	$8,40 \times 10^{-3}$	119,62
B8B3	1000°C/3h	5,098	26,76	$1,63 \times 10^{-2}$	61,74
B8B6	1000°C/3h	5,061	23,51	$1,01 \times 10^{-2}$	95,01

Na Tabela 5.16, as ϵ_r das amostras padrões (B8) e das com adição de B_2O_3 , diminuem com o aumento da temperatura de sinterização, mas ao analisar em relação à adição de B_2O_3 , é a amostra com adição de 3% que apresenta o maior valor quando sinterizada a $900^\circ C/3h$, já na sinterização a $1000^\circ C/3h$ é a com adição de 1%.

Ocorre uma leve diminuição nos valores da $tg\delta$ com o aumento da temperatura de sinterização, evidenciando uma pequena melhora, sendo que a amostra B8B6 apresentou uma piora considerável, pois saiu da ordem de 10^{-3} para 10^{-2} . Em relação à adição de B_2O_3 , somente a amostra com adição de 6% fica com o valor próximo ao da amostra padrão quando sinterizada a $900^\circ C/3h$, porém na sinterização a $1000^\circ C/3h$ é a com adição de 1%.

Com o aumento da temperatura de sinterização os valores de Q_d pioram, mas quando a adição de B_2O_3 é analisada, verifica-se que a amostra com adição de 6% sinterizada a $900^\circ C/3h$ apresenta um valor um pouco melhor que o da mostra padrão, já na sinterização a $1000^\circ C/3h$ a adição piora os valores do Q_d .

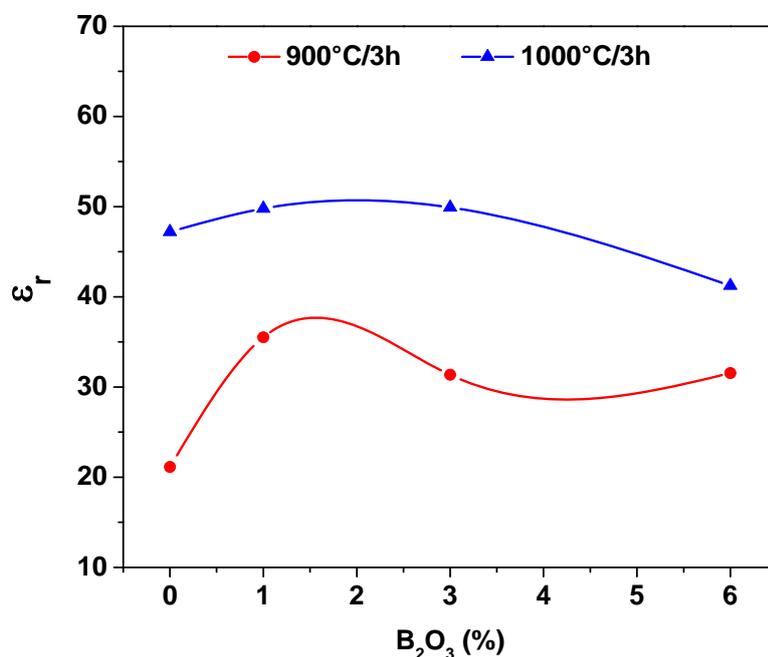


Figura 5.22 - Variação da permissividade relativa (ϵ_r) do B7 em função da adição de B_2O_3 .

As Figuras 5.22 a 5.27 apresentam uma melhor visualização e comparação dos valores das Tabelas 5.15 e 5.16, com exceção da frequência, em relação a adição de B_2O_3 . Nota-se que na Figura 5.22, as amostras sinterizadas a $900^\circ C/3h$ tendem a seguir um comportamento aproximadamente linear crescente até a adição de 3%, já as sinterizadas a $1000^\circ C/3h$ não seguem um comportamento linear.

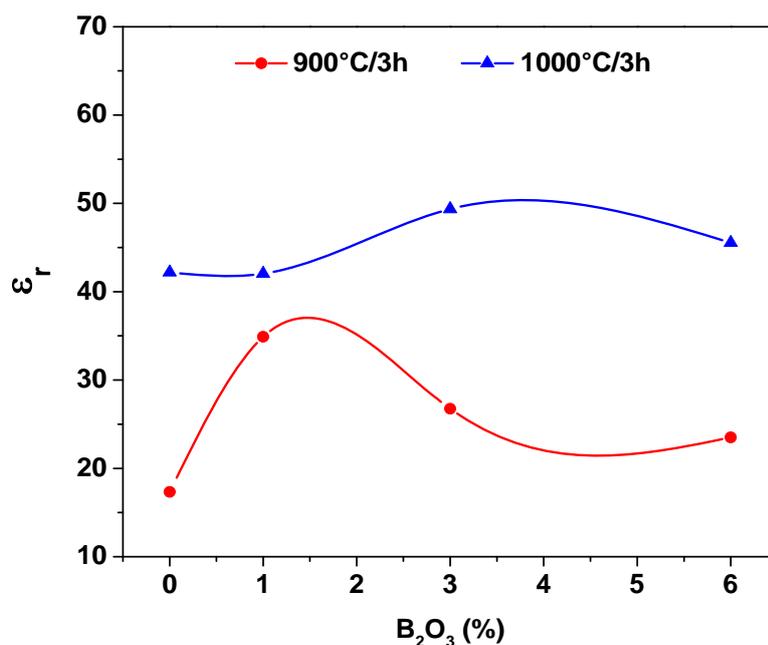


Figura 5.23 - Variação da permissividade relativa (ϵ_r) do B8 em função da adição de B_2O_3 .

Na Figura 5.23, tanto as amostras sinterizadas a $900^\circ C/3h$ quanto as sinterizadas a não $1000^\circ C/3h$ não seguem um comportamento linear, sendo este comportamento mais evidenciado nas amostras sinterizadas na maior temperatura. Na Figura 5.24, as amostras tendem a seguir um comportamento linear crescente até a adição de 3%, onde ocorrem os valores máximos de $tg\delta$ nas duas temperaturas de sinterização testadas, sendo os menores valores apresentados pelas amostras sinterizadas a $1000^\circ C/3h$.

Na Figura 5.25, as amostras tendem a seguir um comportamento linear crescente até a adição de 3%, onde novamente ocorrem os valores máximos de $tg\delta$ nas duas temperaturas de sinterização testadas, sendo os menores valores apresentados pelas amostras sinterizadas a $900^\circ C/3h$, e diferentemente das amostras da Figura 5.24, são as

amostras na menor temperatura de sinterização que apresentam os menores valores de $\text{tg}\delta$, já com a adição de 6% ocorre um a diminuição dos valores da $\text{tg}\delta$ e é observada uma inversão, e com isso a amostra sinterizada a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ passa a ter um menor valor do que a sinterizada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Na Figura 5.26, as amostras tendem a seguir um comportamento linear decrescente até a adição de 3% nas duas temperaturas de sinterização testadas e depois com 6% aumenta. Na Figura 5.27, as amostras tendem a seguir um comportamento linear decrescente até a adição de 3% nas duas temperaturas de sinterização testadas, sendo as curvas muito similares, porém com a adição de 6% a curvas se invertem e o maior valor de Q_d passa a ser na maior sinterização. Os valores máximos de $\text{tg}\delta$ foram para as amostras com adição de 3% de B_2O_3 , já os valores mínimos de Q_d foram também para as amostras com adição de 3% de B_2O_3 .

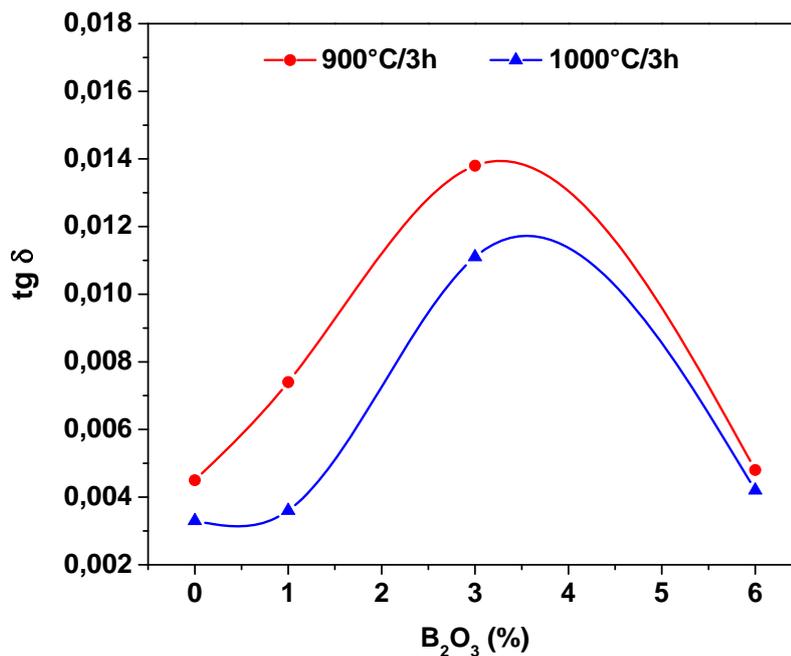


Figura 5.24 - Variação da tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) do B7 em função da concentração de B_2O_3 .

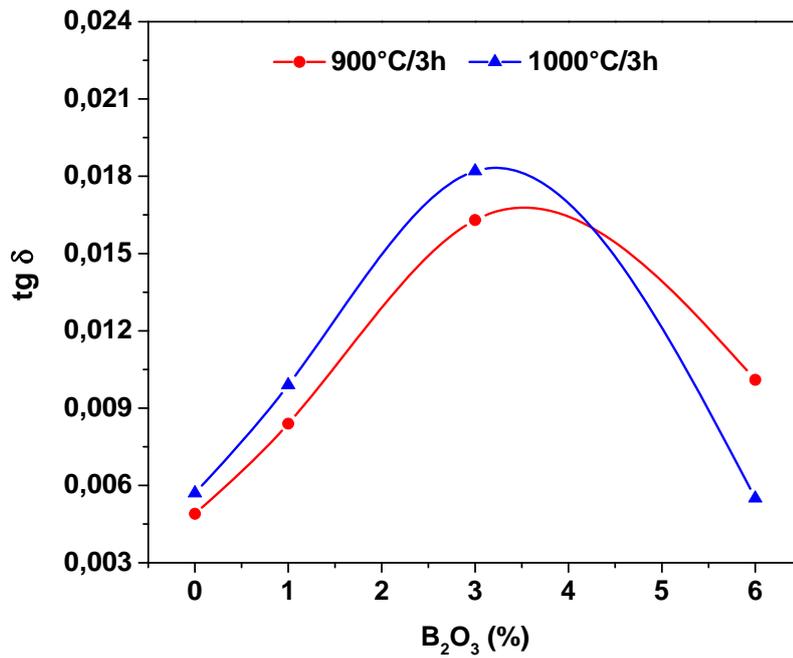


Figura 5.25 - Variação da tangente de perda dielétrica (tgδ) do B8 em função da concentração de B₂O₃.

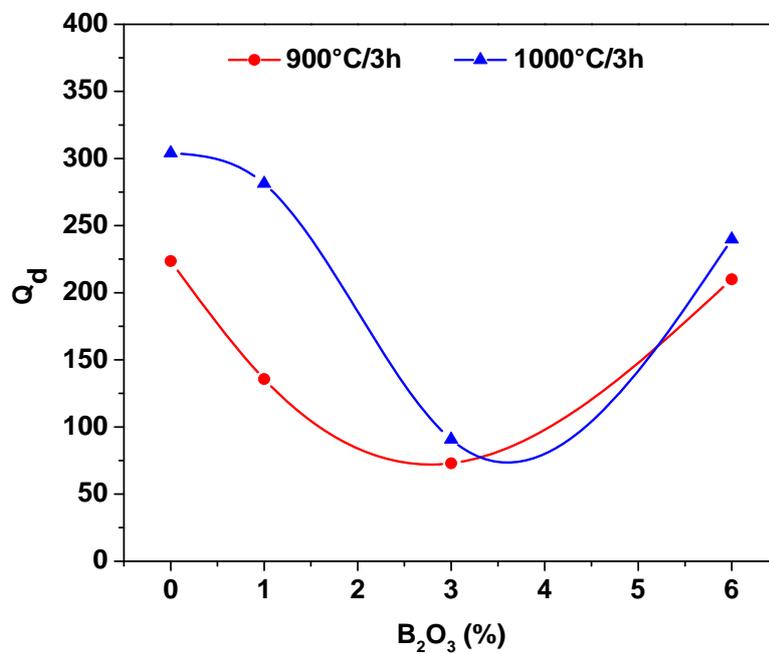


Figura 5.26 - Variação do fator de qualidade (Q_d) do B7 em função da concentração de B₂O₃.

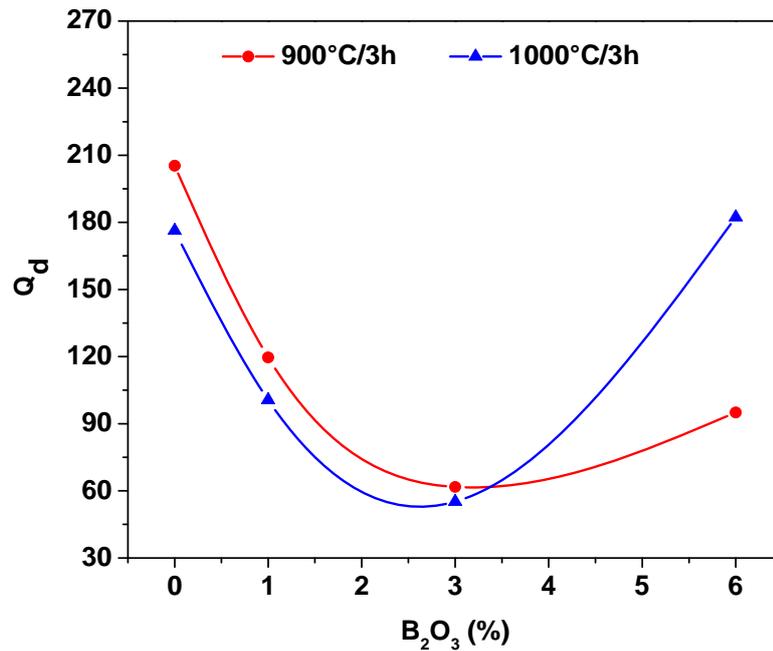


Figura 5.27 - Variação do fator de qualidade (Q_d) do B8 em função da concentração de B_2O_3 .

5.5 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)

Na Tabela 5.17 podem ser vistos os valores obtidos de τ_f . A maior parte das amostras apresentou uma dispersão dos pontos, não sendo possível o cálculo do τ_f . Os valores que puderam ser obtidos são positivos e relativamente altos, principalmente o com adição de 3% de B_2O_3 .

Na Figura 5.28 pode ser visto um exemplo de como os pontos ficaram dispersos. Percebe-se que não pode ser traçado um reta linear sem causar um erro muito elevado no coeficiente de correlação linear, o que também resultaria em um erro muito grande do valor do τ_f .

Tabela 5.17 – Valores de τ_f obtidos para as amostras com e sem adição de B_2O_3 .

Amostra	Sinterização	τ_f (ppm/°C)
B7	900°C/3h	-
B7B1	900°C/3h	-
B7B3	900°C/3h	-
B7B6	900°C/3h	-
B7	1000°C/3h	95,561
B7B1	1000°C/3h	-
B7B3	1000°C/3h	442,245
B7B6	1000°C/3h	-
B8	900°C/3h	-
B8B1	900°C/3h	-
B8B3	900°C/3h	-
B8B6	900°C/3h	-
B8	1000°C/3h	232,211
B8B1	1000°C/3h	-
B8B3	1000°C/3h	-
B8B6	1000°C/3h	-

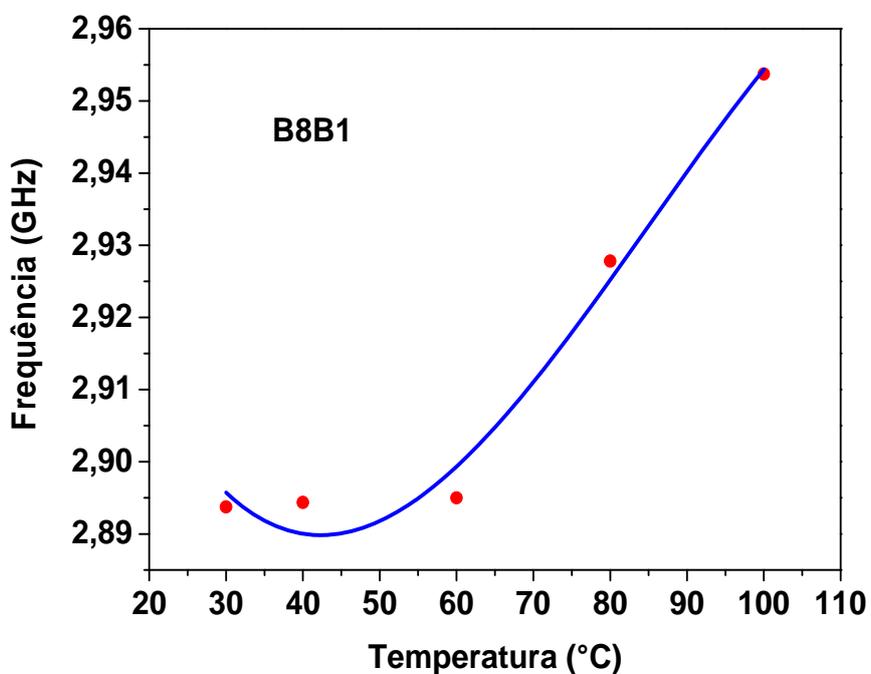


Figura 5.28 - Variação da frequência ressonante da amostra B8B1 sinterizada a 1000°C durante 3h como função da temperatura.

5.6 Antena Ressoradora Dielétrica

Através de um analisador de rede HP8716ET, foram medidas para cada amostra, a perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada, em torno do primeiro modo $HE_{11\delta}$.

5.6.1 Simulação das amostras utilizando HFSS

Nesta seção serão ilustrados os resultados das simulações das antenas desenvolvidas neste trabalho. Na seção 5.6.2 podem ser vistos os resultados das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3 , na seção 5.6.3 são mostrados os resultados das amostras de B8 com e sem adição de B_2O_3 .

5.6.2 Simulação das amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3

As Figuras 5.29 a 5.34 ilustram as curvas de perda de retorno, resistência de entrada e reatância de entrada, simuladas e experimentais, de todas as amostras. Na Tabela 5.18 são apresentados os valores utilizados para simulação de cada amostra.

Tabela 5.18 - Parâmetros utilizados na simulação para as amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3 .

Amostra	Sinterização	a (mm)	h (mm)	a/h	ϵ_r	e_1 (μm)	e_2 (μm)
B7	900°C/3h	8,377	8,864	0,945	21,13	146,90	77,50
B7B1	900°C/3h	7,600	7,550	1,007	35,51	81,00	34,00
B7B3	900°C/3h	7,850	8,786	0,893	31,36	80,70	34,00
B7B6	900°C/3h	7,845	8,989	0,873	31,55	154,40	53,31
B7	1000°C/3h	7,424	7,699	0,964	47,21	156,60	84,00
B7B1	1000°C/3h	7,091	7,911	0,896	49,79	110,00	20,50
B7B3	1000°C/3h	7,103	8,377	0,848	49,91	112,50	40,00
B7B6	1000°C/3h	7,616	8,075	0,943	41,24	107,80	40,10

Os valores mostrados na Tabela 5.19 são extraídos observando-se as Figura 5.29 a 5.32. Com base nos gráficos e na Tabela, pode-se perceber uma excelente convergência das perdas de retorno experimentais e simuladas, com erro máximo de

0.19% para a amostra B7B1 na maior temperatura de sinterização. Pode-se perceber também que os valores de largura de banda estão aproximadamente próximos aos experimentais. O valor de intensidade da perda de retorno em ressonância mostra que os valores estão bem ajustados, possuindo um erro máximo de 1,4 dB para amostra B7B1 na maior temperatura de sinterização, o que representa um erro percentual de 2,68 %. A largura de banda de impedância de uma DRA depende da relação a/h e da permissividade relativa do material utilizado [PETOSA *et al.*, 1998].

Tabela 5.19 - Características das curvas de Perda de Retorno e Impedância para as amostras de B7 com e sem adição de B_2O_3 .

Características	900°C/3h				1000°C/3h				
	B7	B7B1	B7B3	B7B6	B7	B7B1	B7B3	B7B6	
F ₀	Exp.	3,474	3,079	2,967	3,033	2,960	2,697	2,732	2,845
	HFSS	3,472	3,076	2,968	3,033	2,960	2,692	2,733	2,846
	erro	0,068%	0,087%	0,003%	0,026%	0,02%	0,19%	0,03%	0,04%
S ₁₁	Exp.	-49,757	-43,334	-60,904	-68,168	-45,144	-51,669	-40,764	-43,422
	HFSS	-49,797	-42,626	-59,884	-67,834	-45,141	-50,285	-41,431	-43,641
	erro	0,08%	1,63%	1,67%	0,49%	0,007%	2,68%	1,61%	0,50%
Largura de Banda a -10dB (%)	Exp.	3,663	2,147	2,538	2,368	1,882	1,385	1,717	1,733
	HFSS	4,358	2,781	3,514	3,103	2,387	1,897	2,500	2,412
	erro	15,96%	22,8%	27,77%	23,69%	21,15%	26,98%	31,33%	28,16%
RMAX (W)	Exp.	73,107	57,694	54,844	55,346	55,267	51,723	51,909	52,860
	HFSS	59,637	54,652	53,604	51,783	51,108	49,830	51,023	51,392
	erro	18,42%	5,27%	2,26%	6,44%	7,53%	3,66%	1,70%	2,78%

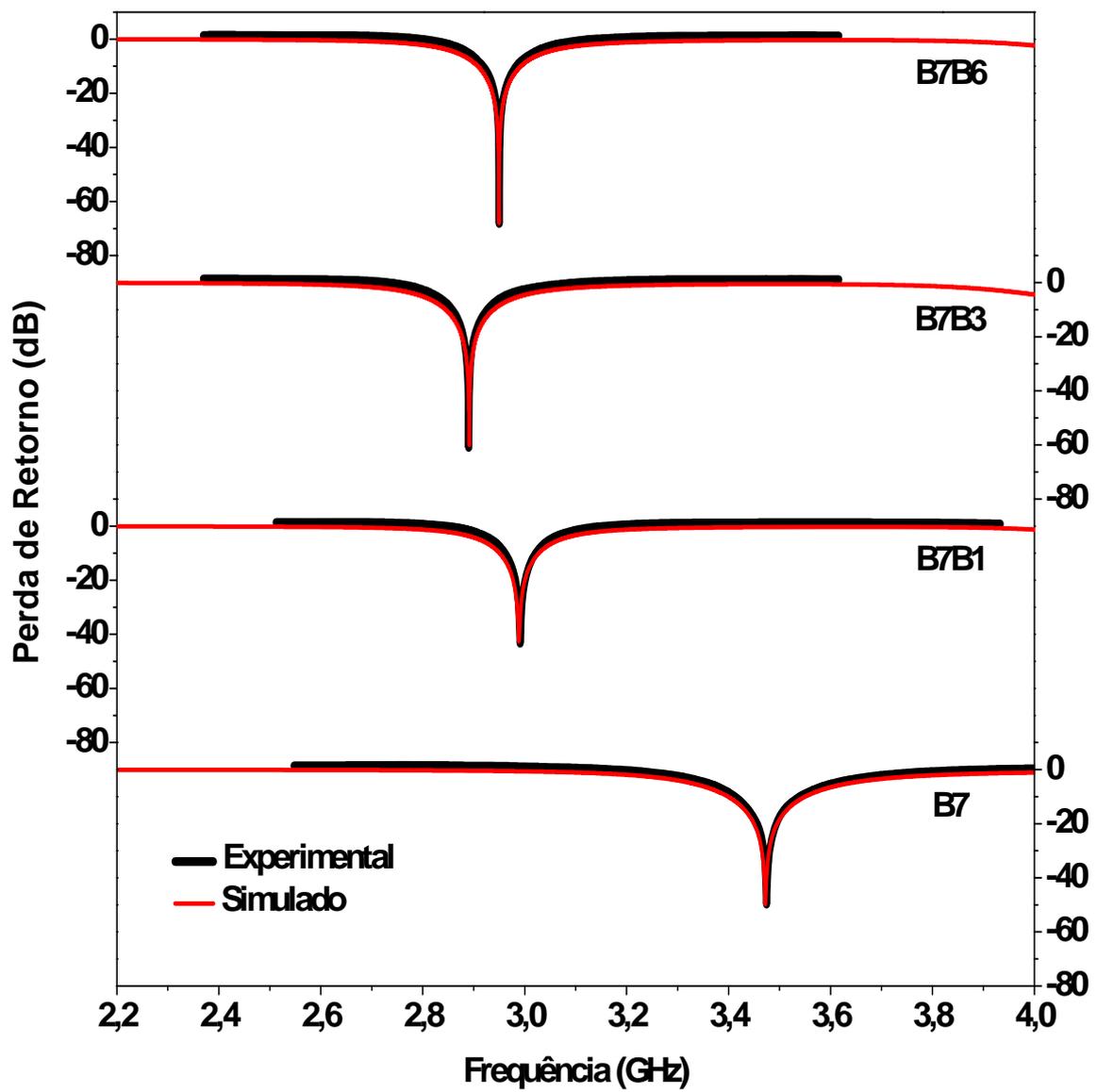


Figura 5.29 - Perda de Retorno (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 900°C durante 3h.

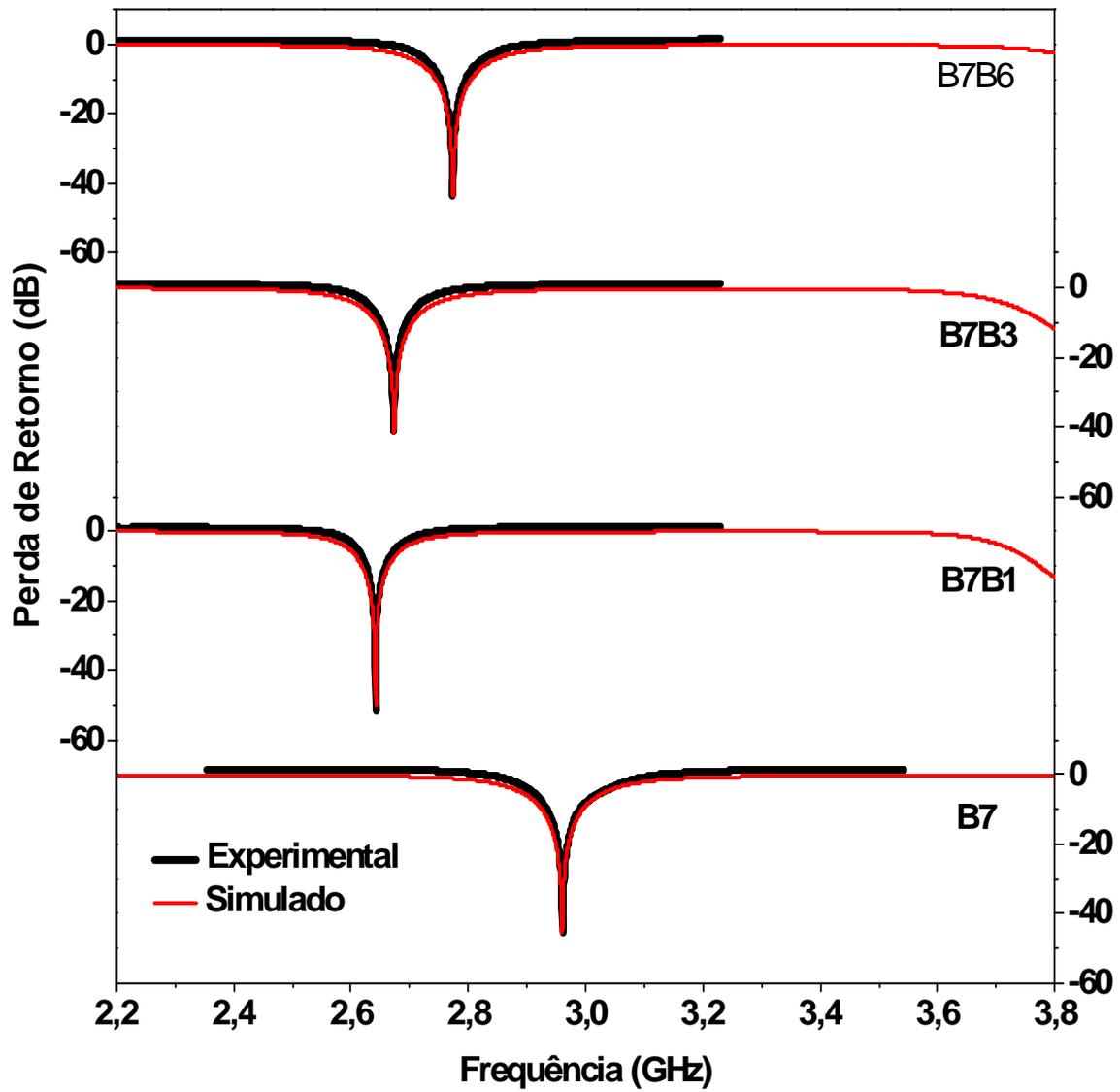


Figura 5.30 - Perda de Retorno (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 1000°C durante 3h.

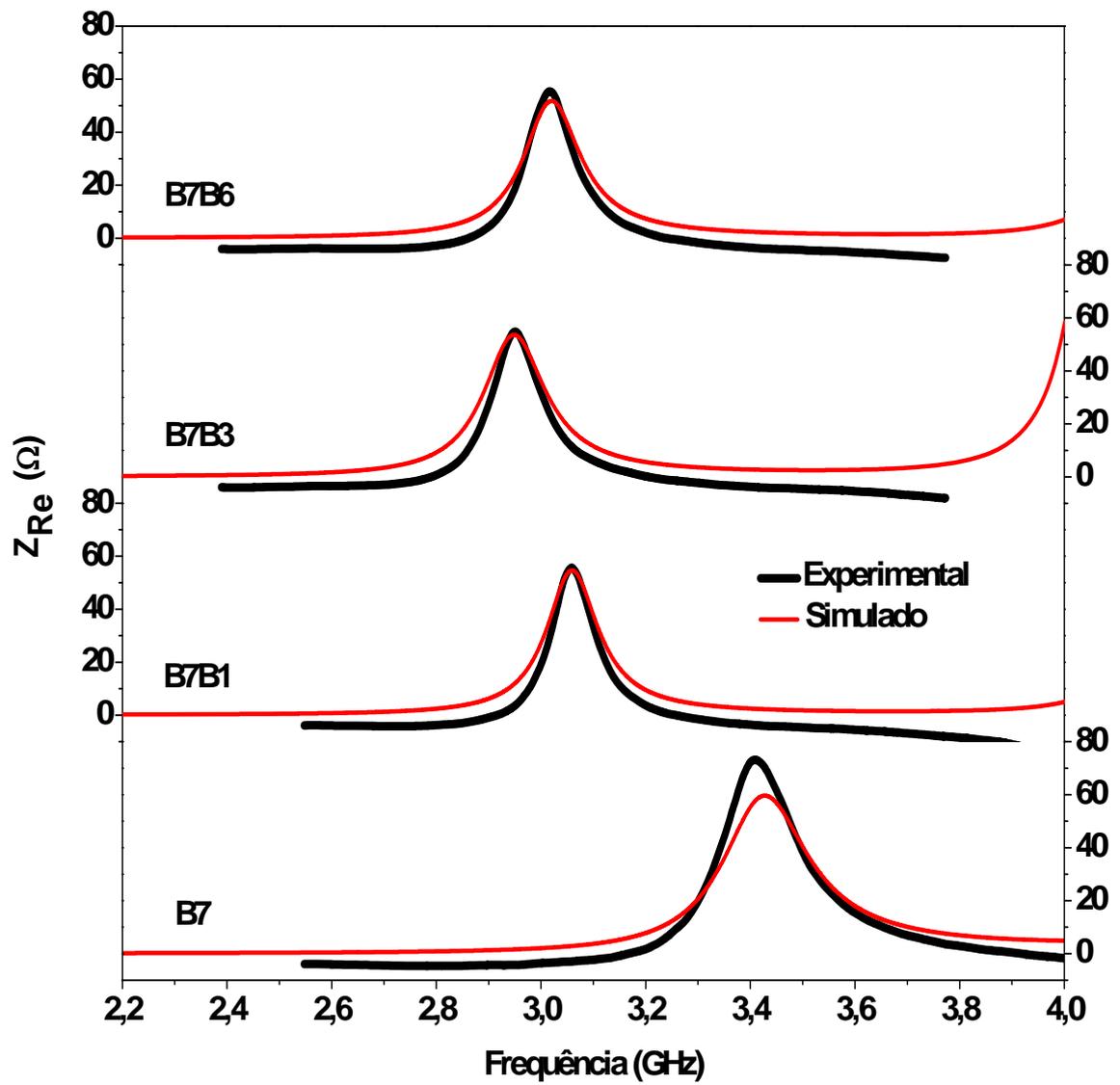


Figura 5.31 - Resistência de entrada (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 900°C durante 3h.

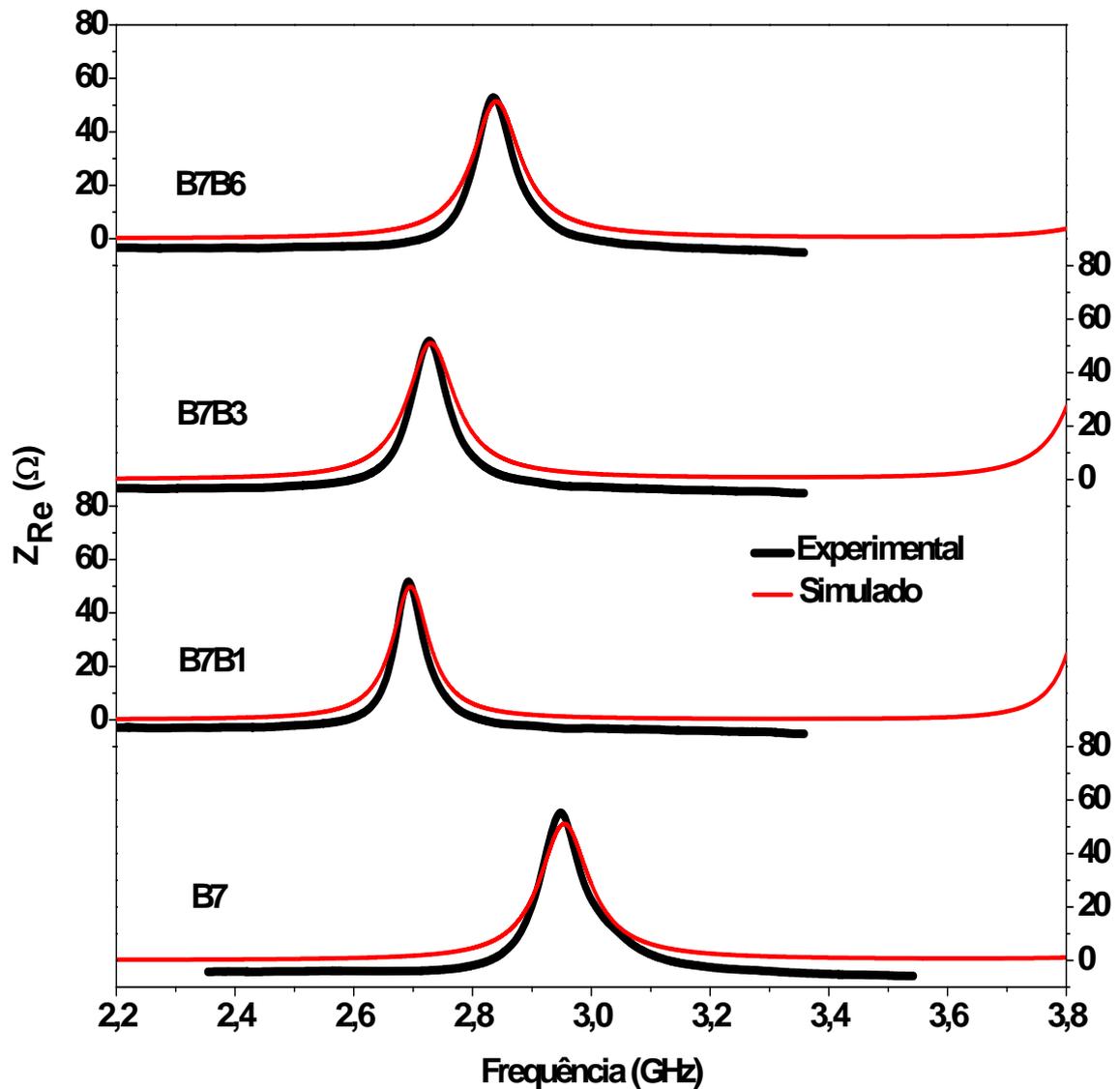


Figura 5.32 - Resistência de entrada (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 1000°C durante 3h.

As Figuras 5.33 e 5.34 ilustram as impedâncias de entrada experimental e simulada. Através destas Figuras, percebe-se que a diferença entre as medidas experimentais e a simulação da maior parte das amostras é pequena, por exemplo, a amostra B7B3 sinterizada na menor temperatura está em perfeito ajuste, possuindo apenas um pequeno deslocamento em frequência do pico de ressonância, o que possibilita a variação de 1,4 dB na intensidade da perda de retorno.

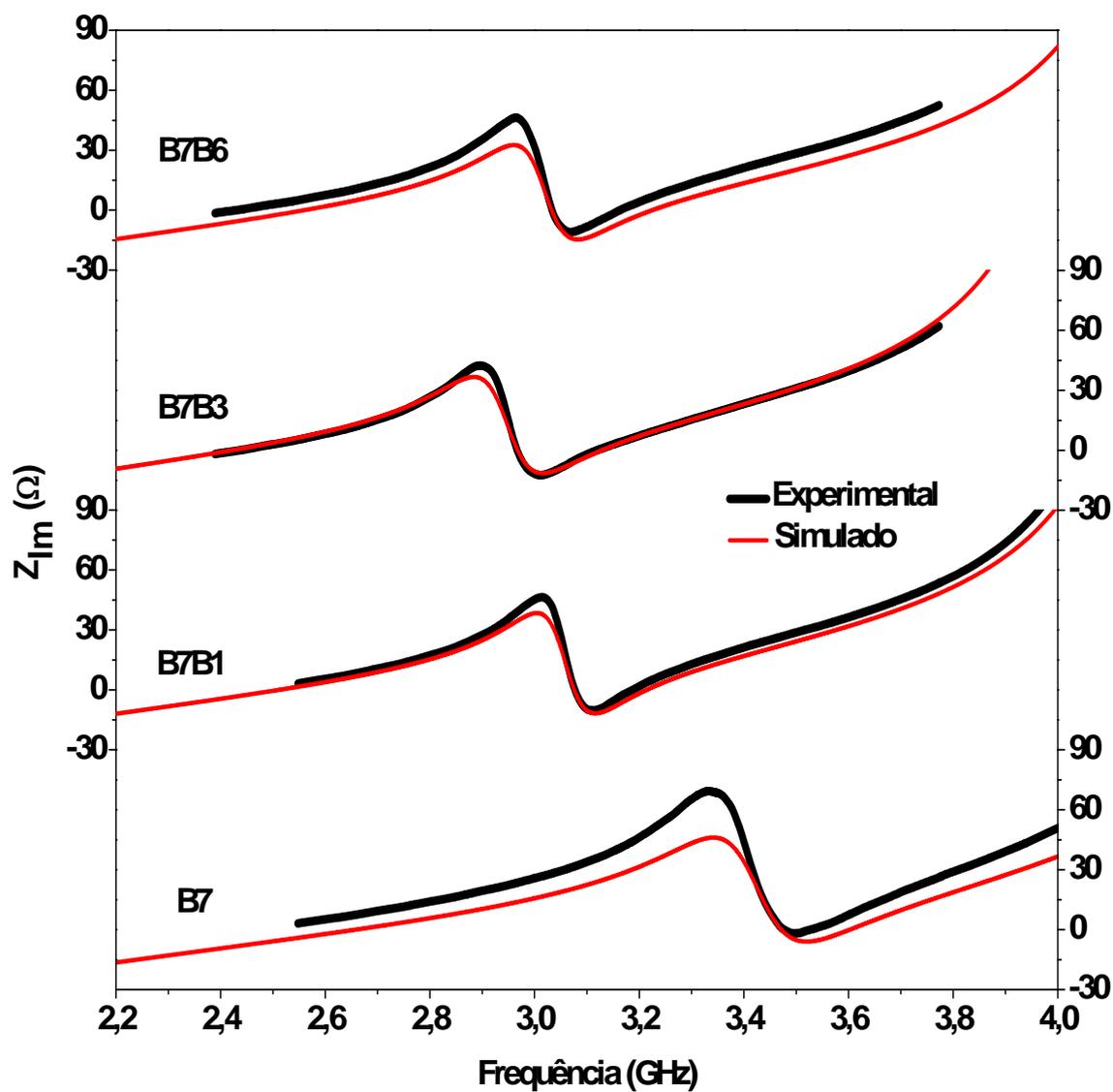


Figura 5.33 - Reatância de entrada (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 900°C durante 3h.

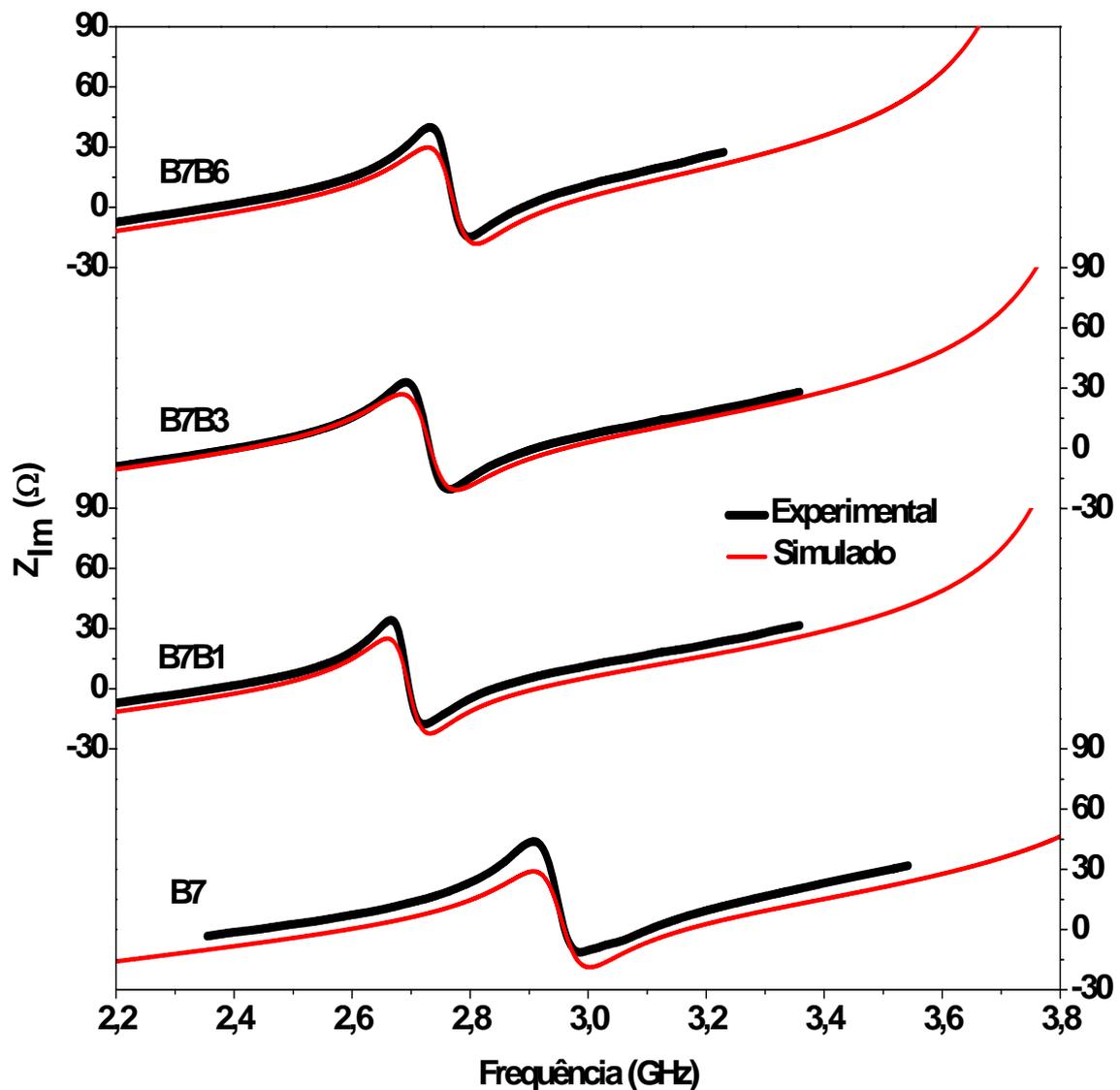


Figura 5.34 - Reatância de entrada (experimental e simulada) das amostras de B7 sinterizadas a 1000°C durante 3h.

Observa-se um bom ajuste entre as curvas experimentais e simuladas, o que resulta na proximidade das curvas de impedância de entrada. Apesar das características de radiação não terem sido avaliadas experimentalmente, as características de impedância e perda de retorno estão bem próximas. Desta forma, pode-se aceitar que as características de radiação estimadas pelo HFSS devem ser próximas à experimental.

Os diagramas de radiação da maioria das amostras são parecidos com o mostrado na Figura 5.35, sendo que somente a amostra B7B3 sinterizada na menor temperatura apresentou um diagrama diferente, como pode ser visto na Figura 5.36. Tanto na Figura 5.35 quanto na 5.36, percebe-se que a maior parte da radiação encontra-se na direção $\theta = 0$, similar a um dipolo magnético curto, indicando a operação da DRA no modo $HE_{11\delta}$. Além disso, observa-se uma simetria dos campos em relação ao excitador ($\theta = 0$).

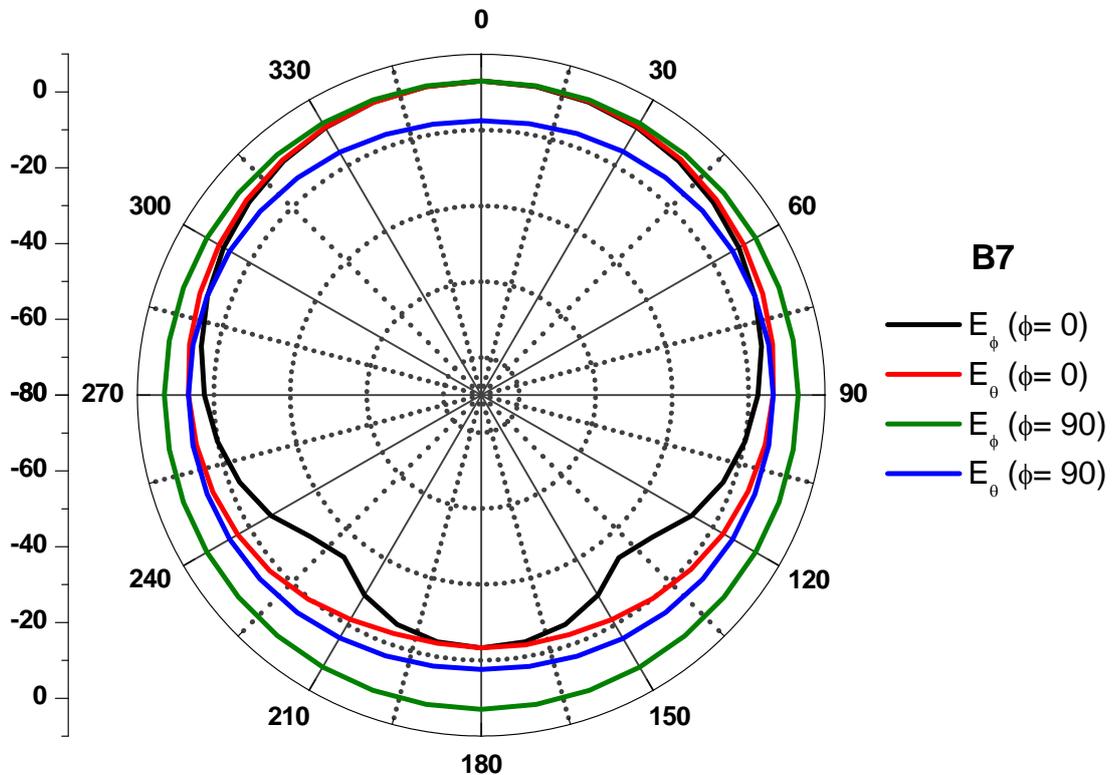


Figura 5.35 - Diagrama de radiação simulado da B7 sinterizada a 900°C durante 3h.

A partir do diagrama de radiação, os parâmetros de cada uma das antenas foram calculados e ilustrados na Tabela 5.20. O maior ganho e a maior eficiência foram apresentados pela amostra B7 sinterizada na menor temperatura, já os menores valores foram para a amostra B7B3 também sinterizada na menor temperatura.

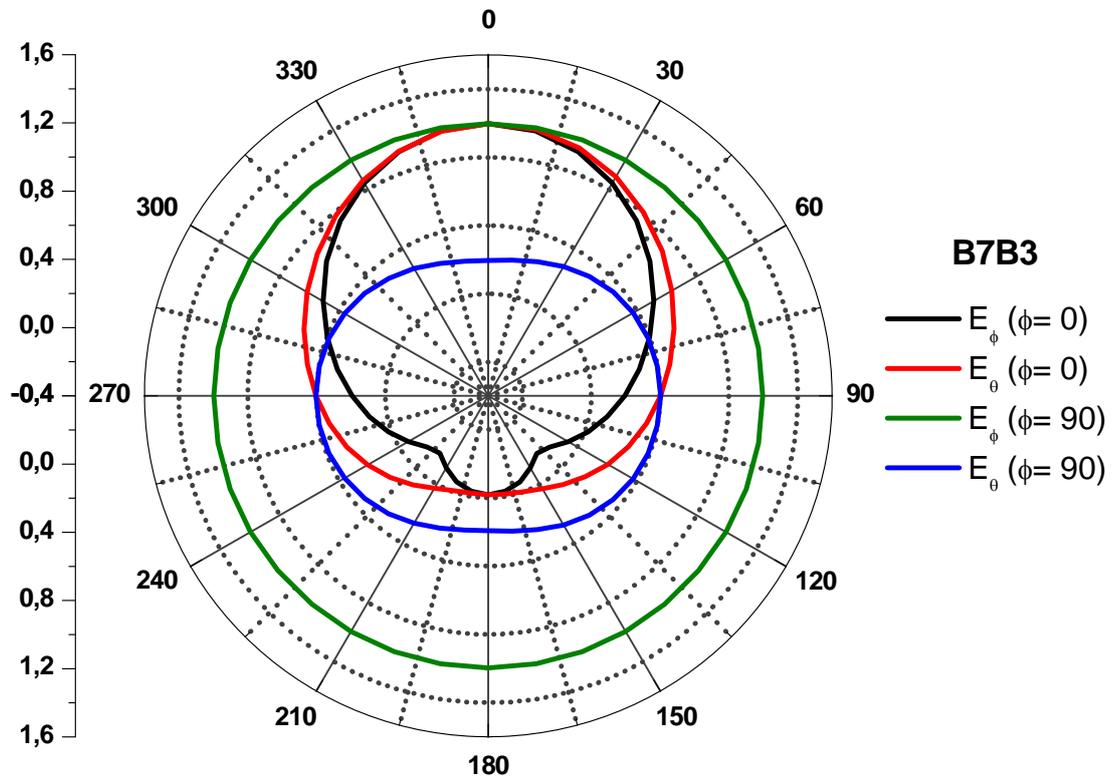


Figura 5.36 - Diagrama de radiação simulado da B7B3 sinterizada a 900°C durante 3h.

Tabela 5.20 - Parâmetros de radiação estimados pelo HFSS para as amostras de B7 com e sem adição de B₂O₃.

Amostra	Sinterização	e ₁ (µm)	e ₂ (µm)	Ganho (dB)	Eficiência (%)
B7	900°C/3h	146,90	77,50	3,17	94,35
B7B1	900°C/3h	81,00	34,00	2,34	85,10
B7B3	900°C/3h	80,70	34,00	2,08	75,49
B7B6	900°C/3h	154,40	53,31	3,06	88,83
B7	1000°C/3h	146,90	77,50	2,32	93,22
B7B1	1000°C/3h	81,00	34,00	2,00	89,56
B7B3	1000°C/3h	80,70	34,00	1,75	76,88
B7B6	1000°C/3h	154,40	53,31	2,25	90,61

5.6.3 Simulação das amostras de B8 com e sem adição de B₂O₃

As Figuras 5.37 a 5.42 ilustram as curvas de perda de retorno, resistência de entrada e reatância de entrada, simuladas e experimentais, de todas as amostras. Na Tabela 5.21 são apresentados os valores utilizados para simulação de cada amostra.

Tabela 5.21 - Parâmetros utilizados na simulação para as amostras de B8 com e sem adição de B₂O₃.

Amostra	Sinterização	a (mm)	h (mm)	a/h	ϵ_r	e_1 (μm)	e_2 (μm)
B8	900°C/3h	8,395	8,894	0,944	17,40	153,40	73,00
B8B1	900°C/3h	7,488	7,610	0,984	34,90	118,60	55,00
B8B3	900°C/3h	7,809	7,999	0,976	26,76	71,40	37,00
B8B6	900°C/3h	7,977	8,939	0,892	23,51	120,00	36,00
B8	1000°C/3h	7,359	7,387	0,996	42,78	165,80	91,10
B8B1	1000°C/3h	7,178	7,558	0,950	42,04	89,90	32,00
B8B3	1000°C/3h	7,166	7,800	0,919	49,36	87,00	54,00
B8B6	1000°C/3h	7,357	7,757	0,948	45,54	130,12	91,10

Os valores mostrados na Tabela 5.22 são extraídos observando-se as Figura 5.37 a 5.40. Com base nos gráficos e na Tabela, percebe-se uma excelente convergência das perdas de retorno experimentais e simuladas, com erro máximo de 0.13% para a amostra B8B6 na menor temperatura de sinterização. Percebe-se também que os valores de largura de banda estão aproximadamente próximos aos experimentais. O valor de intensidade da perda de retorno em ressonância mostra que os valores estão bem ajustados, possuindo um erro máximo de 0,42 dB para amostra B8 na maior temperatura de sinterização, o que representa um erro percentual de 0,86 %.

Tabela 5.22 - Características das curvas de Perda de Retorno e Impedância para as amostras de B8 com e sem adição de B₂O₃.

Características		900°C/3h				1000°C/3h			
		B8	B8B1	B8B3	B8B6	B8	B8B1	B8B3	B8B6
F ₀	Exp.	3,725	3,204	3,327	3,319	3,143	2,972	2,858	2,924
	HFSS	3,724	3,203	3,329	3,315	3,142	2,972	2,855	2,924
	erro	0,03%	0,04%	0,05%	0,13%	0,036%	0,041%	0,09%	0,02%
S ₁₁	Exp.	-59,716	-53,229	-38,186	-58,513	-48,195	-48,391	-52,463	-48,357
	HFSS	-59,666	-53,019	-38,058	-58,966	-47,779	-48,330	-52,304	-48,570
	erro	0,08%	0,39%	0,33%	0,77%	0,86%	0,13%	0,30%	0,44%
Largura de Banda a -10dB (%)	Exp.	4,473	2,248	3,017	3,319	2,087	2,093	2,067	1,763
	HFSS	5,103	2,925	4,030	4,062	2,722	2,591	2,934	2,418
	erro	12,36%	23,16%	25,14%	18,29%	23,36%	19,24%	29,54%	27,11%
RMAX (W)	Exp.	84,854	55,674	64,098	65,336	55,906	60,446	54,060	53,437
	HFSS	66,184	53,739	62,188	57,496	52,246	52,385	51,454	51,030
	erro	22,00%	3,47%	2,98%	12,00%	6,54%	13,33%	4,82%	4,50%

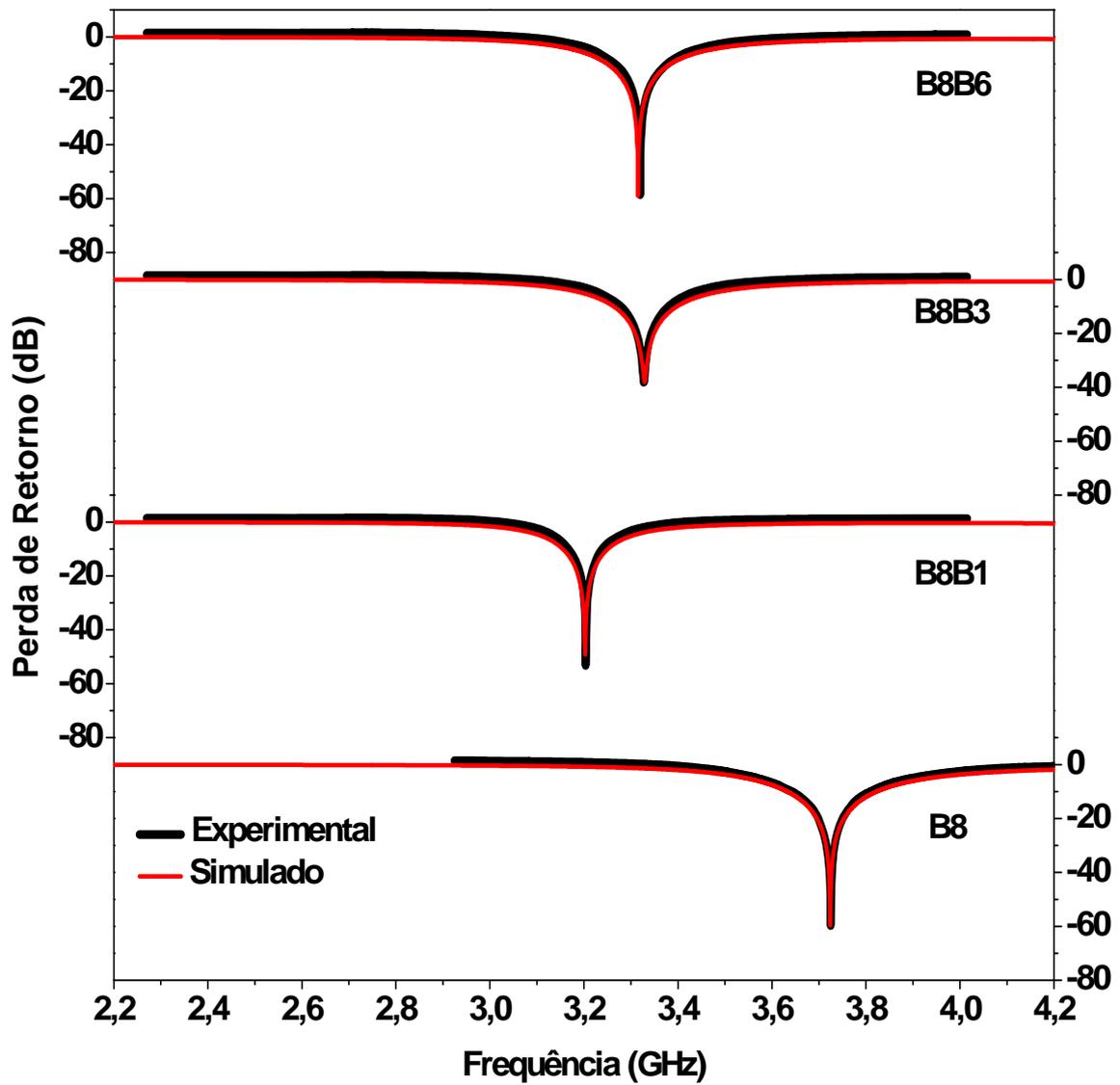


Figura 5.37 - Perda de Retorno (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 900°C durante 3h.

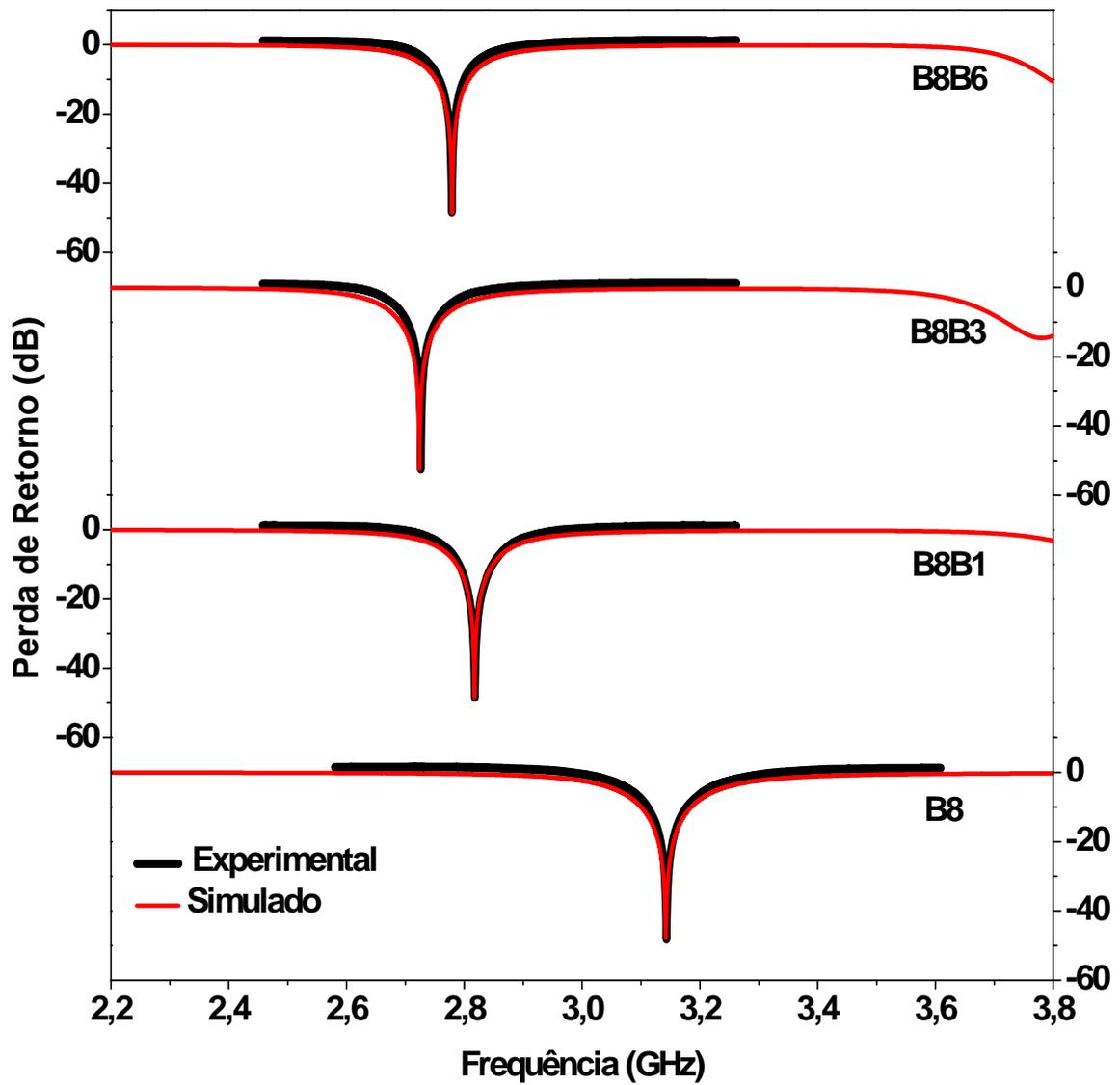


Figura 5.38 - Perda de Retorno (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 1000°C durante 3h.

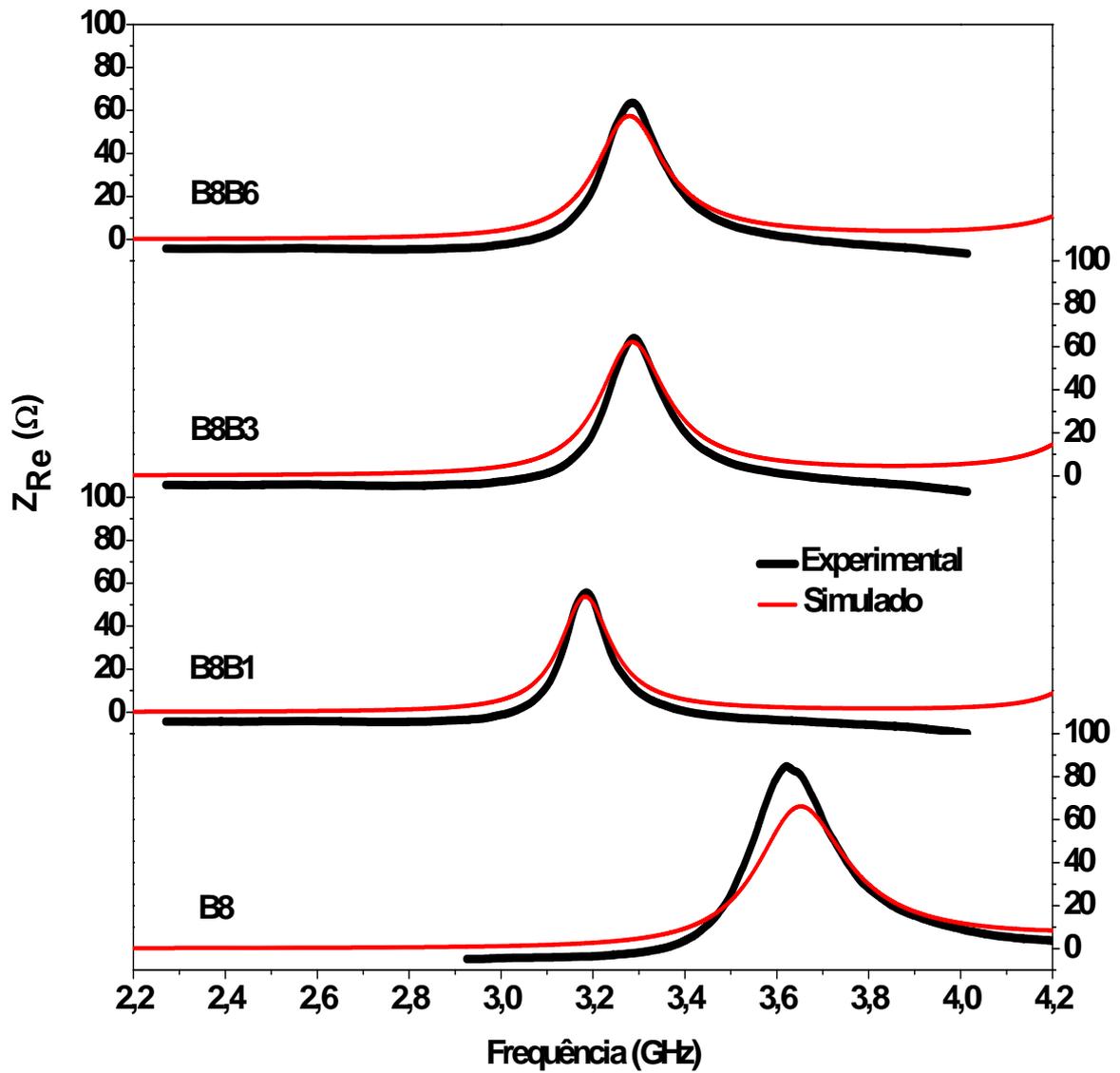


Figura 5.39 - Resistência de entrada (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 900°C durante 3h.

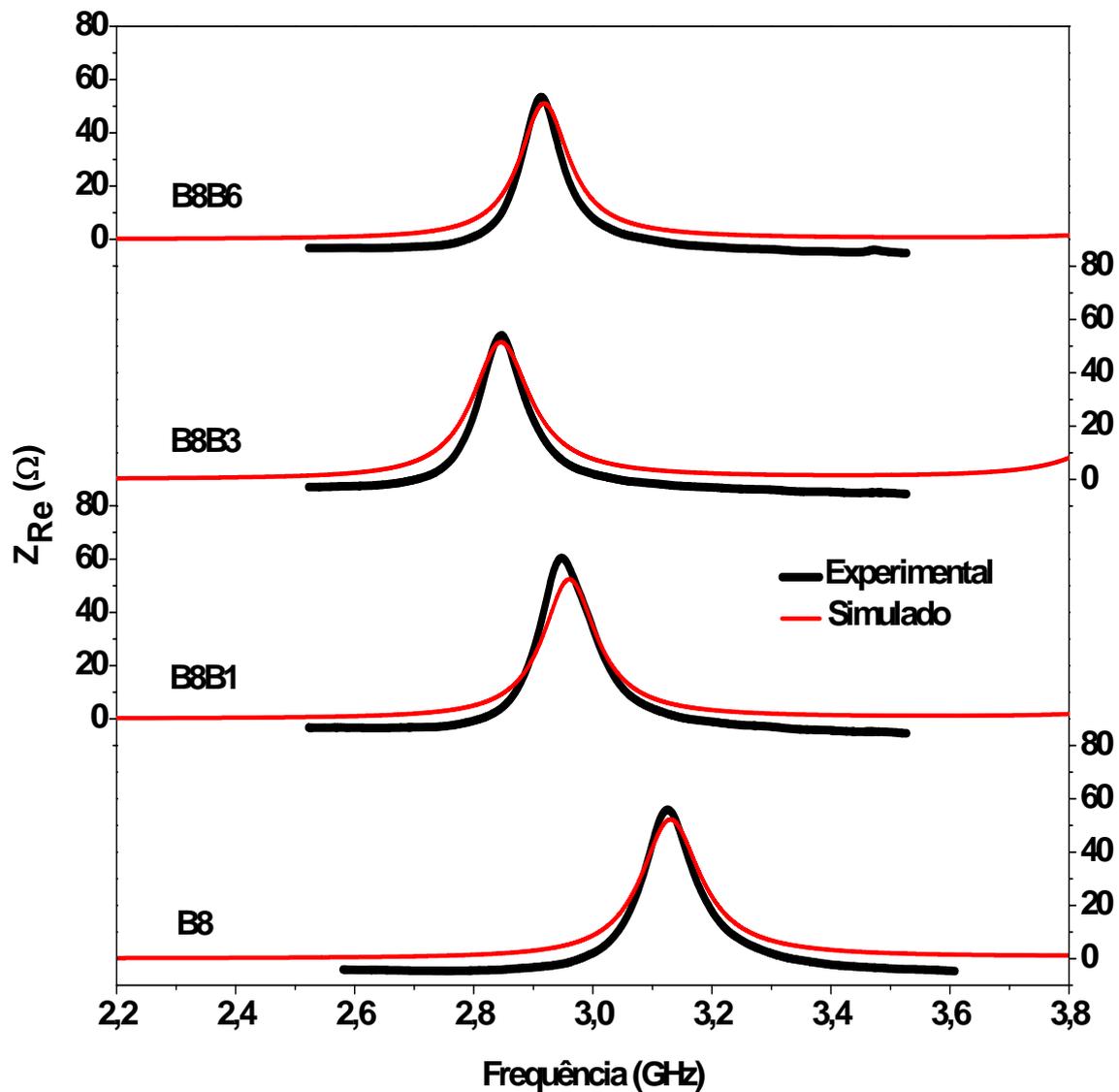


Figura 5.40 - Resistência de entrada (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 1000°C durante 3h.

As Figuras 5.40 e 5.41 ilustram as impedâncias de entrada experimental e simulada. Através destas Figuras, nota-se que a diferença entre as medidas experimentais e a simulação da maior parte das amostras é pequena, por exemplo, amostra B8B3 sinterizada na menor temperatura está em perfeito ajuste, possuindo apenas um pequeno deslocamento em frequência do pico de ressonância, o que possibilita a variação de 0,42 dB na intensidade da perda de retorno.

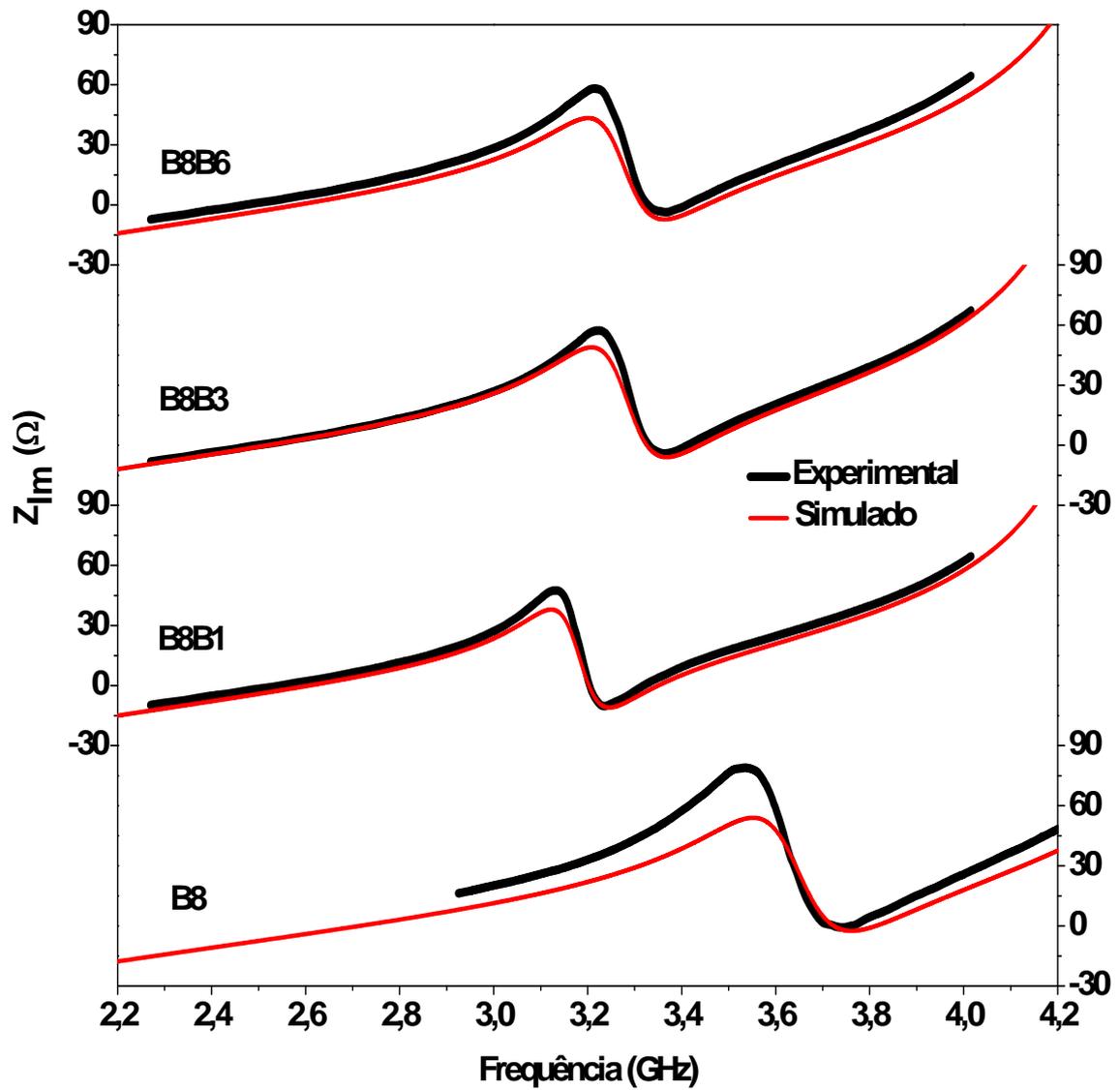


Figura 5.41 - Reatância de entrada (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 900°C durante 3h.

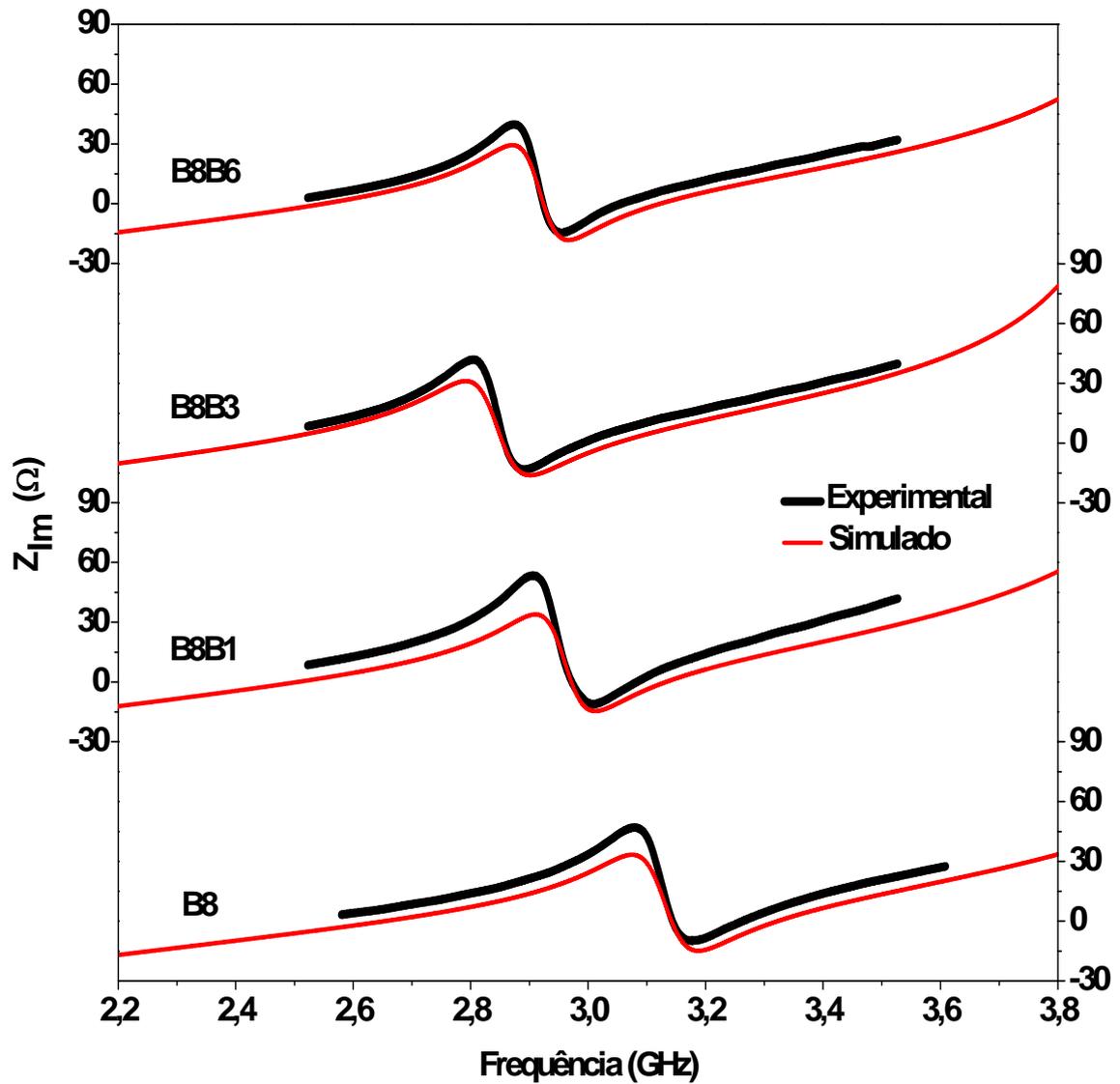


Figura 5.42 - Reatância de entrada (experimental e simulada) das amostras de B8 sinterizadas a 1000°C durante 3h.

Os diagramas de radiação das amostras foram similares ao mostrado na Figura 5.35. Os parâmetros de cada uma das antenas foram calculados a partir do diagrama de radiação e são ilustrados na Tabela 5.23. O maior ganho e a maior eficiência foram apresentados pela amostra B8 sinterizada na menor temperatura, já os menores valores foram para a amostra B8B3 sinterizada na maior temperatura.

Tabela 5.23 - Parâmetros de radiação estimados pelo HFSS para as amostras de B8 com e sem adição de B₂O₃.

Amostra	Sinterização	e₁ (μm)	e₂ (μm)	Ganho (dB)	Eficiência (%)
B8	900°C/3h	153,40	73,00	3,31	94,66
B8B1	900°C/3h	118,60	55,00	2,46	85,13
B8B3	900°C/3h	71,40	37,00	2,32	77,04
B8B6	900°C/3h	120,00	36,00	2,61	85,34
B8	1000°C/3h	165,80	91,10	2,52	89,51
B8B1	1000°C/3h	89,90	32,00	1,89	79,77
B8B3	1000°C/3h	87,00	54,00	1,64	68,33
B8B6	1000°C/3h	130,12	59,00	2,20	88,46

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um novo material baseado no titanato de cálcio (CTO) e sua utilização em Micro-ondas e como Antena Ressonadora Dielétrica (DRA). Neste capítulo serão descritas as conclusões e perspectivas futuras deste trabalho.

6.1. Conclusões

Como conclusões tem-se que:

- Com o crescimento da temperatura de sinterização, a densidade das amostras de B7 aumenta, enquanto que nas amostras com adição de B_2O_3 diminuem;
- Com o crescimento da temperatura de sinterização tanto as densidades das amostras padrões (B8) quanto as com adição B_2O_3 aumentam;
- Através das micrografias percebe-se que as amostras de B7 tanto a $900^\circ C/3h$ quanto a $1000^\circ C/3h$ sofreram mais modificações com a adição de B_2O_3 do que as amostras de B8;
- Em radiofrequência a temperatura ambiente, nota-se que tanto as ϵ_r das amostras padrões (B7 e B8) quanto as amostras com adição de B_2O_3 , aumentam com o crescimento da temperatura de sinterização, e diminuem com o aumento da frequência;
- Em radiofrequência a temperatura ambiente os valores da $tg\delta$ tendem a decrescer com o aumento da frequência, com exceção da amostra B7B3 sinterizada a $900^\circ C/3h$;
- Em radiofrequência a temperatura ambiente o maior valor encontrado de ϵ_r (52,27) foi para a amostra B8B3 sinterizada a $1000^\circ C/3h$, e o menor valor (18,50) foi para a amostra padrão (B8) sinterizada a $900^\circ C/3h$;

- Em radiofrequência a temperatura ambiente os menores valores de $\text{tg}\delta$ foram, $2,13 \times 10^{-3}$ e $2,25 \times 10^{-3}$, para as amostras B7 e B8 sinterizadas a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$, respectivamente, na frequência de 1MHz;
- Para todas as amostras é observado um aumento da σ_{ac} e uma diminuição da Z_{Re} com o aumento da temperatura;
- Em altas frequências nota-se uma junção das curvas de Z_{Im} das amostras padrões (B7 e B8) com o aumento da temperatura, indicando uma possível liberação de carga espacial;
- O aumento da temperatura ocasiona o deslocamento do pico do M_{Im} para maiores frequências, indicando que ocorre um mecanismo de relaxação bem definido ao longo da faixa de frequência, sendo o processo de condutividade (transporte de carga) e polarização elétrica termicamente ativados;
- Na comparação das energias de ativação dos valores obtidos tanto pela σ_{dc} quanto pela f_{max} , apontam que nos processos de condução e relaxação de todas as amostras, houve o mesmo tipo de portadores de carga;
- Somente para as amostras B7B6 e B8B1 é que a adição de B_2O_3 não aumenta o valor da ϵ_r nas medidas de micro-ondas;
- Somente a amostra B8B6 sinterizada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$ apresentou um decréscimo no valor da $\text{tg}\delta$;
- Os valores de τ_f que puderam ser obtidos são positivos e relativamente altos, principalmente com adição de 3% de B_2O_3 ;
- O HFSS mostrou-se bastante eficiente na simulação das DRAs, ajustando com pequenos erros as características de perda de retorno e impedância de entrada.
- Os valores das amostras B7 e B8 nas medidas de densidade aparente, microondas, RF, Micro-ondas e como DRA foram bem diferentes das

apresentadas por COSTA (2012), mas deve ser ressaltado que a moagem foi feita em reatores e esferas de diferentes composições, o que possivelmente alterou as propriedades dos materiais.

- Os resultados das amostras estudadas são importantes para o desenvolvimento de capacitores cerâmicos, para aplicações em dispositivos de rádiofrequência e microondas.
- O material estudado pode ser utilizado como uma antena ressoadora dielétrica.

6.2. Perspectivas Futuras

- Emprego de novas metodologias para obtenção do material cerâmico;
- Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais como Infravermelho e Raman;
- Resolução de estrutura para identificação definitiva das fases presentes nos materiais;
- Estudo da adição de outros fundentes, como por exemplo, o óxido de bismuto (Bi_2O_3), para melhorar as características dielétricas dos materiais;
- Comparar o desempenho das amostras produzidas através de outros métodos de excitação (microfita, abertura, guia de onda coplanar, etc.);
- Desenvolver uma metodologia para aumentar a largura de banda das DRAs desenvolvidos através de empilhamento;
- Caracterizar o comportamento dos materiais desenvolvidos utilizando outros tipos de geometria, como por exemplo, o meio cilindro ou o retangular;

- Comparar o desempenho das DRAs com a antena de microfita através da fabricação deste tipo de antena, utilizando o substrato produzido a partir dos materiais desenvolvidos nesta dissertação;
- Avaliar os diagramas de radiação das amostras produzidas através de medições experimentais em câmara anecóica (são salas blindadas em que as paredes, o teto e o chão são cobertos por material absorvente, que elimina as reflexões das ondas mecânicas como o som) utilizando um aparato de medição de antenas.

Produções Científicas e Contribuições

Artigos publicados em periódicos internacionais

1. A. D. S. Bruno Costa, M. C. Romeu, R. C. S. Costa, **T. S. M. Fernandes**, F. W. de O. Amarante, M. A. S. da Silva, G. D. Saraiva and A. S. B. Sombra. HIGH THERMAL STABILITY OF MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_3$ CERAMICS, Journal of Advanced Dielectrics, v. 01, n.4, 411-427, 2011;

2. A. D. S. Bruno Costa, D. G. Sousa, R. C. S. Costa, F. W. de O. Amarante, **T. S. M. Fernandes**, G. D. Saraiva, M. A. S. da Silva and A. S. B. Sombra. High thermal stability of the microwave dielectric properties of $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_{3-\delta}$ alloys, Physica Scripta, vol. 84, 055701, 1-7, 2011;

3. J. S. Almeida, **T. S. M. Fernandes**, A. J. M. Sales, M. A. S. Silva, G. F. M. P. Júnior, H. O. Rodrigues, A. S. B. Sombra. STUDY OF THE STRUCTURAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF Bi_2O_3 AND PbO ADDITION ON BiNbO_4 CERAMIC MATRIX FOR RF APPLICATIONS, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 22, p. 978-987, 2010.

Artigos submetidos em periódicos internacionais

1. M. A. S. da Silva, **T. S. M. Fernandes** and A. S. B. Sombra. A New Method for the Measurement of the Microwave Temperature Coefficient of Resonant Frequency (τ_f).

Submetido no Journal of Applied Physics (março de 2012)

Trabalhos apresentados em congressos

1. Bruno Costa, A. D. S.; Costa, R. C. S.; Amarante, F. W. O. ; **Fernandes, T. S. M.**; SARAIVA, G. D.; SILVA, M. A. S.; Sombra, A. S. B. Microwave Dielectric Properties of $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_{3-\delta}$ (CNLTOX). Em: International Microwave and

Optoelectronics Conference (IMOC), Natal, 29 de outubro a 01 de novembro de 2011.

2. FILHO, A. F. G. F.; LOPES, M. V. P.; **FERNANDES, T. S. M.**; SOMBRA, A. S. B. Sensor Óptico para Medidas de Altas Correntes em Geração e Transmissão Elétricas. Em: VI Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (CITENEL), Fortaleza, 17 a 19 de agosto de 2011.
3. **Fernandes, T. S. M.**; Silva, M. A. S.; Simão, S. H. C.; Silva, C. C.; Sales, J. C; Sombra, A. S. B. Syntesis and Characterization of CCTO. Em: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Recife, 29 de maio a 01 de junho de 2011.
4. Silva, M. A. S.; **Fernandes, T. S. M.**; Santiago, A. A. X.; Sales, J. C; Sombra, A. S. B. Syntesis and Characterization of CTO. Em: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Recife, 29 de maio a 01 de junho de 2011.
5. RODRIGUES JUNIOR, C. A.; Silva, M. A. S.; Freitas, D. B.; **Fernandes, T. S. M.**; Sales, J. C; Sombra, A. S. B. Caracterização e estudo das propriedades elétricas e dielétricas do $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) adicionado de PbO e V_2O_5 para aplicações em rádio frequência (RF). Em: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Recife, 29 de maio a 01 de junho de 2011.
6. COSTA, A. D. S. B.; COSTA, R. C. S.; AMARANTE, F. W. O.; **FERNANDES, T. S. M.**; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Study of Microwave Properties for Dielectric Ceramics Based in Modified Calcium Titanate.. Em: 14° SBMO Simpósio Brasileiro de Micro-ondas e Optoeletrônica e o 9° CBMag Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo, Espírito Santo, 29 de agosto a 01 de setembro de 2010.
7. COSTA, A. D. S. B.; COSTA, R. C. S.; AMARANTE, F. W. O.; SILVA, M. A. S.; **FERNANDES, T. S. M.**; SOMBRA, A. S. B. Experimental and Numerical Investigation of a Dielectric Resonator Antenna (DRA): $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_3$ (CNFTOX for $x = 0$ and 0.2). Em: 19° congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, 21 a 25 de novembro de 2010.

8. COSTA, A. D. S. B.; COSTA, R. C. S.; AMARANTE, F. W. O.; **FERNANDES, T. S. M.**; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Microwave Dielectric Properties of $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_3$ (CNFTOX) Ceramic Alloys. Em: 19º congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão, 21 a 25 de novembro de 2010.

Trabalhos apresentados encontros nacionais e internacionais

1. **Fernandes, T. S. M.**; Simão, S. H. C.; Silva, M. A. S.; Sombra, A. S. B. EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF A DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA (DRA): $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{O}_3$ (CNBTO_x for $x=0.7$) WITH ADDITION OF B_2O_3 . Em: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Campos do Jordão, 06 a 10 de novembro de 2011.
2. **Fernandes, T. S. M.**; Simão, S. H. C.; Silva, M. A. S.; Sombra, A. S. B. Dielectric and and Electric Properties with Temperature Variation $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{O}_3$ (CNBTO_x for $x=0.7$) with addition of B_2O_3 . Em: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Campos do Jordão, 06 a 10 de novembro de 2011.
3. **Fernandes, T. S. M.**; Simão, S. H. C.; Silva, M. A. S.; Sombra, A. S. B. Dielectric and Electric Properties of $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{O}_3$ (CNBTO_x for $x=0.7$) with addition of B_2O_3 at Room Temperature. Em: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Campos do Jordão, 06 a 10 de novembro de 2011.
4. Silva, M. A. S.; **Fernandes, T. S. M.**; Santiago, A. A. X.; Sombra, A. S. B. EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF A DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA (DRA): CaTiO_3 (CTO). Em: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Campos do Jordão, 06 a 10 de novembro de 2011.
5. Silva, M. A. S.; **Fernandes, T. S. M.**; Santiago, A. A. X.; Sombra, A. S. B. Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (BTNO). Em: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Campos do Jordão, 06 a 10 de novembro de 2011.
6. Silva, M. A. S.; **Fernandes, T. S. M.**; Santiago, A. A. X.; Sombra, A. S. B. Dielectric and and Electric Properties of Ceramic Matrices of CaTiO_3 (CTO) - $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

- (BTNO) at Room Temperature. Em: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Campos do Jordão, 06 a 10 de novembro de 2011.
7. C. C. Silva; **Fernandes, T. S. M.**; Sombra, A. S. B. Study of Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) with Addition of La_2O_3 and Si_2O_3 with Temperature Variation. Em: Encontro de Física, Foz do Iguaçu, 05 a 10 de junho de 2011.
 8. AMARANTE, F. W. O. ; COSTA, A. D. S. B.; SARAIVA, G. D.; **FERNANDES, T. S. M.**; COSTA, R. C. S.; Sombra, A. S. B.; BELO, J. S. Structural Analysis of the Perovskite Series $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Em: IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Ouro Preto, 24 a 28 de outubro de 2010.
 9. C. C. Silva ; T. S. M. Fernandes; M. A. S. Silva; M. M. Costa ; A. S. B. Sombra. Behavior Dielectric Properties of Ceramic System ($\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$) added to V_2O_5 with Temperature Variation. Em: 6th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications (BDS), Madrid, 07 a 10 de setembro de 2010.
 10. **FERNANDES, T. S. M.**; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; SANTOS, M. R. P.; SILVA, C. C. BEHAVIOR STRUCTURAL AND ELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) WITH ADDITION OF $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, WITH TEMPERATURE VARIATION. Em: XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, 10 a 14 de maio de 2010.
 11. **FERNANDES, T. S. M.**; SILVA, M. A. S.; A. S. B. SOMBRA; SANTOS, M. R. P.; SILVA, C. C. Behavior Structural and Electric Properties of Ceramic System ($\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$) with Addition of V_2O_5 , with Temperature Variation. Em: XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia, 10 a 14 de maio de 2010.
 12. **FERNANDES, T. S. M.**; SILVA, M. A. S.; GRAÇA, M. P. F.; VALENTE, M. A.; SOMBRA, A. S. B.; SILVA, C. C. Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) with Addition of La_2O_3 and SiO_2 with Temperature Variation. Em: 10th International Workshop on Non-Crystalline Solids, Barcelona, 21 a 23 de abril de 2010.

Referências Bibliográficas

AHMED, M. A.; BISHAY, S. T. Effect of annealing time, weight pressure and Fe doping on the electrical and magnetic behavior of calcium titanate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 446-450, 2009.

ALMEIDA, J. M. A. **Propriedades estruturais de L-arginina.HCl.H₂O pura e dopada com ferro usando difração de raios-X com n-feixes**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, 2007.

ALMEIDA, A. F . L . et al. Experimental and numerical investigation of ceramic dielectric resonator (dra) : CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO). **Physica B**, v. 403 , p . 586-594 , 2008.

AL-ZOUBI, A. S. *et al.* A Linear Rectangular Dielectric Resonator Antenna Array Fed by Dielectric Image Guide With Low Cross Polarization. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 58, n. 3, p. 697-705, March 2010.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8^a ed, LTC: Rio de Janeiro, 2008.

BALANIS, C. A. **Teoria de Antenas: Análise e Síntese**. 3^a ed., v. 1 e 2, Rio de Janeiro: LTC, 2009.

BARBOSA, V. C.; BREITSCHAFT, A. M. S. Um aparato experimental para o estudo do princípio de Arquimedes. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, V. 28, n. 1, p. 115- 122, 2006.

BENDERSKY, L. A. *et al.* Ca₄Nb₂O₉-CaTiO₃: Phase Equilibria and Microstructures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 160, p. 257- 271, June 2001.

BEZERRA, M. J. O. da S. **Síntese e Caracterização da Ferrita de MnZn Obtida pelo Método dos Citratos Precursores**. Dissertação (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

BHALLA, A. S. *et al.* The perovskite structure – a review of its role in ceramics science and technology. **Materials Research Innovation**, v. 4, n. 1, p. 3 -26, 2000.

BUERKLE, A. *et al.* Compact slot and dielectric resonator antenna with dual-resonance, broadband characteristics. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 53, n. 3, p. 1020-1027, March 2005.

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8^a nd, John Wiley & Sons, Inc, 2010.

CARTER, C. B.; Norton, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Spring, Nova York, 2007.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.

CHEN, Y. C.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K. **Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization**. John Wiley & Sons, Inc., 2004.

CHEN, Y. C. *et al.* Microwave dielectric properties of 0.95MgTiO₃–0.05CaTiO₃ for application in dielectric resonator antenna. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 347-351, 2009.

COSTA, A. D. S. B. **Estudo da estabilidade térmica e estrutural de matrizes de Ca (Nb_{1/2}Y_{1/2})_xTi_{1-x}O₃ Y = Bi, Fe e Ca (Nb_{1/2}Li_{2/3})_xTi_{1-x}O_{3-δ} e seu uso em antenas dielétricas ressoadoras (DRAs) em microondas**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fevereiro de 2007.

COSTA, R. C. de S. **Estudo Experimental e Numérico de uma Antena Ressonadora Dielétrica Baseada em CaTi_{1-x}(Nb_{1/2}Li_{2/3})_xO_{3-δ} (CNLTO) e CaTi_{1-x}(Nb_{1/2}Ln_{1/2})_xO₃ (Ln = Bi (CNBTO) e Fe (CNFTO)) para Aplicações em Bluetooth**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Agosto de 2007.

COSTA, M. M. *et al.* Dielectric and impedance properties' studies of the lead doped (PbO)- Co₂Y type hexaferrite (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ (Co₂Y)). **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 35-39, 2010.

COSTA, M. M. *et al.* Impedance and modulus studies of magnetic ceramic oxide Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ (Co₂Y) doped with Bi₂O₃. **Journal of Applied Physics**, v. 110, 034107, 2011.

COSTA, R. C. de S. *et al.* Structural Properties of $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Li}_{2/3})_x\text{O}_{3-\delta}$, **Physica B**, 2009.

COURTNEY, W. E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, vol. MTT-18, n. 8, p. 476 – 485, Agosto de 1970.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas dos filmes espessos dos compósitos $(\text{BaTiO}_3)_x - (\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ e $(\text{BaTiO}_3)_x - \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)_{1-x}$ obtidos pela técnica de “screen printing”**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, 2004.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $\text{GdIG}_x\text{YIG}_{1-x}$ e suas aplicações em componentes de micro-ondas**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, 2007.

FREITAS, M. R. de. **Preparação e Caracterização de Corpos Cerâmicos de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.01; 0.05$ e 0.10)**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2005.

FURTADO, J. G. M. Correlações entre fenômenos de grão e contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

GANGWAR, R. K. *et al.* Microwave dielectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_{1-x})\text{TiO}_3$ (ZMT) ceramics for dielectric resonator antenna application. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 10195-10202, 2011.

GOLDSTEIN, J. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A text for biologist, Materials Scientists, and Geologists**. Plenum Press, New York, 2^a ed., 1992.

HA, J. Y. *et al.* Microwave dielectric properties of Bi_2O_3 doped $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{T}_x]\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2413-2416, 2003.

KANG, S.-J. L. **Sintering (Densification, Grain Growth and Microstructure)**. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

KISHK, A. A. **Fundamentals of Antennas**. Chapter 1 on Antennas for Base Stations in Wireless Communications, Edited by Zhi Ning Chen and Kwai-Man Luk, by The McGraw Hill Companies, 2009.

KOBAYASHI, Y.; KATOH, M. Microwave measurement of dielectric properties of low loss materials by the dielectric rod resonator method. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 7, n. MTT-33, p. 586 – 592, 1985.

KRAUS, J. D. **Electromagnetics**. 4^a ed, McGraw-Hill, 1991.

LALINA, J. N.; CLEARY, D. A. **Principles of Inorganic Materials**. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-43418-3, 2005.

LEUNG, K. W. Complex resonance and radiation of hemispherical dielectric-resonator antenna with a concentric conductor. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 49, n. 3, p. 524-531, 2001.

LIU, P. *et al.* Microwave dielectric properties of low-temperature sintered $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}]\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 24 p. 1761–1764, 2004.

LONG, S. A.; MCALLISTER, M. W.; SHEN, L. C. The Resonant Cylindrical Dielectric Cavity Antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, vol. 31, p. 406-412, 1983.

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

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, apostila, 2006.

MEDEIROS, A. M. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método sol-gel protéico**. Dissertação (Dissertação de mestrado), Universidade Federal do Ceará, 2007.

MENEZES, C. T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, 2007.

MONGIA, R.K. , ITTIPIBOON, A. Theoretical and experimental investigations on rectangular dielectric resonator antennas. **IEEE Transactions Antenna Propagation**, v. 45, n. 9, p. 1348–1356, 1997.

MORA, N. D. Apostila de Materiais Elétricos. Unioeste, Laboratório de Materiais, Foz do Iguaçu, 2010.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics (Materials-Properties-Applications)**. 2ª nd, England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

PENG, Z. *et al.* Dielectric resonator antennas using high permittivity ceramics. **Ceramics International**, p. 1211-1214, 2004.

PEREIRA, F. M. M. *et al.* Experimental and numerical investigation of a magnetic resonator antenna based on the M-type hexaferrite ($Ba_x Sr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$). **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 52, n. 2, 2010.

PETOSA, A. *et al.* Recent Advances in Dielectric Resonator Antenna Technology. **IEEE Antennas and Propagation Magazine**, v.40, n. 3, p. 35-48, 1998.

PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Norwood, MA: Artech House, ISBN 978-1-59693-206-7, 2007.

PIRES JÚNIOR, G. F. M. **Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) adicionadas com PbO e Bi_2O_3 para aplicação em dispositivos de RF e micro-ondas**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, 2010.

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

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2ª nd, New York: Marcel Dekker, 2003.

RAJPUT, S. S. *et al.* Design of microwave dielectric resonator antenna using MZTO–CSTO composite. **Ceramics International**, 2011.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2ª nd, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1995.

RICE, R. W. **Ceramic Fabrication Technology**. New York: Marcel Dekker, ISBN 0-8247-0853-9, 2003.

RIETVELD, H. Line Profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967.

RODENES, E. M. **Diseño de Antenas Dieléctricas para Sistemas de Comunicaciones Inalámbricos Operando em la Banda de Ondas Milimétricas**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Politécnica de Valência, 2011.

ROUT, S. K. *et al.* Frequency-temperature response of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramic prepared by soft chemical route: Impedance and modulus spectroscopy characterization. **Applied Physics**, v. 10, p. 917-922, 2010.

SADIKU, M. N. O. **Elementos de Eletromagnetismo**. 3^a ed, Bookman, 2006.

SANTOS, M. R. P. *et al.* Electrical properties of the electroceramic composite in the microwave frequency range: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PFN)– $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ (CRFO) **Physica Scripta**, v.78, p. 65704-65709, 2008.

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

SEGAL, D. **Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials**. Chemistry of Solid State Materials, Cambridge University Press, 1989.

SILVA, R. S. **Síntese e propriedades dieléctricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) sinterizadas a laser**. Tese (Tese de Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (USP), 2006.

SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering**. 6^a ed, Butterworth-Heinemann, Elsevier Science, Ltd, 1999.

STERRETT, F.S.K.; KENNEDY, S.E.; SPARBERG, E.B. “**A Laboratory Investigation of Concepts in Chemistry**”. Harper & Row Publishers, New York, 1968.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. Progress in Material Science, v.46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. The Institute of Materials, ISBN 0-901716-26-X, 1993.

VENKATESH, J.; MURTHY, V. R. K. Microwave dielectric properties of (Ba,Sr)(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ dielectric resonators. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 276-279, 1999.

YASHIMA, M.; ALI, R. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO₃. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 120-126, 2009.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. **User's Guide to program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns**. 2000.

ZHAO, F. *et al.* Microstructure and microwave dielectric properties of Ca[Ti_{1-x}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_x]O₃ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 14, p. 3347-3352, 2005.