



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

**RONALDO GLAUBER MAIA DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DAS**  
**MATRIZES CERÂMICAS  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (NN) COM ADITIVO DE  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  PARA**  
**APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E MICROONDAS**

**FORTALEZA**

**2012**

RONALDO GLAUBER MAIA DE OLIVEIRA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DAS  
MATRIZES CERÂMICAS  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (NN) COM ADITIVO DE  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  PARA  
APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E  
MICROONDAS

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.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

2012

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

- 
- O51e Oliveira, Ronaldo Glauber Maia de.  
Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (NN) com aditivo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para aplicações em componentes de rádio frequência e microondas / Ronaldo Glauber Maia de Oliveira. – 2012.  
134 f.: il. color. enc. ; 30 cm.
- 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  
Orientação: Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra
1. Teleinformática. 2. Ferroeletricidade. 3. Antenas. 4. Microondas. I. Título.

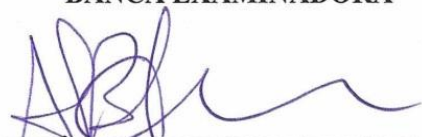
**RONALDO GLAUBER MAIA DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DAS  
MATRIZES CERÂMICAS  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (NN) COM ADITIVO DE  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   
PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E  
MICROONDAS**

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.

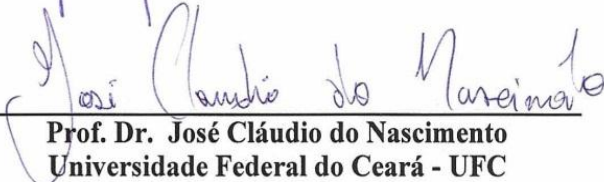
Aprovada em 22/08/2012.

**BANCA EXAMINADORA**



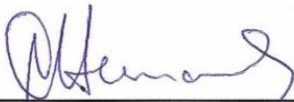
---

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



---

**Prof. Dr. José Cláudio do Nascimento**  
Universidade Federal do Ceará - UFC



---

**Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez**  
Universidade de São Paulo - USP

Dedico este trabalho aos meus pais, Taniel e Margarida; aos meus irmãos; a minha esposa, Jucilene; aos meus filhos; Mateus e Tiago, e a todos os familiares e amigos que acreditaram em mim.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus a pela saúde, coragem e paz concebida a mim durante a realização do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela orientação, pelo exemplo profissional, competência, presteza e paciência ofertada.

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

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

A todos os colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM/UFC), pela colaboração incansável, discussões e ideias para este trabalho.

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

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo pela realização das medidas de histerese.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio recebido para realização deste trabalho.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo financeiro concedido através de bolsa de estudo durante parte do curso de Mestrado.

"A mente que se abre a  
uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho  
original"

(Albert Einstein)

## RESUMO

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais e dielétricas da fase monoclinica da cerâmica ferroelétrica  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  com adição de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) nas proporções de 2, 5 e 10% em massa. Os pós  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  foram produzidos pelo método convencional de reação em estado sólido. Após a calcinação, as amostras foram prensadas na forma de pastilhas cilíndricas e, em seguida, sinterizadas. O estudo da estrutura e da composição das amostras foi feito através de difração de raios-X e Refinamento Rietveld e um estudo da morfologia foi realizado através de Microscopia Eletrônica de Varredura onde visualmente, as amostras lembram as medidas de densidade obtidas através da picnometria. A caracterização dielétrica foi realizada na faixa de radiofrequências e de microondas. Em ambos os casos, foi realizado um estudo das propriedades em relação à variação da temperatura para possível aplicação em dispositivos de RF e MW. Nosso interesse foi obter dielétricos cerâmicos com permissividade dielétrica alta, baixas perdas dielétricas e estabilidade térmica. Nas medidas realizadas em temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  obtivemos um alto valor da permissividade dielétrica ( $\epsilon'_r = 250,9$ ) com o NN10Bi (10% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) em 10 kHz e um valor da tangente de perda, relativamente baixo ( $\tan\delta = 1,80 \cdot 10^{-2}$ ) com o NN2Bi (2% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) em 1 MHz. Em temperatura variável e numa frequência fixa de 100 kHz, obtivemos um alto valor da permissividade dielétrica com  $\epsilon'_r = 440,78$  a  $440^\circ\text{C}$  com o NN2Bi e um valor de perda dielétrica em torno de  $1,81 \cdot 10^{-1}$  a  $280^\circ\text{C}$  com o NN10Bi. A medida do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) mostrou a possibilidade de atingir a estabilidade térmica ( $\tau_f = 0$ ) com o aumento do nível de adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Para o NN00 obtivemos um  $\tau_f = -3378,42 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Com a adição do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , este valor vai se aproximando do zero e atinge  $\tau_f = -250,04 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  para o NN10Bi. As medidas na faixa de microondas foram obtidas utilizando-se o método Hakki-Coleman. Uma simulação numérica foi realizada com cada amostra verificando-se a reciprocidade com os dados experimentais. Neste estudo obtivemos uma cerâmica NN10Bi, útil para a aplicação em dispositivos de antenas omnidirecionais de baixo ganho, em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de microondas, recepção de rádio e em projetos de espaçonaves.

Palavras chaves: Ferroeletricidade; cerâmicas dielétricas;  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ .



## ABSTRACT

In this present work,  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , ferroelectric ceramics have been investigated by their monoclinic phase structural and dielectric properties have been enhanced by the addition of 2, 5 and 10 wt% Bismuth.  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  powders have been produced by conventional solid-state reaction method. Milling process was carried out by using a high energy planetary mill. The calcined powders were thoroughly weighted and pressed using an axial press to make cylinder pellets for sintering. The single-phase  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  was determined by X-Ray Diffraction (XRD) technique and Rietveld refinement method, while morphology, crystal structure and phase composition were determined via Scattering Electron Microscopy (SEM) where the samples' crystal structure micrographs show nearly the density measures obtained by Pycnometry technique. Dielectric characterization was carried out over a radiofrequency (RF) and microwave (MW) range. Both cases, we have studied the properties related to temperature variation for likely applications to RF and MW devices. We have focused on obtaining dielectric ceramics with high dielectric permittivity ( $\epsilon_r$ ), low dielectric loss ( $\tan \delta$ ) and near-zero temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). Room temperature measures at  $25^\circ\text{C}$  have had a high permittivity value ( $\epsilon_r=250.9$ ) for NN10Bi (10% of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) at 10 kHz and a dielectric loss, relatively low value ( $\tan \delta = 1.80 \times 10^{-2}$ ) for NN2Bi (2% of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) at 1MHz. Varying temperature and fixed frequency at 100 kHz, we have obtained a high dielectric permittivity value ( $\epsilon_r = 440.78$  at  $440^\circ\text{C}$ ) for NN2Bi and a dielectric loss about  $1.81 \cdot 10^{-1}$  at  $280^\circ\text{C}$  for NN10Bi. Near-zero temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) has shown possibility of reaching thermal stability ( $\tau_f = 0$ ) as increasing  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition level. For NN00 we have obtained  $\tau_f = - 3378.42 \text{ ppm}^\circ\text{C}$ . More  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition provides  $\tau_f = - 250.04 \text{ ppm}^\circ\text{C}$  for NN10Bi. Microwave measures were carried out using Hakki Coleman technique. A numerical simulation was also achieved for each sample for verifying the similarity to experimental data. In this study we have obtained NN10Bi ceramics, applicable for low-gain antenna devices, for satellite communication systems, wireless internet, radar, microwave oven, radio frequency receptor and spacecraft designing.

Keywords: Ferroelectricity; dielectric ceramics;  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Curva típica de histerese da polarização versus campo elétrico (P x E) aplicado em um ferroelétrico.....	22
Figura 1.2 - Modelos ideais de óxidos do tipo perovskita com estrutura $ABO_3$ .....	25
Figura 1.3 - (a) Estrutura do $CaTiO_3$ (YASHIMA, 2009), (b) Estrutura do $SrTiO_3$ .....	26
Figura 1.4 - Estrutura do $Na_2Nb_4O_{11}$ : a) JAHNBERG, 1970 e b) MASÓ;.....	27
Figura 1.5 - Estrutura do $NaNbO_3$ .....	28
Figura 3.1 - Tensão senoidal aplicada a um capacitor ideal.....	36
Figura 3.2 - Componentes da corrente, capacitiva e perdas.....	37
Figura 3.3 - Modelos de resistência de um capacitor com perdas. (a) paralelo e (b) série.....	38
Figura 3.4 - Modelo de um capacitor real em serie com uma indutância e uma resistência.....	38
Figura 3.5 - Relação entre corrente e tensão em um capacitor ideal.....	39
Figura 3.6 - Relação entre corrente e tensão em um capacitor real.....	40
Figura 3.7 - Variação de diferentes tipos de polarização com um tempo em função do campo elétrico.....	43
Figura 3.8 - Campo elétrico uniforme manifestado dentro de um capacitor de placas paralelas A (+Q) e B (-Q), separadas por uma distância d.....	44
Figura 3.9 - Desenvolvimento de polarização por um processo de difusão lenta. $P_a$ e $P_i$ são o processos de polarização atômico e iônico, respectivamente. $P_{ds}$ é o valor final da polarização.....	45
Figura 3.10 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Debye.....	46
Figura 3.11 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Debye.....	46
Figura 3.12 - Dependência de frequência para os componentes reais e imaginárias da permissividade dielétrica no modelo de Debye.....	46
Figura 3.13 - Semicírculo no plano de $\epsilon''$ versus $\epsilon'$ ; em que $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$ , $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Debye.....	47

Figura 3.14 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole .....	49
Figura 3.15 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole .....	49
Figura 3.16 - Semicírculo no plano de $\epsilon'' \times \epsilon'$ ; em que $\epsilon_\infty/\epsilon_0=2$ , $\epsilon_s/\epsilon_0=10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole .....	50
Figura 3.17 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.....	51
Figura 3.18 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.....	51
Figura 3.19 - Semicírculo no plano de $\epsilon''$ versus $\epsilon'$ ; em que $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$ , $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Davidson.....	52
Figura 3.20 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.....	53
Figura 3.21 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.....	53
Figura 3.22 - Semicírculo no plano de $\epsilon'' \times \epsilon'$ ; onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$ , $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami .....	53
Figura 3.23 - Os arcos $\epsilon'$ versus $\epsilon''$ ; na equação de Havriliak-Negami para $\alpha = 1/3$ e $\beta = 1/2$ .....	54
Figura 3.24 - Diagrama de fasores de uma voltagem U, defasada da corrente I por um ângulo $\phi$ .....	58
Figura 3.25 - (a) Associação em série de um resistor R com um capacitor ideal C. (b) Resistência e condensador em série ao longo do intervalo da frequência de 1 MHz a 1 mHz .....	59
Figura 3.26 - Diagrama de fasores de uma corrente I, defasada da voltagem U por um ângulo $\phi$ .....	59
Figura 3.27 - (a) Associação em paralelo de um capacitor ideal C, independente da frequência, com um resistor R. (b) Resistência e condensador em paralelo ao longo do intervalo de frequência de 1 MHz 1 mHz.....	60
Figura 3.28 - Diagrama de impedância para um circuito (RC) série e sua correspondente inversão no plano complexo da admitância. Setas indicam a direção da frequência.....	60

Figura 3.29 - Diagrama de admitância para um circuito RC paralelo e sua correspondente inversão no plano complexo da impedância. Setas indicam a direção da frequência.....	61
Figura 3.30 - Diagrama de impedância complexa para uma combinação de dois circuitos R-C paralelo em série, mostrado no topo da figura, para o caso em que $1/R_1C_1 \gg 1/R_2C_2$ , o qual produz uma clara separação entre os dois semicírculos. ....	62
Figura 3.31 - (a) Circuito equivalente de um sistema com duas constantes de tempo. ( $R_0 = 10 \Omega$ , $R_1 = 20 \Omega$ , $C_1 = 0,0001 \text{ F}$ , $R_2 = 10 \Omega$ , $C_2 = 0,1 \text{ F}$ ) .....	62
Figura 3.31 - (b) Diagrama de um modelo de duas constantes tempo simulado na faixa de frequência 100 kHz – 0,01 Hz.....	62
Figura 3.32 - Diagrama de impedância complexa com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização. ....	63
Figura 3.33 - Esquemas gráficos de impedâncias experimentais. ....	63
Figura 3.34 - Várias formas geométricas para as ARD: cilíndrica, esférica, retangular, semi-esférica e as de baixo perfil as circular e a triangular .....	66
Figura 3.35 - Geometria da ARD cilíndrica. a) vista diagonal superior e b) vista lateral .....	67
Figura 4.1- Fluxograma do procedimento experimental. ....	73
Figura 4.2 - (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica .....	74
Figura 5.1 - Difratoograma: (a) amostra padrão e (b) pó calcinado de NN00. ....	83
Figura 5.2 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para o pó do NN: (a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença (Observado – Calculado). ....	84
Figura 5.3 - Difratoogramas das amostras de NN sinterizadas a 950°C e adicionadas com $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : (a) Padrão de referência; (b) NN00; (c) NN2Bi; (d) NN5Bi; (e) NN10Bi. ....	85
Figura 5.4 - Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra NN00 .....	87
Figura 5.5 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras: (a) NN2Bi; (b) NN5Bi e (c) NN10Bi.....	87
Figura 5.6 - Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C.....	90
Figura 5.7 - Tangente de perdas ( $\tan \delta$ ) em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C.....	91

Figura 5.8 - Condutividade AC em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C.....	92
Figura 5.9 - Parte real do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C .....	93
Figura 5.10 - Parte imaginaria do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C.....	94
Figura 5.11 - Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C .....	95
Figura 5.12 - Variação da Permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C .....	97
Figura 5.13 - Variação da tangente de perdas dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C .....	98
Figura 5.14 - Variação da condutividade ac em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C .....	100
Figura 5.15 - Variação da impedância real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C .....	101
Figura 5.16 - Variação da impedância imaginária em função da frequência para as amostras ((a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C .....	102
Figura 5.17 - Variação de $Z''$ vs. $Z'$ em diferentes temperaturas para as amostras: (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C.....	104
Figura 5.18 - O circuito equivalente utilizado para ajustar os resultados, contendo resistor em série, com condensadores substituídos por CPE .....	104
Figura 5.19 - Gráfico da estrutura modificada de Voigt ao longo da frequência .....	105
Figura 5.20 - Variação do módulo dielétrico real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C .....	108
Figura 5.21 - Variação do módulo dielétrico imaginário em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C .....	109
Figura 5.22 - Variação de $\sigma_{dc}$ vs. $10^3/T$ e $f_{max}$ vs. $10^3/T$ para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi .....	110

Figura 5.23 - Variação da capacitância com a temperatura ( <i>TCC</i> ) para as NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi .....	112
Figura 5.24 - $\tau_f$ das amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi, sinterizadas a 950°C.....	114
Figura 5.25 - Ciclos de histerese ferroelétrica para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi, NN10Bi e NN15Bi, sinterizadas a 950°C .....	115
Figura 5.26 - Perda de retorno para as ARD originárias do NN. Resultado da simulação numérica.....	116
Figura 5.27 - Perda de retorno simulada e experimental do NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi .....	117
Figura 5.28 - Impedância real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos.....	119
Figura 5.29 - Impedância imaginária experimental e simulada dos ressoadores dielétricos. ....	120
Figura 5.30 - Cartas de Smith das amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados. ....	121
Figura 5.31- Ganho total da ARD monopolo (NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi) .....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Sequência de parâmetros no refinamento das amostras .....	76
Tabela 4.2 - Identificação da série cerâmica NN produzida.....	77
Tabela 5.1- Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do NN (fase monoclinica) calcinado a 850 °C.....	83
Tabela 5.2 - Parâmetros refinados para o NN .....	84
Tabela 5.3 - Densidade experimental, teórica e densificação (%) das amostras .....	89
Tabela 5.4 - Permissividade dielétrica ( $\epsilon'_r$ ) e tangente de perdas dielétrica ( $\tan \delta$ ) em rádio frequência para as amostras sinterizadas a 950°C .....	92
Tabela 5.5 - Valores de $\epsilon'_r$ e $\tan \delta$ em função da temperatura em 100 kHz .....	99
Tabela 5.6 - Significado físico do coeficiente $q$ .....	105
Tabela 5.7 - Valores de $Z'$ e $\sigma_{DC}$ em função da <b>temperatura</b> em 1Hz.....	107
Tabela 5.8 - Energias de ativação para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi. ..	111
Tabela 5.9 - Valores de TCC para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi .....	112
Tabela 5.10 - Valores das medidas em micro-ondas* .....	113
Tabela 5.11 - Valores das medidas dos parâmetros do ciclo de histerese das amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi, NN10Bi e NN15Bi .....	115
Tabela 5.12 - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS .....	117
Tabela 5.13 - Perda de retorno (em dB) das antenas. Dados experimentais e simulados .	118
Tabela 5.14 - Frequência de ressonância ( $f_r$ ), Largura de Banda ( $BW$ ) em -10 dB com valores experimentais (exp.) e simulados (Num.) das ARD estudadas .....	118
Tabela 5.16 - Ganho, diretividade, potência de entrada e radiada, eficiência de radiação das amostras (ângulo $\theta=0^\circ$ ) .....	122

## LISTA DE SÍMBOLOS

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



$L$	Indutância
$\Delta f_0$	Largura de banda
$S_{11}$	Perda de Retorno
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica absoluta
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa
$\epsilon_r''$	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
$\epsilon_r'$	Permissividade elétrica relativa (parte real)
$P$	Potência Dissipada
$\psi_{TE_{n\phi m}}$	Potencial elétrico do campo do ressoador
$\psi_{TM_{n\phi m}}$	Potencial magnético do campo do ressoador
$a$	Raio do Ressonador
$R$	Resistência elétrica
$\rho$	Resistividade
$\tan \delta$	Tangente de perda dielétrica
$T$	Temperatura
$U$	Tensão elétrica
$c$	Velocidade da luz
$\mathbf{P}$	Vetor polarização elétrica
$\Delta v$	Volume do capacitor
$V$	Volume do capacitor
$s$	VSWR na entrada da ARD

## LISTA DE SIGLAS

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

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	21
<b>1.1 Materiais cerâmicos ferroelétricos</b> .....	21
<b>1.2 Cerâmicas de estrutura cristalina <math>ABO_3</math></b> .....	25
<b>1.3 Cerâmica Dissódico Tetraníbio Hendecaóxido (<math>Na_2Nb_4O_{11}</math>)</b> .....	26
<b>1.4 Adições para o NN</b> .....	28
<b>2 JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS</b> .....	30
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	32
<b>3.1 Materiais Dielétricos</b> .....	32
<b>3.2 Capacitores</b> .....	35
<b>3.3 Relaxação Dielétrica</b> .....	41
<i>3.3.1 Modelo de Debye</i> .....	45
<i>3.3.2 Modelos Não Debye</i> .....	47
<i>3.3.2.1 Equação de Cole-Cole</i> .....	48
<i>3.3.2.2 Equação de Cole-Davidson</i> .....	50
<i>3.3.2.3 Equação empírica de Havriliak-Negami</i> .....	52
<b>3.4. Espectroscopia de Impedância</b> .....	54
<i>3.4.1 Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância</i> .....	56
<i>3.4.2 Circuitos Equivalentes</i> .....	58
<b>3.4.3 Picnometria</b> .....	64
<b>3.5 Antenas Ressonadoras Dielétricas (ARD)</b> .....	65
<i>3.5.1 Análise da ARD cilíndrica</i> .....	67
<i>3.5.2 O método Hakki-Coleman</i> .....	69
<i>3.5.3 Simulação numérica</i> .....	70
<b>4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	72

<b>4.1</b>	<b>Preparação do NN</b> .....	72
<b>4.2</b>	<b>Caracterização estrutural do NN</b> .....	74
<b>4.2.1</b>	<i>Difração de Raios-X</i> .....	74
<b>4.2.2</b>	<i>Identificação estrutural e refinamento</i> .....	75
<b>4.3</b>	<b>Fabricação de amostras cerâmicas de NN com adições</b> .....	76
<b>4.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	77
<b>4.5</b>	<b>Medidas em rádio frequência</b> .....	78
<b>4.5.1</b>	<i>Em temperatura ambiente</i> .....	78
<b>4.5.2</b>	<i>Com variação de temperatura</i> .....	79
<b>4.6</b>	<b>Medidas em Microondas</b> .....	79
<b>4.6.1</b>	<i>Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância (<math>\tau_f</math>)</i> .....	80
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	82
<b>5.1</b>	<b>Caracterização estrutural das amostras</b> .....	82
<b>5.1.1</b>	<i>Difração de Raio-X e Refinamento do NN</i> .....	82
<b>5.1.2</b>	<i>Raio-X das amostras com adição</i> .....	85
<b>5.2</b>	<b>Microestrutura</b> .....	86
<b>5.3</b>	<b>Picnometria</b> .....	88
<b>5.4</b>	<b>Análise dielétrica em radiofrequência</b> .....	89
<b>5.4.1</b>	<i>RF à temperatura ambiente</i> .....	89
<b>5.4.2</b>	<i>RF com variação de temperatura</i> .....	94
<b>5.5</b>	<b>Análise Dielétrica em Microondas</b> .....	113
<b>5.5.1</b>	<i>Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância (<math>\tau_f</math>)</i> .....	114
<b>5.6</b>	<b>Histerese Elétrica</b> .....	115
<b>5.7</b>	<b>Simulação das amostras usando o HFSS</b> .....	116
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	124

<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	126
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	127
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA</b> .....	133
<b>Artigo submetido para periódico internacional</b> .....	134
<b>Trabalhos apresentados em congressos e encontros</b> .....	134

## 1 INTRODUÇÃO

A descoberta da ferroeletricidade em monocristais (Rochelle salt) é registrada por volta do século XVII. Posteriormente, a extensão para a cerâmica policristalina (titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ ) ocorreu entre 1921 até meados da década de 1940 HAERTLING (1999), proporcionando em seguida um acréscimo contínuo no estudo, na quantidade de compostos ferroelétricos, nas técnicas de produção utilizadas e no número de possíveis aplicações de suas propriedades físicas em componentes eletrônicos.

A partir dos anos 60, a tecnologia envolvida nos sistemas de comunicação vem crescendo com grande velocidade e com esse avanço crescem as necessidades e exigências do mercado para que tais sistemas possam operar adequadamente em frequências bem definidas. Com isso, várias indústrias necessitam desses materiais para o desenvolvimento e aprimoramento dos seus produtos de informática e comunicação, tais como: condensadores, condutores, memórias, atuadores, filtros de cores e displays entre outros. Tendo em vista que muitas vezes, podemos encontrar dificuldades em trabalhar com certas estruturas, é necessária uma cuidadosa seleção das mesmas para que possamos estudá-las criteriosamente, dentre muitos milhares de materiais disponíveis (CALLISTER, 2001).

Com o recente aumento da demanda por dispositivos eletrônicos de alta velocidade e circuitos de alta frequência, a caracterização das propriedades de novos materiais cerâmicos tornaram-se essenciais para o avanço nos processos de fabricação destes dispositivos, especialmente, em nosso caso, os que operam na faixa de Rádio Frequência (RF) e Microondas (MW).

A necessidade do mercado representa um forte estímulo à descoberta de materiais cerâmicos condutores com baixo ponto de fusão e baixa temperatura de sinterização para serem utilizados na produção de “circuitos integrados híbridos”, encapsulados em cerâmica, onde resistores, capacitores e indutores são construídos e integrados a outros componentes de microeletrônica. Nestas aplicações, materiais cerâmicos dielétricos são utilizados e estudados, destacando-se por suas propriedades elétricas e possibilidades de aplicações (SALES, 2011).

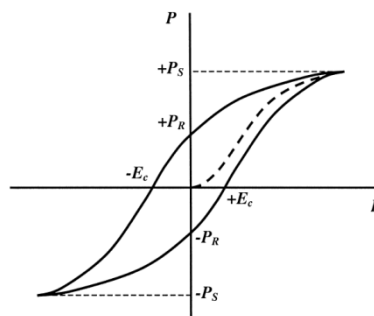
### 1.1 Materiais cerâmicos ferroelétricos

Existem materiais cerâmicos que apresentam polarização elétrica espontânea, ou seja, os momentos de dipolo ficam alinhados, mesmo não estando na presença de um campo elétrico. Materiais com este comportamento são chamados de piroelétricos. Os materiais

ferroelétricos pertencem a um subgrupo dos materiais piroelétricos onde a característica principal destes é a inversão da polarização quando submetidos a um campo elétrico externo. Portanto, quando um material apresenta a capacidade de polarização espontânea e inversão de polarização sob as condições apresentadas, fato esse que os diferenciam dos demais materiais dielétricos, pode ser classificado como um material ferroelétrico. No caso em estudo, vamos considerar a classe de cristais que ao ser submetida um campo elétrico externo, o processo de polarização pode ser reversível.

Para os materiais ferroelétricos há uma dependência não linear entre a polarização e o campo elétrico aplicado, resultando numa curva caracterizada por uma histerese ferroelétrica ilustrada na figura 1.1 (MANTESE, 2005).

Figura 1.1- Curva típica de histerese da polarização versus campo elétrico ( $P \times E$ ) aplicado em um ferroelétrico



Fonte: (MANTESE, 2005).

Da figura temos que:

$P_s$  representa a polarização espontânea ou polarização de saturação, ou seja, a máxima polarização atingida pelo material;

$E_c$  representa a polarização nula ( $P = 0$ ) quando um campo coercitivo é aplicado, este necessário para eliminar a polarização remanescente;

$P_r$  representa a polarização remanescente, ou seja,  $E = 0$ , quando da aplicação de um campo externo.

Os materiais ferroelétricos apresentam uma peculiaridade que é ter uma temperatura de transição de fase, conhecida como temperatura Curie ( $T_C$ ), ou seja, para temperaturas acima da temperatura Curie, o material deixa de ser ferroelétrico, não sendo mais capaz de apresentar a polarização espontânea, passando a ser chamado agora de material paraelétrico com uma fase paraelétrica.

A propriedade ferroelétrica de um material é gerada por uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que o grau de simetria do

material na fase ferroelétrica é sempre menor que na fase paraelétrica. Por exemplo, em uma estrutura do tipo perovskita, o material possui uma estrutura cúbica em temperaturas superiores à temperatura Curie. Com o decréscimo da temperatura, ocorre uma distorção dos átomos na cela unitária se deslocando de sua posição centro-simétrica, provocando o surgimento de dipolos elétricos responsáveis pela ferroeletricidade no material (XU, 1991). Desta forma, podemos dizer que, quando do aquecimento do material, o ponto de Curie é a temperatura a partir da qual a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica. (MESQUITA, 2011)

A boa condutividade das cerâmicas ferroelétricas ajuda nas aplicações tecnológicas em eletrônica e fibra óptica, por exemplo: Semicondutores PTC (positive temperature coefficient) e armazenamento de imagem, respectivamente. Nesses materiais, podemos controlar as características mecânicas, dielétricas, magnéticas ou ópticas. Esse fato nos auxilia no atendimento das especificações de um sistema que possibilite mais opções à indústria como: minimização de dimensões de componentes, baixo consumo de energia, e conseqüentemente redução de custos.

Normalmente, materiais ferroelétricos óxidos são compostos por octaedros, com íons  $O^{2-}$ , isto é: perovskitas ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  e  $NaNbO_3$ ), tungstênio bronze tetragonais ( $PbNb_2O_6$ ) e estruturas em camadas de óxido de bismuto ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ) (MASÓ; WEST, 2010). Trabalharemos com uma nova família de materiais ferroelétricos com um arranjo pentagonal com camadas de bordas incomum Nb-O bipiramidal alternando com camadas de compartilhamento de borda octaedros. Para o estudo das atividades, consideramos inicialmente as estruturas sendo centrossimétricas, para obtermos as fases relatadas anteriormente.

É notória a necessidade de estudar e compreender bem em sua definição mais ampla a natureza e as propriedades das cerâmicas avançadas, visando atender o crescimento dos últimos anos nos sistemas de telecomunicações e todo o setor tecnológico, para que esses materiais ocupem o grande papel desses setores. O desenvolvimento dessas novas cerâmicas representa um grande potencial e que pode se expandir, além do exposto, para a utilização em máquinas térmicas, chapa de blindagens, embalagem de componentes eletrônicos, ferramentas de corte, geração de energia entre outros.

Os dielétricos em estudo são uma importante classe de materiais eletrônicos para microeletrônica. As aplicações incluem um vasto leque de dispositivos incluindo transistores e capacitores. Em um mundo dominado por tecnologias de dispositivo baseado em Si, as propriedades de materiais dielétricos abrangem várias áreas. Mais recentemente, estes



incluem aplicações com alta-permissividade, tais como em capacitor dielétricos, operando em altas frequências para os mais exigentes aplicativos.

Inicialmente, a mica (um monocristal mineral silicato), foi amplamente utilizada em capacitores, conseguido em placas bastante estáveis. A questão é que a mica tem baixa constante dielétrica ( $\epsilon_r' < 10$ ). Limitando sua aplicação, foi possível o desenvolvimento de capacitores com valores na faixa de 1000 pF em tamanhos satisfatórios, porém com um elevado coeficiente de temperatura negativo. Na última década, os estudos proporcionaram uma melhoria nas propriedades das cerâmicas e permissividades relativas ( $\epsilon_r' \approx 30$ ), com baixos coeficientes de temperatura, obtidas a partir de composições de titanatos e zirconatos.

Com o surgimento de cerâmicas baseadas em titanato de bário por volta dos anos 40, resultando em altas constantes dielétricas ( $\epsilon_r' \approx 2000-10000$ ), pequenas placas ou tubos com espessura na ordem de  $10^{-3}$  m, proporcionaram ótimas combinações de capacitância e tamanho, possibilitando inúmeras aplicações. Nesta configuração os capacitores são usados em uma grande variedade de circuitos integrados incluindo elementos de circuito de armazenamento (memória) em entrada e saída de circuitos acoplamento, tendo extrema importância nestes aplicativos. Os capacitores são dispositivos possíveis de serem incluídos numa estrutura MIM (metal–isolador–metal), em contraste com a estrutura de MIS (metal–isolador–semicondutor) associado com transistores.

Uma estrutura monolítica de multicamada pode ser aplicada a qualquer cerâmica dielétrica e estruturas multicamadas, para uma variedade de aplicações e são objetos de desenvolvimento contínuo. Em especial, a tecnologia LTCC, "*low temperature co-fired ceramic*" que vem sendo intensamente adotada para encapsulamento de dispositivos eletrônicos (SEBASTIAN; JANTUNEN, 2008; KAMBA *et al.*, 2006).

Apesar das várias técnicas para a fabricação de capacitores, elas não são completamente satisfatórias se não levarmos em consideração a perfeição na confecção de acordo com as especificidades da aplicação. A técnica a ser adotada, deve ser escolhida em conformidade com a necessidade, não esquecendo as propriedades do material que será usado, como a constante dielétrica, que deve ser alta e a perda dielétrica que deve ser baixa.

As estruturas cerâmicas compreendem cristais que podem variar em perfeição, composição, tamanho, forma e esforços internos aos quais estão sujeitos. Além disso, as interfaces entre cristais são regiões em que ocorrem mudanças na orientação da rede cristalina, muitas vezes acompanhadas por diferenças na composição e nos efeitos elétricos. Por estes motivos, é difícil mensurar precisamente os comportamentos das cerâmicas. O

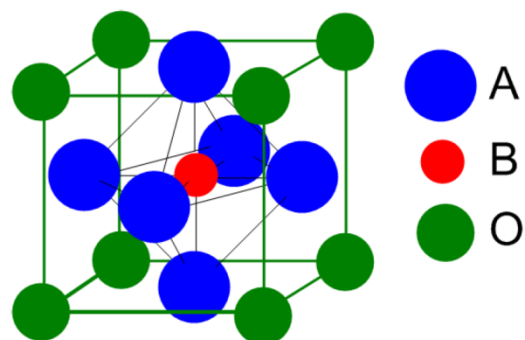
estudo das propriedades de monocristal dos principais componentes das cerâmicas pode produzir resultados significantes sobre o comportamento das cerâmicas. No entanto, o crescimento de monocristais é geralmente uma tarefa difícil, demorada e o estudo das complexidades das microestruturas a partir dos seus monocristais correspondentes ainda é muito incerto. Mesmo com todas as dificuldades, observações empíricas tem habitualmente levado à criação de novos dispositivos, antes mesmo que exista mais do que um entendimento parcial dos mecanismos físicos subjacentes (SANTOS, 2009).

## 1.2 Cerâmicas de estrutura cristalina $ABO_3$

Nas propriedades ferroelétricas dos materiais cerâmicos, podemos encontrar quatro configurações estruturais importantes, que são estruturas cristalinas do tipo octaedros de oxigênio, camadas de bismuto, tungstênio-bronze e pirocloro.

O titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) foi o primeiro material cerâmico onde o comportamento de condutividade elétrica foi observado, pois apresenta um modelo ideal para o estudo das estruturas cristalinas e microestruturas. O termo perovskita, é usado para descrever os óxidos como o titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ). O ( $BaTiO_3$ ) é isoestrutural do ( $CaTiO_3$ ), por isso, ser também classificado como uma perovskita, a qual, pode ser expressa de forma generalizada por  $ABO_3$  e sua estrutura básica assemelha-se a um cubo fechado como mostra a figura 2 (BOROWSKI, 2010).

Figura 1.2 - Modelos ideais de óxidos do tipo perovskita com estrutura  $ABO_3$



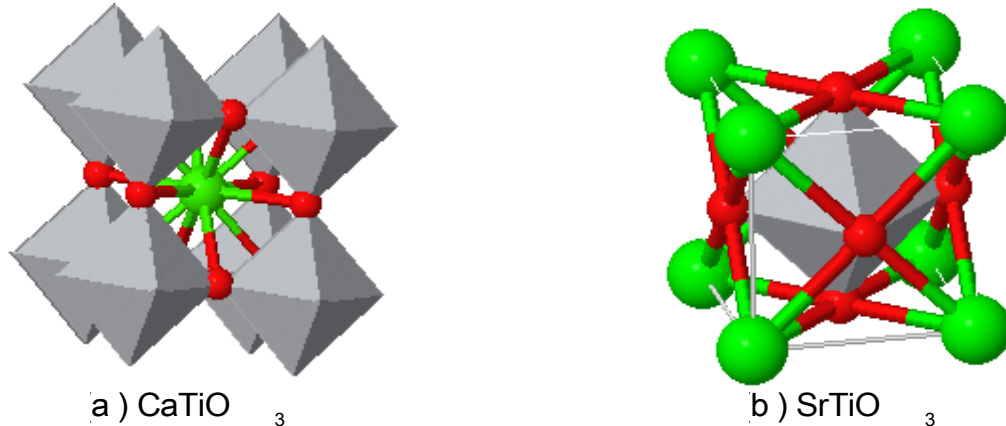
Fonte: (COSTA, 2011).

Na estrutura perovskita  $ABO_3$ , A e B representam os cátions e O, o átomo de oxigênio. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente, enquanto que o átomo B pode ser trivalente, tetravalente ou pentavalente, sendo que o raio do cátion A é maior que o raio do cátion B (MESQUITA, 2011). Neste tipo de estrutura, com uma cela unitária cúbica

simples, os cátions B (menores) localizam-se no centro desta cela e os íons O nos centros das faces do cubo. Os íons O são, na grande maioria dos casos, íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ). Os compostos com esta estrutura são caracterizados pela modificação das propriedades cristalográficas, eletrônicas e físicas, devido a substituição dos cátions A ou B por cátions A' ou B' com diferentes raios e cargas (COSTA, 2011).

Dentre as estruturas do tipo perovskita, umas das mais conhecidas são as estruturas de materiais de composição  $CaTiO_3$  e  $SrTiO_3$ . Uma grande quantidade de outros ou até mesmo novos compostos podem ser obtidos com a adição de outros íons a estes materiais, pois esta adição pode provocar alterações nas suas propriedades elétricas.

Figura 1.3 - (a) Estrutura do  $CaTiO_3$  (YASHIMA, 2009), (b) Estrutura do  $SrTiO_3$



Fonte: (ABRAMOV, 1995)

### 1.3 Cerâmica Dissódico Tetranióbio Hendecaóxido ( $Na_2Nb_4O_{11}$ )

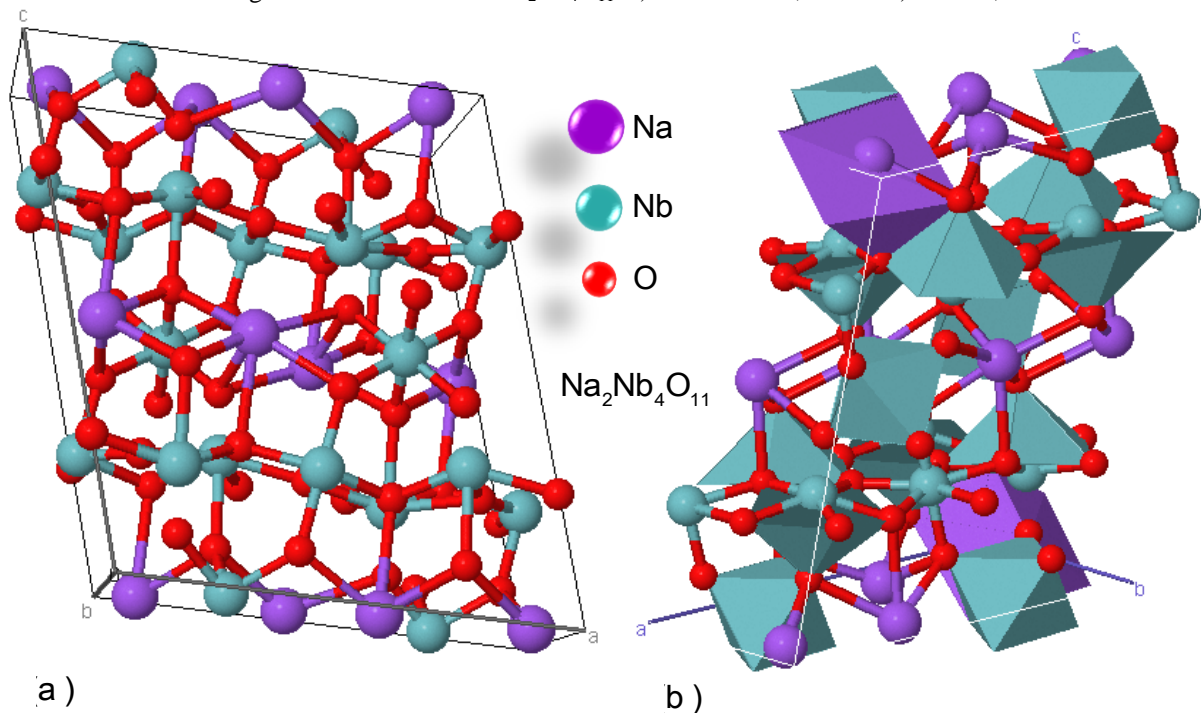
Cerâmicas dielétricas a base de nióbio são candidatas como materiais de baixa temperatura de sinterização e têm sido estudadas em aplicações como materiais piezoelétricos e em capacitores cerâmicos (KIM; CHOI, 2006). Pertencentes à família  $ABO_3$ , as cerâmicas a base de niobato de sódio ( $NaNbO_3$ ) têm sido exploradas como potenciais dielétricos para LTCCs em razão de sua baixa temperatura de sinterização ( $<1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que torna possível sua sinterização junto com Bismuto (ponto de fusão  $817\text{ }^\circ\text{C}$ ), além de ter a permissividade dielétrica em microondas ( $\epsilon_r' \sim 150$  a  $T_C \approx 110^\circ\text{C}$ ) (MASÓ; WEST, 2010).

A figura 1.4 representa a estrutura da Cerâmica Dissódico Tetranióbio Hendecaóxido ( $Na_2Nb_4O_{11}$ ).

Na amostra estudada NN ( $Na_2Nb_4O_{11}$ ) resultado de  $NaNbO_3 + Nb_2O_5$  (JAHNBERG, 1970) existe em três estruturas polimórficas, uma monoclínica, uma hexagonal e outra ortorrômbica de grupo espacial  $C2/c$ ,  $P63/mmc$  e  $Pbam$ , respectivamente.

O niobato de sódio,  $\text{NaNbO}_3$ , apresenta uma gama de isomorfismo (SAKHNENKO *et al.*, 1999), sendo conhecido como o maior número de transformações polimórficas na família perovskita (MEGAW, 1974) e diversas polarizações (CHEN; FENG, 1988). Devido a isto, há uma variedade de possibilidades em que a amostra  $\text{NaNbO}_3$  pode dar origem, mesmo em quantidades menores, a várias estruturas instáveis, caracterizada pela mudança no tipo de estrutura, simetria e resposta elétrica, chegando a dificultar a interpretação dos resultados.

Figura 1.4 - Estrutura do  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ : a) JAHNBERG, 1970 e b) MASÓ;



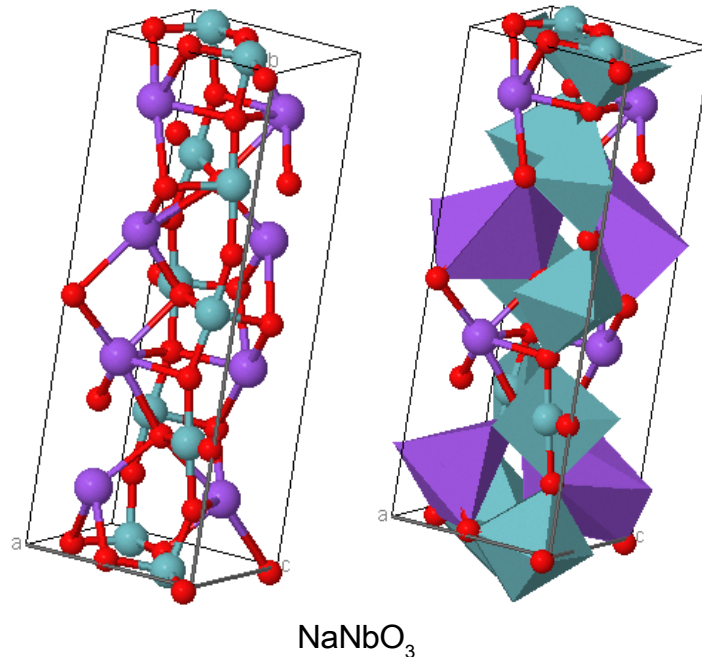
Fonte: MASÓ; WEST, 2010).

Estruturas que contém  $\text{NaNbO}_3$ , inicialmente eram pouco estudadas, mas, o interesse científico em desenvolver uma teoria complexa de transições de fase de importância prática em engenharia de materiais eletricamente ativos com propriedades únicas, proporcionou recentemente descobertas que mudaram radicalmente o quadro das relações de fase do niobato de sódio (CHEN; FENG, 1988), preferimos levar em consideração um estudo mais aprofundado dos diagramas de fase desses sistemas e as propriedades de  $\text{NaNbO}_3$  baseadas em sólidos, que formam a base da uma grande classe de materiais ferroelétricos (DANTSIGER *et al.*, 1995).

Na figura 1.5 apresentamos a estrutura  $\text{NaNbO}_3$ , que é caracterizada como uma perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$ .

Os dielétricos com baixa temperatura de sinterização são necessários para sinterização com eletrodos de baixo ponto de fusão como ouro, prata e cobre. Três métodos são comumente usados para reduzir a temperatura de sinterização das cerâmicas dielétricas: adição de óxidos; processamento químico; e utilização de matérias-primas com menor tamanho de partículas (TOLMER; DESGARDIN, 1997; SALES, 2011).

Figura 1.5 - Estrutura do  $\text{NaNbO}_3$



Fonte: (MUEHLL, 1984)

A adição de óxidos de baixo ponto de fusão é popularmente adotada para reduzir a temperatura de sinterização de materiais dielétricos (VALANT *et al.*, 2006; PULLAR; VAUGHAN; ALFORD, 2004) e é o método mais usado para obtenção de melhorias na densificação e nas propriedades dielétricas de cerâmicas (SALES, 2011).

#### 1.4 Adições para o NN

Atualmente, ainda temos poucos estudos acerca de adições de óxidos ao NN. Os estudos estão voltados para a descoberta desta nova família de materiais ferroelétricos e a caracterização dos cristais, Como por exemplo, no sistema  $\text{NaNbO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , desidratado, investigado de 1100-1200°C, apenas duas fases vizinhas foram encontradas,  $\text{NaNb}_3\text{O}_8$  e  $\text{NaNb}_{13}\text{O}_{33}$ . Nesta faixa de temperatura foram observadas as misturas dos óxidos de nióbio e mecanismos de reação diferentes podem ser propostos (ANDERSSON, 1967).

Nos trabalhos presentes na literatura encontramos para o NN, uma densificação de aproximadamente 60%, e quando da substituição do óxido de sódio pelo óxido de prata, essa densificação aumenta para algo em torno de 65% (MASÓ; WEST, 2010).

Quanto às propriedades dielétricas temos o registro na literatura de que o NN apresenta uma permissividade máxima entre 140 e 150 a uma temperatura de aproximadamente 110°C. Para a tangente de perdas ( $\delta$ ), foi verificado valores  $< 0,001$  ao longo de uma ampla faixa de temperatura, até 160°C (MASÓ; WEST, 2010).

Também não constam na literatura relatos de adições de óxidos com a finalidade de aplicações em dispositivos eletrônicos, tanto na faixa de microondas, como em rádio frequência.

## 2 JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

O desenvolvimento de diversas atividades do mundo moderno forçou o homem a pensar sob uma visão que buscasse o desenvolvimento tecnológico direcionado para novos materiais de uso em dispositivos eletrônicos e sistemas de telecomunicações. Estimar, fabricar e testar materiais mais avançados, com o poder de operar com eficiência suas tarefas planejadas, tornou-se essencial. As pesquisas trazem melhorias que envolvem, além de reduzir os custos, o tamanho e o peso, aumentam a eficiência, as possibilidades de novas aplicações, a estabilidade térmica, etc. O aprimoramento destes novos materiais através do estudo é indispensável para o desenvolvimento tecnológico e traz inúmeras possibilidades para o futuro.

O Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), da Universidade Federal do Ceará, desenvolve importante trabalho na área de pesquisa e produção de novos materiais. O foco principal são os materiais eletrocerâmicos para aplicação em dispositivos eletrônicos e de telecomunicação.

Tendo como foco a importância do desenvolvimento de novos materiais e o suporte de pesquisa do LOCEM, este trabalho tem como objetivo o estudo das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (NN) com aditivo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores ou antenas ressoadoras dielétricas. No desenvolvimento da pesquisa produzimos uma série de cerâmicas tomando como base o  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , em que as amostras constituintes sofressem a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , em concentrações de 0, 2, 5 e 10% em massa e com o uso do aglutinante álcool polivinílico (PVA); identificar a estrutura do material e as fases nele presentes, através de difratometria de raios-X; avaliar morfologicamente a superfície das amostras produzidas, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas (constante dielétrica, tangente de perdas, condutividade a.c., etc.) em Rádio-Frequência (RF) e em Microondas (MW), através de analisadores de impedância e de rede e, verificar através de simulações a possibilidade de uso do material trabalhado em antenas ressoadoras dielétricas cilíndricas e ainda, avaliar comparativamente os resultados obtidos, vislumbrando aplicações futuras em dispositivos eletrônicos, na faixa de RF e Microondas.

Nossos objetivos ainda alcançam o estudo das propriedades dielétricas do NN, bem como sua caracterização estrutural com as adições escolhidas. Para isso, empregaremos um criterioso e detalhado processo de síntese dos materiais, via moagem mecânica e reação de estado sólido. Através de Difração de Raios-X (DRX) com auxílio do Refinamento Rietveld

analisar sua caracterização estrutural, para a quantificação e caracterização micro estrutural das matrizes NN. As propriedades dielétricas dos materiais serão estudas em função da composição dos materiais e em função da temperatura através de espectroscopia de impedância na faixa de radiofrequências e pelo método Hakki-Coleman na faixa de micro-ondas.

A seguir fundamentaremos todo o trabalho de pesquisa, com a apresentação dos resultados e as sucessivas conclusões.



## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Materiais Dielétricos

Podemos dizer que todos os fenômenos dielétricos surgem de uma força elétrica dada principalmente devido à atração e a repulsão elétrica entre as cargas. A ação da força tende a reduzir a energia potencial elétrica total do sistema. Este é uma lei universal da natureza. Podemos citar como exemplos da presença deste fenômeno: poeira nas telas de televisão, partículas na parte externa nas linhas de transmissão, etc. Tais fenômenos são causados por essa força.

Derivada do prefixo Grego *dia*, a palavra dielétrica significa “através de”, mas, dielétrico é referido ao material que permite a passagem do campo elétrico ou fluxo elétrico e não de partículas. Isto implica que o dielétrico não permite a passagem de nenhuma partícula, incluindo o elétron. Assim, não há a condução de corrente elétrica. Todo material dielétrico real é imperfeito, e assim, permite em certo nível a passagem de partículas (KAO, 2004).

Mesmo pertencentes à família dos materiais caracterizados como bons isolantes, os materiais dielétricos apresentam um comportamento condutivo quando submetidos a campos elétricos, magnéticos ou eletromagnéticos. Tal condutividade pode ser observada através de polarização quando submetidos a campos elétricos, magnetização se submetidos a campos magnéticos e irradiação quando submetidos à excitação eletromagnética, entre outras. Os principais materiais dielétricos pertencem à classe de materiais cerâmicos e são normalmente chamados de Eletrocerâmicas. Eles são amplamente utilizados em circuitos de microondas, osciladores, filtros (RD), antenas dielétricas, capacitores e outros dispositivos que constituem os equipamentos eletrônicos e de telecomunicação (SANTOS, 2009).

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

Os primeiros conhecimentos sobre os fenômenos dielétricos são antigos, datados por volta de 600 a.C. Avanços estes e outros fenômenos naturais são atribuídos aos filósofos gregos, especialmente após a descoberta do âmbar. Esses fenômenos receberam pouca atenção até meados do século XVIII, embora o condensador de Leyden jar, o qual poderia armazenar cargas, tenha sido descoberto em 1745 pelo físico alemão Van Musschenbrack da

Universidade de Leyden (SKILLING, 1948). Depois de 90 anos (em 1837) Faraday, na Inglaterra, foi o primeiro a declarar que a capacitância de um condensador era dependente do material dentro do condensador (FARADAY, 1838). Para Faraday, capacitância indutiva específica conhecida atualmente como permissividade é a razão da capacitância do condensador totalmente preenchido com material dielétrico e a capacitância do mesmo condensador vazio (espaço livre).

O interesse de Maxwell pelas novas ciências da eletricidade e magnetismo e a possibilidade da relação entre as duas, o fez aprofundar os trabalhos de cientistas como Coulomb com a interação da força entre cargas, Ohm com a lei da condutividade elétrica, Faraday com a indução eletromagnética, Ampère com a indução elétrica e Gauss com o seu conhecido teorema da divergência.

Em 1873, Maxwell escreveu sobre eletricidade e magnetismo, de forma concisa, toda a teoria eletromagnética nas suas quatro equações, chamadas de equações de Maxwell, que governam os fenômenos eletromagnéticos (MAXWELL, 1954).

As quatro equações de Maxwell na forma diferencial são:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Ampère}) \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Faraday}) \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Lei de Gauss para o magnetismo}) \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{Lei de Gauss}) \quad (3.4)$$

onde:

$\vec{E}$  é o vetor campo elétrico;

$\vec{D}$  é a densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico;

$\vec{H}$  é o campo magnético;

$\vec{B}$  é a densidade de fluxo magnético ou indução magnética;

$\vec{J}$  é o vetor denominado densidade de corrente elétrica e

$\rho$  a densidade de carga livre (grandeza escalar).

O comportamento dos campos eletromagnéticos e suas interações com a natureza podem ser representados pelas equações de Maxwell, caracterizando os fenômenos eletromagnéticos. A relação de  $\vec{B}$  com o  $\vec{H}$ ,  $\vec{D}$  com  $\vec{E}$ , e  $\vec{J}$  com  $\vec{E}$ , são dados por:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3.5)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (3.6)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.7)$$

onde:

$\mu$  é a permeabilidade;

$\varepsilon$  é a permissividade e

$\sigma$  é a condutividade do material.

A explicação das propriedades físicas dos materiais é feita através da estrutura atômica identificada na teoria microscópica, representada aqui, pelos parâmetros:  $\mu$ ,  $\varepsilon$  e  $\sigma$ . A natureza desses parâmetros é diretamente associada com o efeito agregado de deformação da estrutura atômica e ao movimento de portadores de carga causado por campos eletromagnéticos.

O fascínio das equações Maxwell é que uma grande quantidade de fenômenos eletromagnéticos pode ser representada com poucas variáveis. É comum usarmos os valores relativos da  $\mu$  e  $\varepsilon$  que são expressos por:

$$\mu = \mu_r \mu_0 \Rightarrow \mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (3.9)$$

Precisamos lembrar que  $\mu_r$  e  $\varepsilon_r$  são respectivamente, permeabilidade permissividade relativa (ou simplesmente constante dielétrica) e geralmente caracterizam as propriedades eletromagnéticas dos materiais. A dependência destes parâmetros com algumas variáveis físicas tais como temperatura, densidade, a intensidade de campo e frequência, deixa em aberto às possibilidades de resposta do material quanto a sua estrutura interna. No espaço livre, permeabilidade e permissividade valem respectivamente:  $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6} \text{H.m}^{-1}$  e  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$ .

Nas seções seguintes, iremos descrever o comportamento da polarização elétrica em um capacitor e para análise do efeito da relaxação dielétrica será realizada uma abordagem sobre a útil técnica de espectroscopia de impedância.

### 3.2 Capacitores

Os capacitores executam importantes funções nos circuitos elétricos e eletrônicos, realizando diversas atividades que incluem o bloqueio, acoplamento e desacoplamento, separação AC-DC, filtragem, o poder correção do fator, armazenamento de energia, etc. Eles bloqueiam a corrente contínua, mas permitem a passagem de corrente alternada, portanto podem acoplar correntes alternadas de um trecho de circuito a outro, desacoplando a componente DC. Isto é possível quando a reatância capacitiva  $1/\omega C$  é tornada pequena na frequência desejada (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os capacitores podem ser comparados considerando algumas características de funcionamento descritas a seguir.

A eficiência é representada pela capacidade de armazenamento do capacitor. Quando construído de um material dielétrico com constante dielétrica  $\epsilon_r$ , espessura  $d$  e separação  $h$  entre as duas placas paralelas de área  $A$ , a capacitância é dada por:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{h} \quad (3.10)$$

A eficiência do condensador pode ser definida em função do volume ou da tensão.

Em função do volume:

$$\frac{C}{V} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{h^2} \quad (3.11)$$

e em função da tensão:

$$\eta = \frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{h^2} \quad (3.12)$$

Assim sendo, tal eficiência do capacitor é diretamente proporcional à permissividade relativa e inversamente proporcional ao quadrado da espessura do dielétrico ( $h$ ). Este parâmetro é de grande utilidade para trabalharmos com capacitores cerâmicos multicamadas.

Teoricamente no capacitor ideal tem resistência DC é infinita, mas, na prática, ela terá uma resistência ( $R_L$ ) finita. No caso de um condensador de placas paralelas, a resistência  $R_L$  é dada por:

$$R_L = \rho \frac{h}{A} \quad (3.13)$$

em que  $\rho$  é a resistividade do dielétrico. Um capacitor descarrega através de sua própria resistência interna de acordo com a expressão:

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.14)$$

em que a carga remanescente no tempo  $t$  é  $Q(t)$ ,  $Q_0$  é a carga original e  $\tau = R_L C$  é a constante de tempo do capacitor.  $\tau$  irá depender somente do material dielétrico, evidenciado pela expressão abaixo:

$$R_L C = \frac{h}{A} \rho \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{h} \Rightarrow R_L C = \epsilon_r \epsilon_0 \rho \quad (3.15)$$

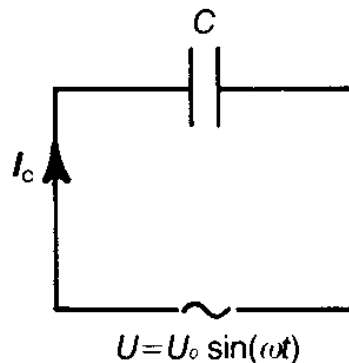
Embora a análise acima seja aplicável para a grande maioria dos capacitores, há exceções. Por exemplo, para altas tensões de trabalho, maiores que 1 kV, a resistência DC pode ser determinada considerando que as superfícies externas dos eletrodos devem estar sempre secas e limpas (MOULSON; HERBERT, 2003).

Consideramos geralmente, capacitores submetidos a campos elétricos estáveis. Porém na prática, os dielétricos trabalham em campos que mudam com o tempo, geralmente senoidalmente. Por exemplo, ondas eletromagnéticas usadas em ressonadores dielétricos para aplicação em dispositivos de microondas.

A figura 3.1 mostra um condensador para o qual uma tensão sinusoidal foi aplicada. No instante em que a tensão é  $U$ , a carga em  $C$  é:  $Q = U.C$ . Sendo a corrente:  $I_c = \dot{Q}$ , temos:

$$I_c = C \dot{U} \quad (3.16)$$

Figura 3.1 - Tensão senoidal aplicada a um capacitor ideal



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

A tensão é escrita como  $U_0 \text{sen}(\omega t)$ . Adiantada de  $90^\circ$  em relação à tensão, corrente é dada por  $U_0 C \omega \cos(\omega t)$ . A potência instantânea requerida da fonte é  $I_c U$ , e a potência média é:

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T I_c U dt = \frac{1}{T} \int_0^T U_0 I_0 \text{sen}(\omega t) \cos(\omega t) dt = 0 \quad (3.17)$$

em que  $T = 2\pi/\omega$  é o período.

Se o capacitor é preenchido com um dielétrico, temos então a permissividade relativa complexa dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.18)$$

Fazendo uso da equação 3.9 temos:

$$\varepsilon^* = (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \varepsilon_0 \quad (3.19)$$

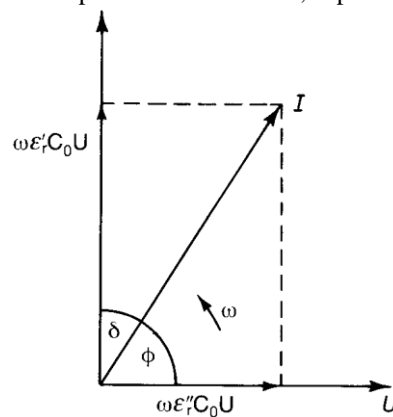
ou:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (3.20)$$

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

A figura 3.2 mostra a corrente composta de duas componentes, uma capacitiva “sem perdas” e outra em fase com  $U$ , “com perdas”. A “tangente de perdas” ( $\tan \delta$ ), também conhecida por “fator de dissipação” representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico.

Figura 3.2 - Componentes da corrente, capacitiva e perdas



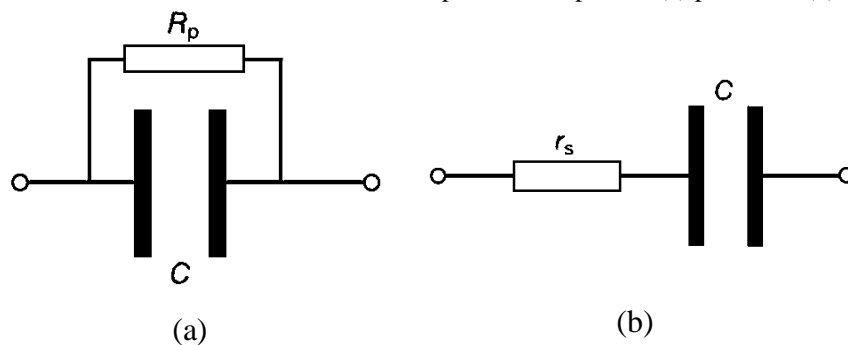
Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

A partir da figura 3.2, podemos obter a tangente de perdas ( $\tan\delta$ ), que é:

$$\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \tan \delta \quad (3.21)$$

Quando uma tensão AC é aplicada a um capacitor ideal, nenhuma energia é dissipada. Na prática, há dissipação e esta depende do material que foi construído o condensador. Por isso é importante considerar as perdas dielétricas. Às vezes é oportuno desconsiderar as perdas no capacitor e tratá-lo como capacitor ideal. Para isso é necessário “desviar” estas perdas por uma resistência  $R_p$  ou em com uma resistência série  $r_s$ , mostradas na figura 3.3.

Figura 3.3 - Modelos de resistência de um capacitor com perdas. (a) paralelo e (b) série



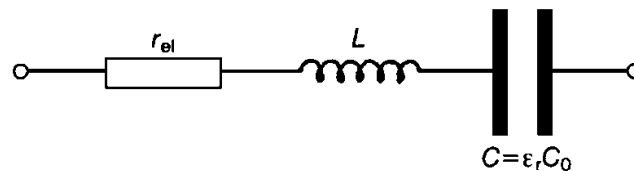
Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

De acordo com (MOULSON; HERBERT, 2003), a representação matemática dessas resistências é descrita na equação 3.22.

$$R_p = \frac{1}{\omega C \tan \delta} \text{ e } r_s = \frac{\tan \delta}{\omega C} \quad (3.22)$$

Podemos observar que na equação (3.22),  $R_p$  e  $r_s$  são inversamente proporcionais a  $\omega$ , mas não devemos esquecer que, geralmente,  $C$  e  $\tan\delta$  dependem de  $\omega$  e da temperatura.

Figura 3.4 - Modelo de um capacitor real em série com uma indutância e uma resistência



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

A Figura 3.4 mostra o modelo de um capacitor real em série com uma indutância e uma resistência. Considerando a aplicação prática dos capacitores, a série equivalente de resistência é mais significativa desde que transporte a corrente total que passa pelo capacitor (MOULSON; HERBERT, 2003).

Tomando uma análise harmônica de um capacitor real, vamos examinar como este circuito equivalente responde a variações de frequência.

Ainda para (MOULSON; HERBERT, 2003), a impedância do circuito equivalente para um condensador mostrado na figura 3.4 é mais representativo em altas frequências do que as mostradas na figura 3.3, fato esse garantido por separar a resistência elétrica ( $r_{el}$ ), da indutância ( $L$ ) e das perdas por conta dos eletrodos e dielétrico constituintes. Assim, impedância deste circuito é dada por:

$$Z = r_{el} + j\omega L - \frac{j}{\omega C^*} = r_{el} + j \left\{ \omega L - \frac{1}{\omega C_0 (\epsilon_r' - j\epsilon_r'')} \right\} = r_{el} + j \left\{ \omega L - \frac{1 + j \tan \delta}{\omega C' (1 + \tan^2 \delta)} \right\} \quad (3.23)$$

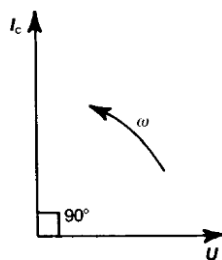
em que  $C^*$  é a capacitância complexa ( $C^* = \epsilon_r^* C_0$ ),  $r_{el}$  é uma parcela puramente resistiva e  $L$  é uma parcela puramente indutiva. Supondo  $\tan^2 \delta \ll 1$ , temos que:

$$Z \approx r_{el} + \frac{\tan \delta}{\omega C'} + j \left( \omega L - \frac{1}{\omega C'} \right) \quad (3.24)$$

Um limite superior para a frequência de operação do capacitor é imposto pelos efeitos de ressonância. Acima da ressonância, a reatância de um capacitor torna-se mais indutiva ( $\omega L$ ) (MOULSON; HERBERT, 2003).

A relação de corrente e tensão para o condensador de carga e descarga pode ser descrito com a ajuda de um "fasor" (tensão e correntes instantâneas), na qual a tensão aplicada num dado momento é representada por uma linha horizontal e as correntes instantâneas por uma linha vertical, uma vez que muda a tensão em  $90^\circ$ .

Figura 3.5 - Relação entre corrente e tensão em um capacitor ideal



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

O "fasor" mostrado na figura 3.5 representa os vetores que giram em sentido anti-horário com uma frequência angular ( $\omega$ ), mantendo uma diferença de fase constante, neste caso  $90^\circ$ .

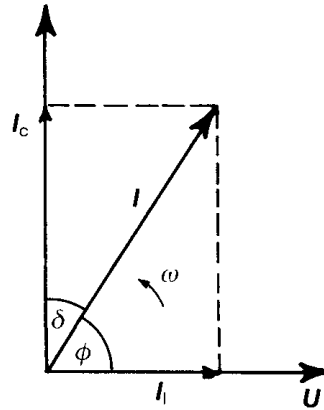
No processo de obtenção de potência líquida da fonte é necessário uma componente de corrente ( $I$ ) em fase com a tensão ( $U$ ), conforme a figura 3.6.



A potência média dissipada no tempo é:

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T UI dt = \frac{1}{T} \int_0^T U_0 \text{sen}(\omega t) I_0 \cos(\omega t - \delta) dt \quad (3.25)$$

Figura 3.6 - Relação entre corrente e tensão em um capacitor real.



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

A solução da integral (3.25) fornece:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} U_0 \text{sen} \delta \quad (3.26)$$

Sabendo que  $I_0 = I_r / \cos \delta$  e  $I_c = \omega U_0 C$ , temos:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} U_0 I_c \text{sen} \delta = \frac{1}{2} U_0^2 \omega C \tan \delta \quad (3.27)$$

Tomando a substituição de  $U_0$  por  $E_0 h$  (capacitor de placas planas e paralelas de área de placa  $A$  e distância entre placas  $h$ , desprezando-se efeitos de borda);  $C$  por  $\epsilon_r \epsilon_0 A / h$ , e  $Ah$  por  $V$ , chegamos à expressão:

$$\frac{\bar{P}}{V} = \frac{1}{2} E_0^2 \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta \quad (3.28)$$

em que  $\omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta$  define-se como a condutividade AC do dielétrico (MOULSON; HERBERT, 2003):

$$\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta \quad (3.29)$$

Na seção a seguir, iremos descrever o efeito da relaxação dielétrica em um material dielétrico.

### 3.3 Relaxação Dielétrica

O fenômeno relaxação dielétrica em materiais ferroelétricos é caracterizado por uma defasagem na frequência de um grupo de dipolos, em relação ao tempo, quando submetido à aplicação de um campo externo. Quando uma tensão alternada é aplicada a uma amostra, os dipolos responsáveis pela polarização não são mais capazes de acompanhar as oscilações do campo elétrico em certas frequências. A reversão de campo e a reorientação de dipolos que ficam fora de fase originando uma dissipação de energia. Ao longo de uma grande faixa de frequências, diferentes tipos de polarizações causam várias regiões de dispersão e na frequência crítica, característica de cada contribuição do mecanismo, dependente da natureza dos dipolos. A dissipação de energia, que está diretamente relacionada com as perdas dielétricas, pode ser caracterizada por vários fatores:

- a) perda associada a processos ressonantes, características do deslocamento elástico de íons e elétrons,
- b) as perdas dipolares, devido à reorientação do momento dipolar ou os deslocando dos íons entre duas posições de equilíbrio.

Para os materiais ferroelétricos, os mecanismos de relaxação dielétrica são muito sensíveis a fatores como, temperatura, campo elétrico, substituições iônicas, defeitos estruturais, etc. Os defeitos dependem da heterogeneidade intrínseca, extrínseca e envolvem tratamentos térmicos especiais, substituições iônicas, aditivos no tamanho do grão e a natureza do contorno de grão.

Por outro lado, defeitos estruturais podem causar modificações das interações curtas e/ou de longo alcance em materiais ferroelétricos. Além do exposto, transportadores de cargas podem existir no material. Ressaltamos que alguns processos físicos podem dificultar a polarização, por exemplo: reorientação dipolar devido a indução por excitações térmicas, que levam à deterioração da polarização dipolar resultante, o movimento das cargas reais armazenadas no material a qual está relacionada com a deriva das cargas armazenadas na parte interna da amostra e a sua condutividade ôhmica por conta da difusão térmica. Com o aumento da temperatura, os dipolos tendem a desorganização gradual devido ao aumento da agitação térmica e das cargas espaciais presas em diferentes profundidades que são gradualmente libertadas. Portanto, a condutividade elétrica em materiais ferroelétrica afeta as propriedades físicas devido às interações entre a fase ferroelétrica e os portadores de carga livres (BARRANCO; GUERRA, 2010).

Em materiais cerâmicos, a dispersão dos íons ao longo da amostra e a redistribuição da carga espacial difusa, são causadas pela aplicação de um campo elétrico alternado. Esse processo leva um tempo considerável para a nova distribuição de carga estabelecer-se após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado de tempo de relaxação.

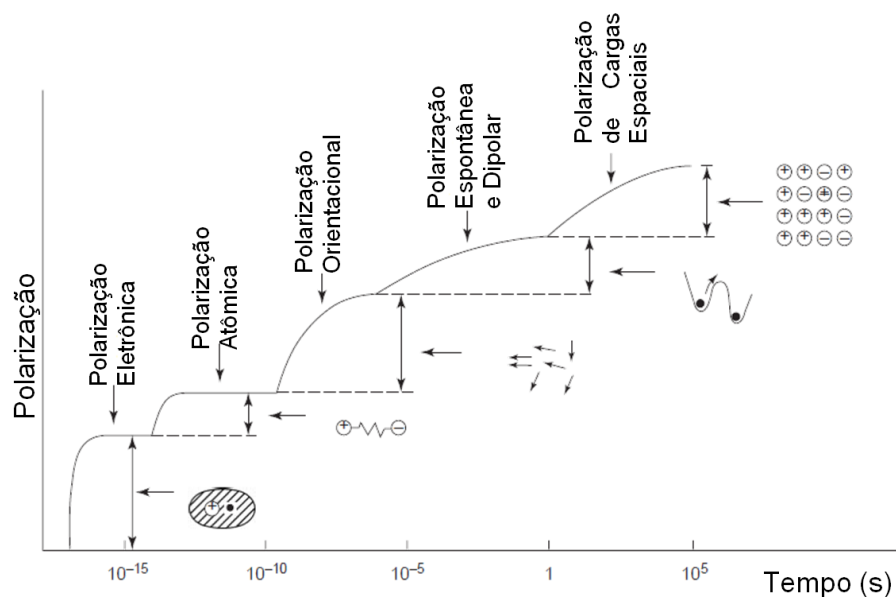
A aplicação de um campo elétrico, não representa a instantaneidade da polarização em um dielétrico devido à inércia das cargas elétricas do material. Existem alguns principais mecanismos de polarização elétrica, seja nos moderados campos elétricos ou em materiais com condutividade muito baixa, levando à dispersão dielétrica e a dissipação de energia (KAO, 2004), dentre elas, podemos destacar:

- a) A polarização eletrônica ou polarização óptica manifesta-se sob a ação de um campo elétrico causando uma deformação ou translação na distribuição, inicialmente simétrica, das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas. O aumento da temperatura faz diminuir a polarização eletrônica por conta da diminuição do número de partículas por unidade de volume;
- b) A Polarização atômica ou iônica, onde o campo elétrico faz com que os átomos ou íons de uma molécula poliatômica sejam deslocados em relação a outros átomos ou íons da molécula. Esta consiste numa distorção dos modos normais de vibração da rede cristalina, por isso é considerada uma polarização vibracional e é intensificada com o aumento da temperatura;
- c) A Polarização orientacional ocorre apenas em materiais constituídos por moléculas ou partículas com um momento de dipolo permanente. A temperatura não é fator relevante, pois as moléculas bipolares se encontram em movimento caótico, orientando-se parcialmente sob a ação do campo, resultando na polarização. Ela é um processo de rotação, que encontra não só a resistência devido à agitação térmica, mas também devido à inércia da resistência das moléculas circundantes. (KAO, 2004).
- d) Na polarização dipolar as forças moleculares não impedem os dipolos de se orientarem de acordo com o campo. Ao aumentar a temperatura, diminuem as forças moleculares e a viscosidade da substância, de forma que se intensifica a polarização dipolar, ao mesmo tempo em que aumenta a energia dos movimentos térmicos das moléculas, o que faz diminuir a influência orientadora do campo. A polarização dipolar aumenta, com o aumento da temperatura, enquanto que o enfraquecimento das forças moleculares influencia mais que a intensificação do movimento térmico caótico.

- e) A Polarização espontânea ocorre em materiais cuja estrutura cristalina exibe ordenamento elétrico. Tal polarização ocorre somente em monocristais, ou em cristalitos de um material policristalino, com uma estrutura não-centrossimétrica, pois somente em uma estrutura não-centrossimétrica, o centróide das cargas negativas não coincide com o das cargas positivas. Em materiais ferroelétricos, a polarização elétrica espontânea ocorre devido a uma transição de fase na temperatura de Curie,  $T_c$ , sem a ajuda de campo elétrico externo. Nesta temperatura crítica o cristal sofre uma transição de fase, normalmente a partir de uma estrutura cúbica não-polar para uma estrutura polar. Quanto à temperatura, tem comportamento semelhante à polarização dipolar (SALES, 2011);
- f) As Polarizações de cargas espacial e interfacial ocorrem principalmente em materiais amorfos ou em policristalinos sólidos. Portadores de carga, que podem ser injetados no material a partir dos contatos elétricos, podem ficar presos na estrutura sólida do material (uma barreira de potencial, possivelmente um contorno de grão) ou nas interfaces, ficando impossibilitados de alguma movimentação ou de libertar-se (MOULSON; HERBERT, 2003). Como a distribuição de campo fica distorcida, a permissividade elétrica do material será alterada.

Na figura 3.7, temos uma representação dos processos de polarização descritos acima.

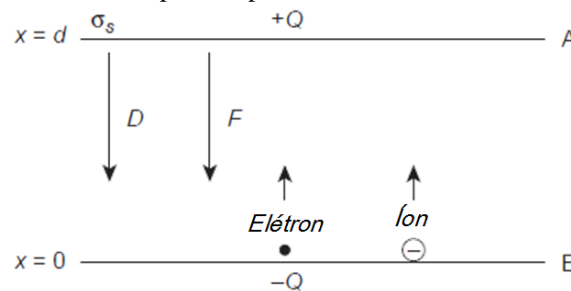
Figura 3.7 - Variação de diferentes tipos de polarização com um tempo em função do campo elétrico



Fonte: KAO, 2004.

Considerando sólidos, tais como semicondutores ou materiais dielétricos, onde existem mais de 1000 átomos ou moléculas por  $\text{cm}^3$ , podemos imaginar que um portador de carga não vai mover-se livremente como no espaço livre. Ele vai sofrer muitas colisões com os fônons (vibrações na rede), as impurezas e imperfeições do material durante o deslocamento de  $x = 0$  para  $x = d$  (figura 3.8). O tempo de duração destas colisões é chamado de  $\tau$  (tempo de relaxação ou tempo livre médio).  $E$  será reduzido de um fator  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$  (KAO, 2004).

Figura 3.8 - Campo elétrico uniforme manifestado dentro de um capacitor de placas paralelas A (+Q) e B (-Q), separadas por uma distância  $d$



Fonte: KAO, 2004.

A figura 3.9 ilustra como, a partir da aplicação de um campo elétrico, a lenta polarização de carga espacial, também chamada polarização de difusão,  $P_d$ , alcança seu valor final estático  $P_{ds}$  (MOULSON; HERBERT, 2003). Admitimos que em um tempo  $t$ , a polarização  $P_d(t)$  cresce a uma taxa proporcional a  $P_{ds} - P_d(t)$ :

$$\dot{P}_d = \frac{1}{\tau} \{P_{ds} - P_d(t)\} \quad (3.30)$$

Integrando a equação (3.30), com a condição  $P_d = 0$ , no instante inicial  $t = 0$ , obtemos:

$$P_d = P_{ds} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (3.31)$$

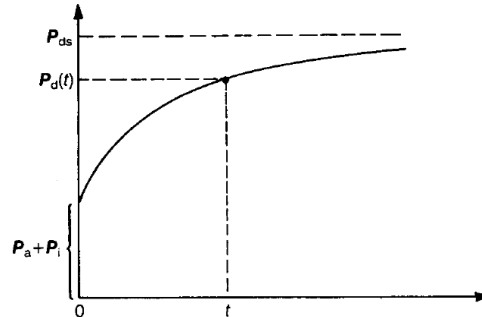
onde  $\tau$  é um tempo de relaxação.

A aplicação de um campo elétrico alternado provoca distribuição dos portadores de carga por diferentes distâncias atômicas, superando as barreiras de energia menores ao longo da rota (MOULSON; HERBERT, 2003).

Vários modelos e equações experimentais para estudar a relaxação dielétrica de materiais são encontrados na literatura. Dos modelos relacionados ao estudo da relaxação dielétrica, o mais simples é o modelo de Debye, que tem em seu processo um único tempo de relaxação dipolar (DEBYE, 1929). A partir dele, os pesquisadores Cole-Cole (COLE; COLE 1941), Cole-Davidson (DAVIDSON; COLE, 1951) e Havriliak-Negami (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967) propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais onde

nestes modelos geralmente usamos função de relaxação que levam em consideração mais de um tempo de relaxação.

Figura 3.9 - Desenvolvimento de polarização por um processo de difusão lenta.  $P_a$  e  $P_i$  são o processos de polarização atômico e iônico, respectivamente.  $P_{ds}$  é o valor final da polarização



Fonte: MOULSON; HERBERT, 2003.

Na sequência descreveremos os modelos acima relacionados.

### 3.3.1 Modelo de Debye

Inicialmente precisamos destacar que nenhum material é totalmente livre de perdas dielétricas, absorção e dispersão. Isso implica que não há material com frequência independente da  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ . Dos modelos relacionados ao estudo da relaxação dielétrica, o mais simples é o modelo de Debye, que tem em seu processo um único tempo de relaxação.

O primeiro modelo de relaxação dielétrica foi proposto em 1929 por Debye, neste, foi considerado que as moléculas dipolares possuíam a forma esférica e se encontravam num solvente não polar. Na proposta de Debye, as esferas são sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. Debye assumiu também que a concentração de esferas na solução deve ser pequena para garantir que não haja interação entre as mesmas. A permissividade dielétrica  $\epsilon^*$  obtida pelo modelo de Debye tem a forma:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3.32)$$

em que,  $\tau$  é o tempo de relaxação,  $\epsilon_s$  é a permissividade dielétrica estática em baixas frequências ( $\omega \rightarrow 0$ ) e  $\epsilon_\infty$  é a permissividade dielétrica para altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ).

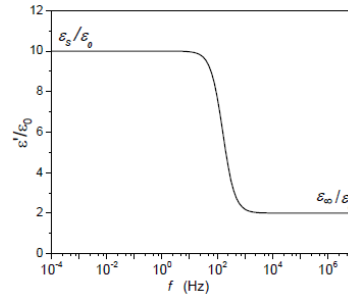
A parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência angular é:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.33)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.34)$$

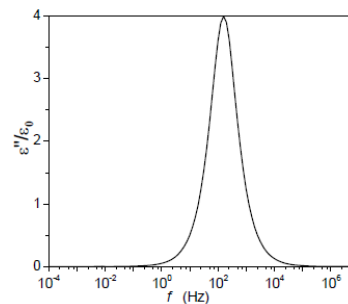
As figuras 3.10, 3.11 e 3.12 mostram as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência associada ao modelo de Debye.

Figura 3.10 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Debye



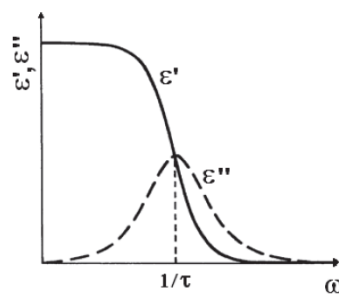
Fonte: DEBYE, 1929.

Figura 3.11 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Debye



Fonte: DEBYE, 1929.

Figura 3.12 - Dependência de frequência para os componentes reais e imaginários da permissividade dielétrica no modelo de Debye



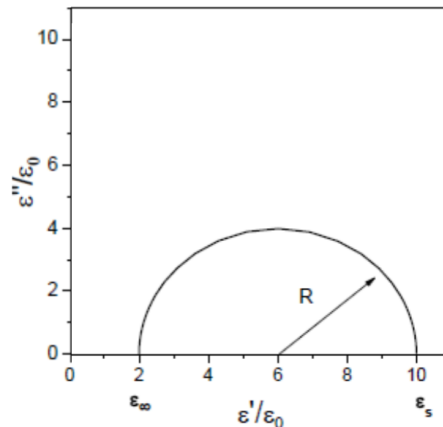
Fonte: BARRANCO; GUERRA, 2010.

A permissividade real decresce do valor estático  $\epsilon_s$ , até o valor de alta frequência,  $\epsilon_\infty$ , e a curva da permissividade imaginária apresenta um pico de formato simétrico em relação à posição do seu máximo, denominado de pico de relaxação dielétrica, e a sua posição é determinada pela relação  $\omega\tau = 1$ . Eliminando-se  $\omega$  das equações da permissividade real e imaginária (equações 3.33 e 3.34) encontramos que:

$$\left( \varepsilon' - \left( \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right) \right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (3.35)$$

que corresponde à equação de um círculo com raio  $R = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2$  e o seu centro localizado nas coordenadas:  $\varepsilon'_c = \left( \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)$  e  $\varepsilon''_c = 0$ , como é mostrado na Figura 3.13.

Figura 3.13 - Semicírculo no plano de  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$ ; em que  $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$ ,  $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$  e  $\tau = 10^{-3}$  s associado ao modelo Debye



Fonte: DEBYE, 1929.

Este foi o primeiro modelo proposto para avaliar a relaxação dielétrica. No entanto, os resultados experimentais em materiais dielétricos polares mostraram que as correções para o mais simples modelo são necessárias, ou seja, na prática, poucos sistemas obedecem às equações de Debye com precisão.

### 3.3.2 Modelos Não Debye

As equações de Debye (equações 3.33 e 3.34) baseadas em um tempo de relaxação, não são suficientes para descrever os fenômenos de relaxamento para a maioria dos materiais dielétricos (sistemas condensados), por exemplo, nos polímeros onde uma distribuição de tempos de relaxação é necessária para interpretar os dados experimentais. No entanto para considerar o efeito de uma distribuição de tempos de relaxação, Cole e Cole propuseram que um diagrama de Argand, em que  $\varepsilon''$  é traçado como uma função da  $\varepsilon'$ , pelo motivo dos dielétricos reais não terem o comportamento descrito por Debye, com um único tipo de relaxação. A corrente elétrica ao invés de decair exponencialmente com o tempo tem comportamentos de funções do tipo  $t^{-n}$  ou  $\exp\left(-\frac{1}{\tau}\right)^\beta$ , etc. As curvas de  $\varepsilon''$  versus  $f$  não



apresentam curvas com pico simétrico, bem como no gráfico de  $\epsilon'$  versus  $\epsilon''$ , as curvas também não são semicírculos simétricos.

Muitos são os pesquisadores além de Debye, como por exemplo, Clausius–Mossotti, Onsager, Kirkwood e Kohlrausch-Williams-Watts, entre outros, propuseram funções empíricas que descrevam distribuições de tempos de relaxação. Os também citados anteriormente, Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami têm os modelos mais aplicados atualmente. O modelo mais simples que se pode imaginar é o processo de relaxação que é determinado por diferentes constantes de relaxação. A solução do problema seria então a soma dos resultados de cada tempo de relaxação. Por exemplo, um dielétrico com duas fases apresentaria no diagrama complexo dois semicírculos.

As funções, em geral, são introduzidas como uma modificação no denominador  $1 + j\omega\tau$  da expressão da constante dielétrica complexa obtida por Debye.

### 3.3.2.1 Equação de Cole-Cole

Em termos gerais é possível que devido ao efeito de campo, o tempo de relaxamento medido com base na equação de Cole-Cole é maior do que o tempo de relaxamento real.

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

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, 0 \leq \alpha < 1 \quad (3.36)$$

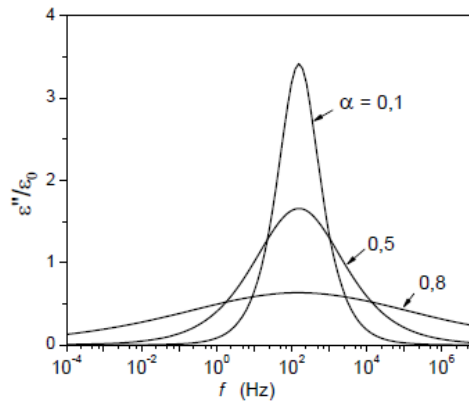
onde a parte real e imaginária da permissividade dielétrica são dadas por:

$$\epsilon' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left( 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)}{\left( 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left( (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (3.37)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2}. \quad (3.38)$$

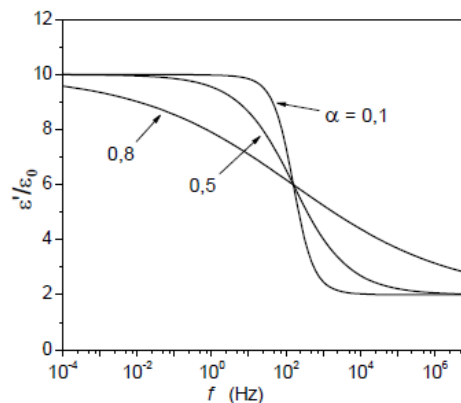
Nas figuras 3.14 e 3.15, são mostradas, respectivamente, as curvas das componentes da permissividade real e imaginária em função da frequência. As diferenças entre as curvas de Cole-Cole e de Debye são que o pico da curva de  $\varepsilon''$  versus a frequência se alarga quando  $\alpha$  aumenta e a curva de  $\varepsilon'$  real decresce mais suavemente com a frequência.

Figura 3.14 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole



Fonte: COLE; COLE, 1941.

Figura 3.15 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole



Fonte: COLE; COLE, 1941.

Na Figura 3.16 é mostrado um arco de círculo para  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$  mas o centro do círculo está localizado em:

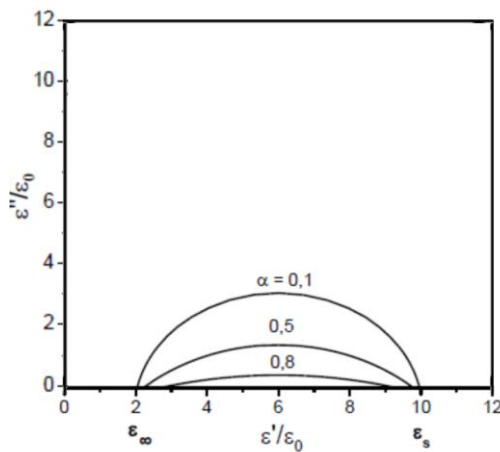
$$\varepsilon'' = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{tg}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (3.39)$$

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \quad (3.40)$$

e a expressão que representa o raio do círculo é igual a:  $R = \left( \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right) \sec\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$ .

Cole-Cole relata uma distribuição particular de tempos de relaxação para a interpretação dos resultados de espectroscopia de impedância para dielétricos e materiais sólidos ou líquidos de baixa condutividade. Quando  $0 \leq \alpha < 1$ , a Eq. (3.36) provoca uma depressão do arco no plano complexo  $\varepsilon$ . Para  $\alpha = 0$  temos uma relaxação do tipo Debye e quando  $\alpha = 1$  temos a função de Cole-Cole.

Figura 3.16 - Semicírculo no plano de  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$ ; em que  $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0=2$ ,  $\varepsilon_s/\varepsilon_0=10$  e  $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole



Fonte: COLE; COLE, 1941.

### 3.3.2.2 Equação de Cole-Davidson

Muitos resultados experimentais mostram no gráfico de Cole-Cole uma curva que parece com um círculo deformado. No plano complexo, o arco sofre um achatamento, em baixas frequências ela é um semicírculo, mas em altas frequências ela é assintótica (BARSOUKOV, and MacDONALD, 2005). Além disto, as correspondentes curvas de  $\varepsilon''$  versus  $f$  não são simétricas em relação ao máximo, como nos dois casos anteriores (Debye e Cole-Cole). Para tentar explicar este tipo de resultado, Cole e Davidson propuseram outra função conhecida hoje como a equação de Cole-Davidson que é outro tipo de modificação da equação de Debye, introduzindo que o termo  $(1 + j\omega\tau)$ , o expoente  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ), dada por (DAVIDSON and COLE, 1951):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (3.41)$$

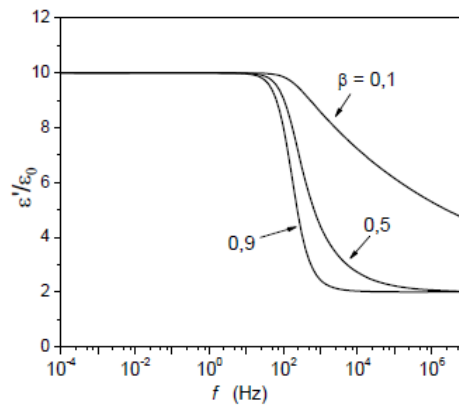
e as partes real e imaginária da permissividade elétrica são respectivamente:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos^{\beta} \varphi \cos \varphi \beta \quad (3.42)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos^{\beta} \varphi \sin \varphi \beta \quad (3.43)$$

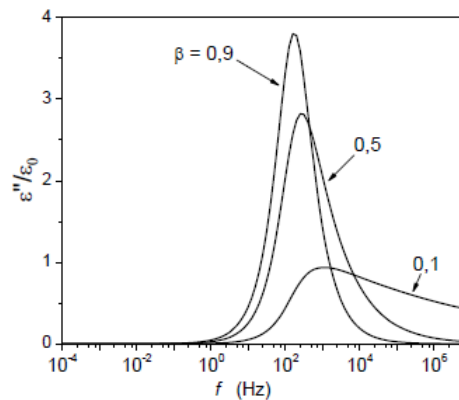
As figuras 3.17 e 3.18 mostram que as curvas das componentes da permissividade real e imaginária são distintas das obtidas com os modelos anteriores.

Figura 3.17 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson



Fonte: COLE; COLE, 1941.

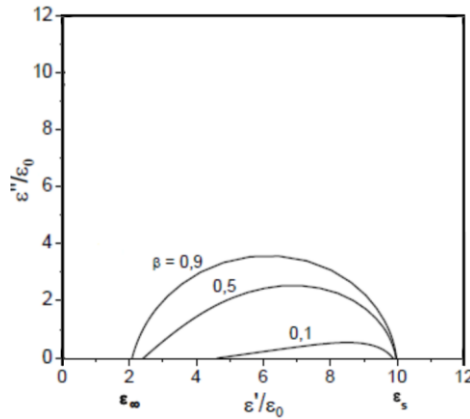
Figura 3.18 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson



Fonte: COLE; COLE, 1941.

A curva de  $\varepsilon''$  versus a frequência tem um pico assimétrico em relação ao seu máximo e saliente-se que o pico decresce mais suavemente no seu lado à direita. Além disto, como é mostrado na Figura 3.19,  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$  é uma curva que não tem mais o formato de um arco de um semicírculo.

Figura 3.19 - Semicírculo no plano de  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$ ; em que  $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$ ,  $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$  e  $\tau = 10^{-3}$  s associado ao modelo Cole-Davidson



Fonte: DAVIDSON; COLE, 1951.

### 3.3.2.3 Equação empírica de Havriliak-Negami

Havriliak-Negami propôs uma equação empírica mais geral que envolvesse as equações de Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson. A equação de Havriliak-Negami é dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}\right]^\beta} \quad (3.44)$$

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

As partes real e imaginária de  $\varepsilon^*$  são dadas respectivamente por:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{M^\beta} \cos(\beta\phi) \quad (3.45)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{M^\beta} \text{sen}(\beta\phi) \quad (3.46)$$

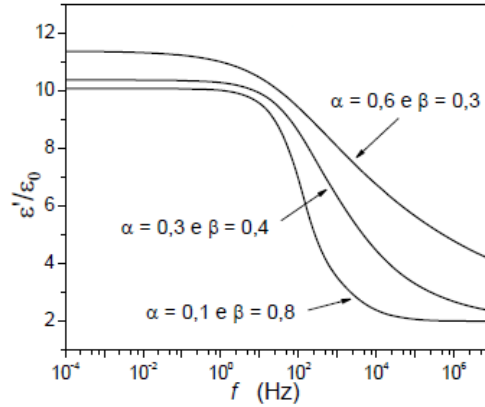
em que o ângulo  $\phi$  e  $M$  são:

$$\phi = \arctan \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \text{sen}(\pi\alpha/2)} \quad (3.47)$$

$$M = \left[ \left( \left( 1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \right) \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left( (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \text{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.48)$$

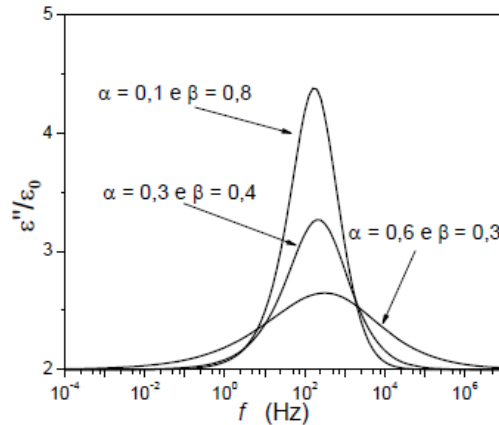
As figuras 3.20 e 3.21 mostram respectivamente as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência.

Figura 3.20 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami



Fonte: HAVRILIAK; NEGAMI, 1967.

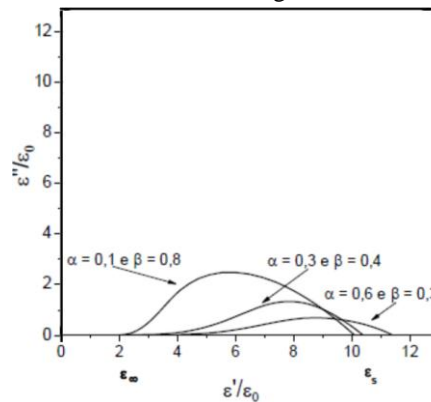
Figura 3.21 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami



Fonte: HAVRILIAK; NEGAMI, 1967.

Na Figura 3.22, as curvas de  $\epsilon''$  versus  $\epsilon'$  apresentam formatos que dependem dos valores dos expoentes  $\alpha$  e  $\beta$ .

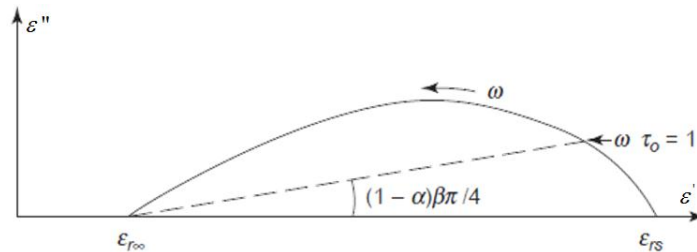
Figura 3.22 - Semicírculo no plano de  $\epsilon''$  x  $\epsilon'$ ; onde  $\epsilon_\infty/\epsilon = 2$ ,  $\epsilon_s/\epsilon_0 = 10$  e  $\tau = 10^{-3}$  s associado ao modelo Havriliak-Negami



Fonte: HAVRILIAK; NEGAMI, 1967.

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

Figura 3.23 - Os arcos  $\epsilon'$  versus  $\epsilon''$ ; na equação de Havriliak-Negami para  $\alpha = 1/3$  e  $\beta = 1/2$



Fonte: KAO, 2004.

A equação Havriliak-Negami dá um ajuste muito melhor para resultados mais experimentais se  $\alpha$  e  $\beta$  forem escolhidos adequadamente. O Arco  $\epsilon'(\epsilon_r) - \epsilon''(\epsilon_r')$  para  $\alpha = 2/3$  e  $\beta = 1/2$  é mostrado na Figura 3.23. Na equação Havriliak-Negami, os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  não se baseiam na física dos a polarização dielétrica, embora a modificação da equação Cole-Cole inicial empiricamente pode fazer a equação de melhor ajuste resultados experimentais. A modificação não conduzir a uma melhor compreensão da física por trás da distribuição de tempos de relaxação (KAO, 2004).

### 3.4. Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo sobre a qual é sobreposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação das propriedades físicas inerentes ao material. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal (MATOS, 2007).

A Espectroscopia de Impedância é uma ferramenta analítica de fundamental importância na pesquisa e no desenvolvimento de materiais, uma vez que ela envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas, tais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos. Esta correspondência é possível devido à

utilização de medidas da condutividade total em corrente alternada (AC) em uma faixa de frequência que pode se estender de  $10^{-4}$  Hz até  $10^7$  Hz. Como resultado, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos microestruturais, e, também, obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que apenas as medidas de condutividade em corrente contínua (DC) não seriam capazes de fornecer. Medidas DC fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir em um material. Para materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser observadas contribuições intragranular e intergranular; para materiais vítreos, pode existir a contribuição de uma segunda fase precipitada; ou também, efeitos de eletrodo podem ser evidenciados. Finalmente, tem-se que a condutividade total é dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos, tamanho de grãos etc. (MARTINEZ, 2006).

Ao submeter uma amostra a tensões e correntes alternadas, as medidas de amplitude e deslocamento de fase são verificados pelo método da espectroscopia de impedância, que avalia a resposta dielétrica do material através das componentes real e imaginária da impedância, utilizando-se circuitos analógicos, ou através da análise por transformada rápida de Fourier (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Esta resposta não é imediata, pois podem ocorrer fenômenos de relaxação dielétrica. É possível associar os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e microestrutural (KAO, 2004).

Em se tratando de um caso que envolve uma corrente contínua (DC), a resistência  $R$  de um sistema linear é definida pela Lei de Ohm:

$$R = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (3.49)$$

onde  $V$  é a diferença de potencial aplicada,  $I$  a corrente que flui pelo sistema e  $R$  é o elemento que impõe uma resistência à passagem de elétrons num circuito DC.

Com o objetivo de calcular a resistência elétrica, pode-se ainda fazer uso da Lei de Ohm, aplicando-se um potencial DC a um circuito para medir a corrente resultante.

Em um circuito AC, onde a frequência angular,  $\omega$ , é diferente de zero e sua equação análoga é dada por:



$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.50)$$

Observa-se que na equação (3.50),  $V$  e  $I$  são definidos como voltagem e corrente respectivamente, e  $Z$  é a impedância, o equivalente AC da resistência  $R$ . No caso de um sistema AC, não somente resistores impedem a passagem de corrente, mas também capacitores (retardam sinal) e indutores (adiantam o sinal) (SANTOS, 2009).

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

### 3.4.1 Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância

A tensão e a corrente elétricas alternadas podem ser escritas em forma de grandezas complexas como:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad \text{e} \quad I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (3.51)$$

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

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (3.52)$$

em que  $Z'$  é a parte real e  $Z''$  é a parte imaginária da impedância elétrica.

O ângulo de fase é dado por:

$$\phi = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.53)$$

O estudo das amostras dielétricas submetidas à tensão alternada descrevem os resultados através da componente da permissividade elétrica complexa. Os valores dessas componentes, real  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como:

$$C^* = C' - jC'' \quad (3.54)$$

A corrente elétrica através de um capacitor é  $I^* = C^* \frac{dV^*}{dt}$  e nas equações 3.52, 3.53 e 3.54. As partes real e imaginária da capacitância elétrica complexa, em termos da impedância, podem ser escritas como:

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{|Z^*|^2} = \varepsilon' \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (3.55)$$

e,

$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'}{|Z^*|^2} = \varepsilon'' \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (3.56)$$

onde,  $|Z^*|$  o módulo da impedância,  $A$  é a área da amostra,  $d$  a espessura,  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo e  $\omega$  é a frequência angular.

As equações acima possibilitam calcular os valores das partes real e imaginária da capacitância complexa e em seguida os valores das permissividades real e imaginária. Por exemplo, se for usado um capacitor de placas paralelas de área  $A$  e a separação entre os eletrodos,  $d$ , tem-se:

$$\varepsilon' = \frac{d}{A} C' \quad \text{e} \quad \varepsilon'' = \frac{d}{A} C'' \quad (3.57)$$

A condutividade AC, obtida da equação (3.29) pode ser escrita como:

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (3.58)$$

No estudo de dielétricos utilizamos as curvas da permissividade elétrica real,  $\varepsilon'$ , e a imaginária,  $\varepsilon''$ , em função da frequência. Porém, muitas vezes as curvas experimentais são representadas através das curvas de  $\varepsilon'$  e a tangente do ângulo de perda onde esta grandeza fornece a energia dissipada na amostra em cada ciclo da tensão elétrica e pode ser determinada por:

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.59)$$

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

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

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad (3.60)$$

### 3.4.2 Circuitos Equivalentes

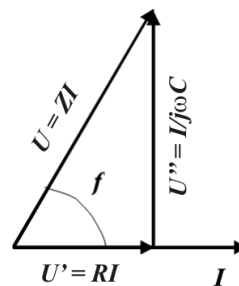
Durante muito tempo, a normalização adimensional tem sido utilizada para medir a constante dielétrica usando a espectroscopia de impedância.

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \left[ 1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha} \right]^{-1} \quad (3.61)$$

A equação 3.61 supõe que existe um valor limite na permissividade ( $\varepsilon_s$ ) em baixas frequências e um limite da permissividade ( $\varepsilon_\infty$ ) para as altas frequências. Para frequências maiores, as dispersões ficam por conta de ( $\varepsilon_\infty$ ). Geralmente é mais simples e suficiente estabelecer (ou assumir) que  $\varepsilon = \varepsilon_\infty$  ao longo de uma ampla faixa de altas frequências, mas é necessária inicialmente uma atenção para a resposta na região de frequência entre  $\varepsilon = \varepsilon_s$  e  $\varepsilon_\infty$  (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A impedância é caracterizada por uma quantidade complexa que indica a existência de uma defasagem entre a voltagem e a corrente. No entanto, circuitos equivalentes que não são aplicados frequências muito elevadas ( $>$  de  $10^7$  ou  $10^8$  Hz) são normalmente usados para análise de dados experimentais através da espectroscopia de impedância, para tanto incorpora algumas aproximações à impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores, capacitores e em alguns casos, indutores ideais. Assim, durante a aplicação de um campo, é possível construir circuitos equivalentes, onde os processos de condução e polarização ocorrem.

Figura 3.24 - Diagrama de fasores de uma voltagem U, defasada da corrente I por um ângulo  $\varphi$ .



Fonte: SALES, 2011.

Fisicamente, é possível compreender melhor em termos de uma corrente de referência fixa, dividindo uma voltagem através de um sistema, que pode ser representado por

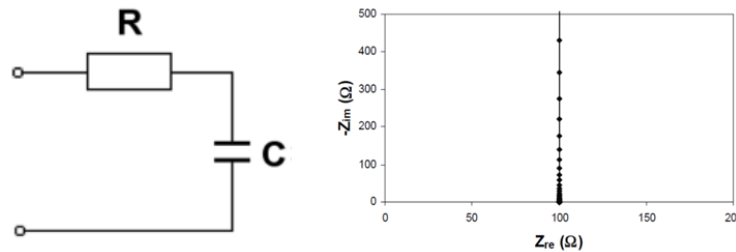
uma componente  $U'$  em fase com  $I$  e outra componente  $U''$  perpendicular a  $I$ , como mostra a Figura 3.24.

Para um circuito equivalente (RC) em série da Figura 3.25, onde os elementos do circuito são considerados ideais ou independentes da frequência, uma mesma corrente percorre os dois elementos de circuito, para o qual podemos escrever:

$$U(\omega) = (R_0 + 1/j\omega C_0)I(\omega) = Z(\omega)I(\omega) \quad (3.62)$$

Quando temos  $C_0$ , significa que não existe nenhuma perda dielétrica associada a ele, uma vez que qualquer perda que possa estar presente em um capacitor real será representada pela resistência  $R$ .

Figura 3.25 - (a) Associação em série de um resistor  $R$  com um capacitor ideal  $C$ . (b) Resistência e condensador em série ao longo do intervalo da frequência de 1 MHz a 1 mHz



Fonte: YUAN; *et all.* 2010.

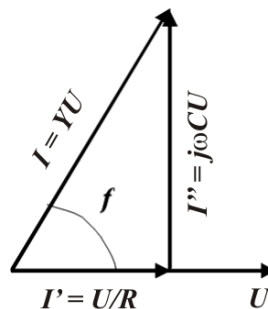
A conexão mostrada na Figura 3.25 é o modelo mais simples para um eletrodo ideal polarizado, com a suposição de que nem a taxa de transferência na superfície do eletrodo, nem a limitações de difusão estão presentes.

O recíproco da impedância é a admitância (equação 3.63), a qual pode ser compreendida em termos de uma voltagem de referência fixa que divide uma corrente através de um sistema representado na Figura 3.26.

$$Y(\omega) = 1/Z(\omega) = I(\omega)/U(\omega) \quad (3.63)$$

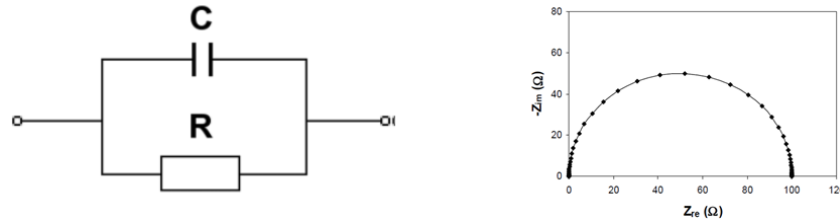
A correspondente a um circuito equivalente (RC) paralelo que é como mostra a Figura 3.27.

Figura 3.26 - Diagrama de fasores de uma corrente  $I$ , defasada da voltagem  $U$  por um ângulo  $\varphi$ .



Fonte: SALES, 2011.

Figura 3.27 - (a) Associação em paralelo de um capacitor ideal C, independente da frequência, com um resistor R. (b) Resistência e condensador em paralelo ao longo do intervalo de frequência de 1 MHz 1 mHz



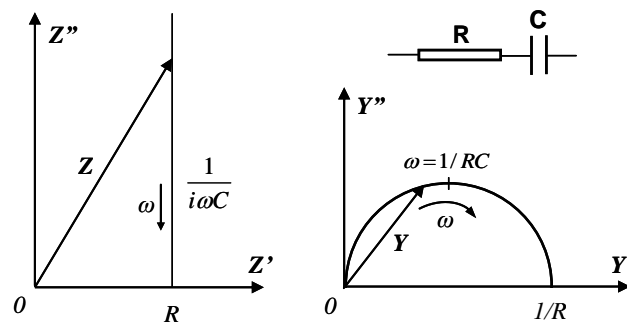
Fonte: YUAN; *et all.* 2010.

Em um sistema complexo, a corrente pode ser escrita como:

$$I(\omega) = (1/R_0 + j\omega C_0)U(\omega) = Y(\omega)U(\omega) \quad (3.64)$$

Observa-se através da Figura 3.25, que a representação através da impedância é o modo natural de descrever situações onde duas regiões fisicamente diferentes estão em série uma com a outra, de modo que a mesma corrente de referência cause duas voltagens separadas em regiões diferentes, enquanto, na Figura 3.27, evidencia-se a representação através da admitância, que é utilizada para a descrição de dois mecanismos em paralelo, de modo que a mesma voltagem divide duas componentes de corrente através do sistema. Um exemplo típico da primeira situação é um sistema onde uma região de barreira está presente, adjacente em massa de um material condutor ou semiconductor, a barreira está empobrecida de portadores de carga e aparece como uma capacitância, enquanto a massa aparece como uma resistência em série. A segunda situação, associação em paralelo, é encontrada quando um mecanismo de condução DC finito existe em paralelo com a polarização dielétrica, que está inevitavelmente presente em todos os materiais.

Figura 3.28 - Diagrama de impedância para um circuito (RC) série e sua correspondente inversão no plano complexo da admitância. Setas indicam a direção da frequência.



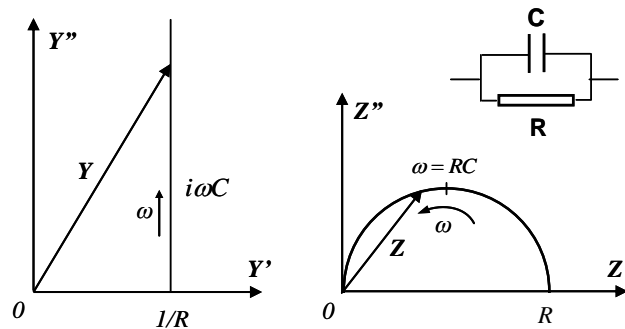
Fonte: SANTOS, 2009.

Considerando a reciprocidade entre a admitância  $Y(\omega)$  e impedância  $Z(\omega)$ , a transformação de uma em outra pode ser feita tanto de modo analítico ou graficamente, seguindo as regras de inversão no plano complexo (JONSCHER, 1983). A equação 3.62 é

representada como uma linha cheia no diagrama complexo de  $Z$  e sua inversão é visualizada como um semicírculo de diâmetro  $1/R$  no plano complexo de  $Y$ , como mostra a Figura 3.28 (SALES, 2011).

Semelhantemente, a associação em paralelo representada pela equação 3.64, corresponde a uma linha cheia no plano complexo de  $Y$  e sua inversão, corresponde a um semicírculo no plano complexo de  $Z$ , como mostra a Figura 3.29.

Figura 3.29 - Diagrama de admitância para um circuito RC paralelo e sua correspondente inversão no plano complexo da impedância. Setas indicam a direção da frequência.



Fonte: SANTOS, 2009.

As correspondentes expressões analíticas são dadas por:

$$Y = j\omega C_0(1 - j\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2) \quad (\text{circuito RC série}) \quad (3.65)$$

$$Z = R_0(1 - j\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2) \quad (\text{circuito RC paralelo}) \quad (3.57)$$

onde,  $\tau = R_0 C_0$ .

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

Como exemplo, podemos escolher as seguintes condições para as duas regiões:

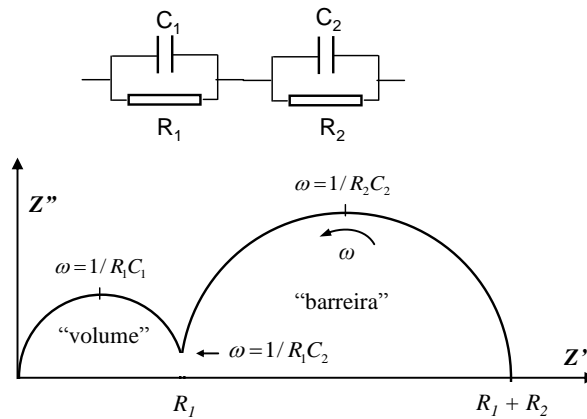
$$C_1 \ll C_2 \text{ e } R_1 \ll R_2 \quad (3.67)$$

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

$$Z(\omega) = (R_1/1 + j\omega\tau_1) + (R_2/1 + j\omega\tau_2) \quad (3.68)$$

a qual representa uma soma vetorial de dois semicírculos no plano complexo. No limite representado pelas condições (3.67), os dois semicírculos estão bem separados, como está mostrado na Figura 3.22, com o menor arco correspondendo à resposta do volume presumido e o arco maior, descrevendo a barreira ou, em outras palavras, fronteira de grão e grão, respectivamente.

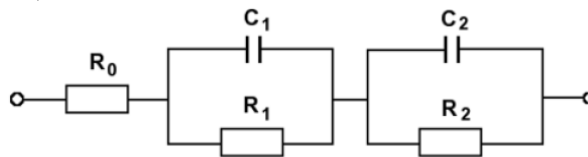
Figura 3.30 - Diagrama de impedância complexa para uma combinação de dois circuitos R-C paralelo em série, mostrado no topo da figura, para o caso em que  $1/R_1C_1 \gg 1/R_2C_2$ , o qual produz uma clara separação entre os dois semicírculos.



Fonte: SALES, 2011.

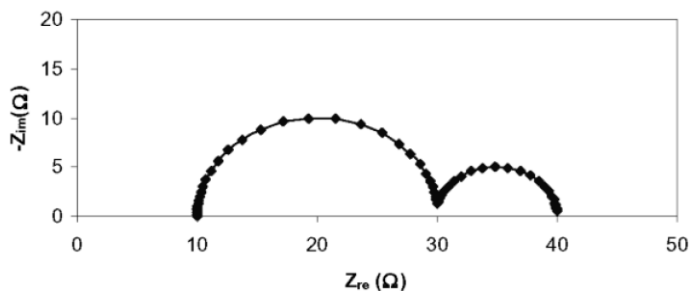
Existem ainda outros modelos alternativos para representar o comportamento do circuito equivalente do material analisado mostrado na Figura 3.31 a e b. Deste, apresentaremos um modelo dependente do módulo da frequência e da fase, onde as medidas são obtidas inicialmente em altas para baixas frequências permitindo encontrar mais rapidamente a resistência inicial.

Figura 3.31 - (a) Circuito equivalente de um sistema com duas constantes de tempo. ( $R_0 = 10 \Omega$ ,  $R_1 = 20 \Omega$ ,  $C_1 = 0,0001 \text{ F}$ ,  $R_2 = 10 \Omega$ ,  $C_2 = 0,1 \text{ F}$ )



Fonte: YUAN; *et all.* 2010.

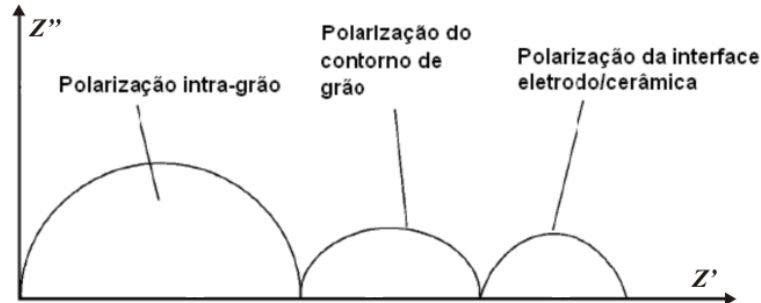
Figura 3.31 - (b) Diagrama de um modelo de duas constantes tempo simulado na faixa de frequência 100 kHz – 0,01 Hz



Fonte: YUAN; *et all.* 2010.

A Figura 3.32 representa o padrão com três semicírculos. Nesta figura há a indicação dos tipos respectivos de polarização para cada região do gráfico.

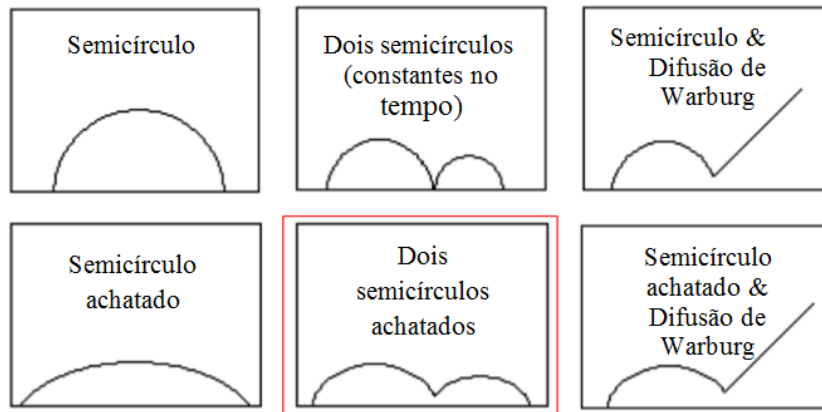
Figura 3.32 - Diagrama de impedância complexa com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.



Fonte: SALES, 2011.

A representação gráfica mais comum de impedância experimental é um gráfico complexo representando por determinadas curvas onde o diagrama esperado, por vezes, pode fornecer informações adicionais. Alguns modelos desses sistemas são mostrados na Figura 3.33. O resultado mais encontrado é um semicírculo, sendo que para altas frequências temos a representação da resistência e a largura do semicírculo representa a transferência de carga na resistência.

Figura 3.33 - Esquemas gráficos de impedâncias experimentais.



Fonte: YUAN; *et al.* 2010.

Os circuitos apresentados constituem o que há de mais básico para a representação de mecanismos físicos reais em termos de elementos ideais que não possuem qualquer dispersão inerente em frequência. Na análise dos resultados de espectroscopia de impedância é comum o uso de circuitos elétricos equivalentes que possam representar o comportamento dielétrico do material. A escolha de um determinado circuito elétrico deve ser feita de acordo com os dados experimentais obtidos. O circuito elétrico representa um modelo físico, contudo, é importante referir à possibilidade da existência de vários circuitos elétricos equivalentes, que ajustem o mesmo espectro experimental. Por isso, não se deve assumir que



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

### 3.4.3 Picnometria

A picnometria é um método usado para medida de densidade, também conhecido como método de Arquimedes. Tal procedimento foi utilizado neste trabalho para determinar a densidade das cerâmicas sinterizadas e para comparar suas densificações com os resultados teóricos.

A densidade é dada pela massa dividida pelo volume:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (5.1)$$

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:

$$v_s = v'_a \quad (5.2)$$

a massa da água deslocada será:

$$m'_a = m_a + (m_s - m_{p(a+s)}) \quad (5.3)$$

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:

$\rho_a$  = densidade da água a 25°C (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_s$  = densidade do sólido (g/cm<sup>3</sup>);

$m_a$  = 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 (cm<sup>3</sup>);

$v_s$  = volume do sólido (cm<sup>3</sup>);

$v'_a$  = volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro (cm<sup>3</sup>).

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 (FERNANDES, 2012).

### 3.5 Antenas Ressoradoras Dielétricas (ARD)

Durante muitos anos, o ressoador dielétrico (DR) tem sido usado principalmente em circuitos de microondas, como osciladores e filtros (KAJFEZ; GUILLON, 1986), onde o DR é normalmente feito com material de elevada permissividade, com constante dielétrica,  $\epsilon_r > 20$ . O fator de qualidade, Q, é geralmente, entre 50 e 500, mas pode chegar a 10.000. Por causa de aplicações tradicionais, o DR é geralmente tratado como um dispositivo armazenador de energia, em vez de um radiador. A ideia de usar o DR como uma antena não tinha sido amplamente aceita até que o papel original da antena ressoadora dielétrica cilíndrica (ARD) ser publicado (BALANIS, 1982).

Hoje existe uma literatura de pesquisa maciça na área de antenas ressoadoras dielétricas (ARD), dando indícios de que o tema chegou a uma idade de maturidade.

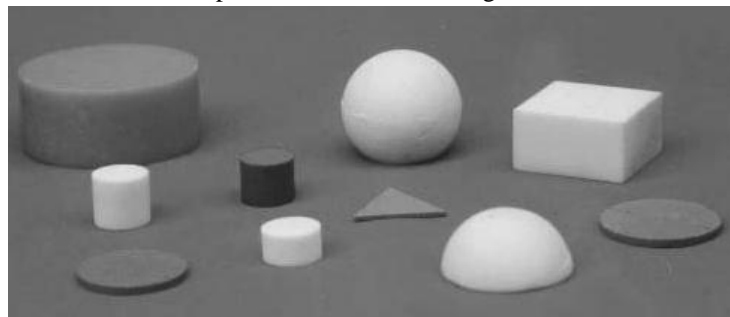
Recentemente, a investigação a respeito de duas classes de antenas tem sido extensivamente reportada na literatura. São elas: microstrip (antena de microlinha) e as antenas ressoadoras dielétricas. Estas duas classes de antenas despertam um grande interesse por serem adequadas ao desenvolvimento da moderna telecomunicação sem fio (wireless).

As antenas ressoadoras dielétricas têm a grande vantagem de não possuírem perdas por condução elétrica como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Suas perdas pequenas na prática são referentes a imperfeições nos materiais dielétricos, nos quais as antenas são fabricadas. Com isso, as antenas ressoadoras dielétricas possuem grande eficiência de radiação por haver poucas perdas devido à ausência de metais, tornando possível

a utilização em aplicações acima de microondas, próximas de ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito grande (LUCK; LEUNG, 2003).

O uso de um ressonador dielétrico como antena ressonante foi proposto pelo professor S. A. Long e aceito em 1983 através da publicação do estudo de antenas ressoadoras cilíndricas (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983). Logo após o estudo da ARD cilíndrica, estudos posteriores para ARDs retangulares (MCALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e semi-esféricas (MCALLISTER; LONG, 1984) foram realizados pela comunidade científica. Outras formas também acabaram sendo estudadas, incluindo a triangular (ITTIPIBOON *et al.*, 1993), esférica (LEUNG; LUK; YUNG, 1994) e anel-cilíndrico (MONGIA *et al.*, 1993; LEUNG *et al.*, 1997) para as DRAs. Na Figura 3.34, são apresentadas diferentes formas geométricas para ARDs, que independente da sua forma, irradia conforme os dipolos magnéticos quando operam no seu modo fundamental, e quando comparadas com as antenas *microstrip* levam vantagens devido sua maior largura de banda (*BW*). Isso porque a antena *microstrip* irradia somente em duas linhas estreitas, enquanto que as ARDs irradiam através de toda sua superfície, exceto a superfície em contato com o plano aterrado. A anulação de ondas na superfície é outra vantagem em relação à *microstrip* (SALES, 2010).

Figura 3.34 - Várias formas geométricas para as ARD: cilíndrica, esférica, retangular, semi-esférica e as de baixo perfil as circular e a triangular



Fonte: LUCK; LEUNG, 2003.

Temos na literatura uma grande quantidade de antenas que se comportam como cavidades ressonantes. Dentre estas destacamos as ARD e antenas *microstrip*. As características das ARDs que as tornam adequadas potencialmente para aplicações são:

- a) Geometria simples na forma cilíndrica, esférica, retangular, ambas de fácil fabricação.
- b) Muito compactas em alta frequência, com largo valor de  $\epsilon_r'$  (30 a 100). E possuem dimensão proporcional a  $\lambda_0/\sqrt{\epsilon_r'}$ , em que  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância ( $f_0$ ) da ARD.

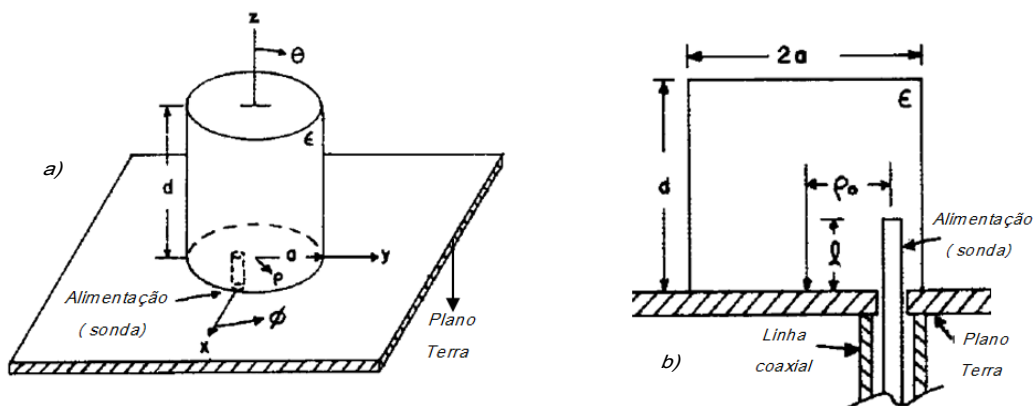
- c) Têm grande eficiência de radiação por não apresentarem perdas por condução.
- d) Possuem mecanismo de excitação simples, flexíveis e fáceis de controlar.
- e) Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressoador, o padrão de radiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado.

Existem especificações que os vários tipos de ARD's devem satisfazer, incluindo a frequência de ressonância ( $f_0$ ), a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo radiado e a largura de banda ( $BW$ ) (PIRES JÚNIOR, 2010).

### 3.5.1 Análise da ARD cilíndrica

Uma análise simples para a ARD cilíndrica foi realizada usando o modelo mostrado na Figura 3.35 com sua configuração juntamente e as respectivas coordenadas cilíndricas com raio  $a$ , e altura  $d$ . Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos: TE e TM (em relação a  $z$ ) e o modo híbrido (HEM), dependente de  $\phi$ .

Figura 3.35 - Geometria da ARD cilíndrica. a) vista diagonal superior e b) vista lateral



Fonte: LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983.

Uma cavidade cilíndrica pode ser a representação de um ressoador dielétrico, com o seu volume preenchido por material dielétrico. A solução das equações de Maxwell para a propagação de ondas eletromagnéticas numa cavidade cilíndrica é simplificada considerando-se os modos de propagação de um guia de onda circular.

Linhas de transmissão que consistem de dois ou mais condutores podem suportar ondas eletromagnéticas transversais híbridas (HEM), caracterizadas pela ausência de componentes longitudinais dos campos. Ondas HEM possuem valores únicos e bem definidos para voltagem, corrente e impedância característica. Os guias de onda frequentemente consistem de um único condutor. Este tipo suporta ondas transversais elétricas (TE) e/ou

ondas transversais magnéticas (TM), caracterizadas pela presença de uma componente longitudinal de campo elétrico ou magnético, respectivamente. A definição de uma única impedância característica não é possível para tais tipos de ondas, embora definições possam ser escolhidas de modo que o conceito impedância característica possa ser usado para guias de onda com resultados significativos (POZAR, 1998).

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

Ao trabalhar com coordenadas cilíndricas, com o modelo de cavidades ressonantes, considerando que as condições de contorno são de paredes condutoras perfeitamente magnéticas e que a sonda de alimentação seja temporariamente ignorada, é possível obter uma solução aproximada para os campos dentro do ressonador. Essa solução é dada pelas equações 3.69 e 3.70, onde podemos escrever as funções de ondas para os modos TE e TM na direção de  $z$ , como (LUCK; LEUNG, 2003. LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983):

$$\psi_{TE_{n\phi m}} = J_n \left( \frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{cases} \text{sen} \left[ \frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (3.69)$$

$$\psi_{TM_{n\phi m}} = J_n \left( \frac{X'_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{cases} \text{cos} \left[ \frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (3.70)$$

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

As frequências de ressonâncias são determinadas pelo modo  $n\phi m$ . Combinações diferentes do modo  $n\phi m$  indicam modos degenerados diferentes. A frequência ressonante de um modo particular, pode ser resolvido a partir da equação de separação dada por:

$$k_\rho^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left( \frac{2\pi f}{c} \right)^2 \quad (3.71)$$

em que  $f$  é a frequência de ressonância no espaço livre,  $k_\rho$  e  $k_z$  são os números de onda dentro do ressoador nas direções  $\rho$  e  $z$ , respectivamente, e  $c$  a velocidade da luz. Os números de onda, assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas, temos:

$$k_\rho = \frac{1}{a} \left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\} \quad (3.72)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)}{2d} \quad (3.73)$$

A frequência de ressonância é obtida substituindo as equações 3.63 e 3.64 na equação 3.62:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \frac{X_{np}^{TE^2}}{X_{np}^{TM^2}} \right\} + \left[ \frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2} \quad (3.74)$$

Pode-se verificar que o ressoador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio ( $a$ ) e altura ( $d$ ) do ressoador pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão, uma vez que a permissividade ( $\epsilon$ ) e a permeabilidade ( $\mu$ ) são características do próprio material em estudo.

Em termos de mecanismos de excitação das ARDs, temos: abertura, microlinha, sonda coaxial, coplanar, dentre outras (COSTA, 2007). Pode-se excitar diferentes modos de ressonância, dependendo da posição da sonda. Quando o excitador é colocado no centro da ARD, o modo  $TM_{11\delta}$  é excitado. Se posicionarmos o alimentador lateralmente, teremos a excitação do modo  $HEM_{11\delta}$ . Esta segunda técnica é bastante utilizada, pois evita a perfuração da antena (PETOSA, 2007 *apud* COSTA, 2007). O inconveniente, neste caso, é a existência de *gaps* de ar entre a sonda e a ARD, o que pode alterar drasticamente a sua permissividade efetiva (SALES, 2010).

### 3.5.2 O método Hakki-Coleman

A maioria dos materiais dielétricos para aplicações de micro-ondas requerem altas constantes dielétricas, alto fator de qualidade e constante de estabilidade térmica estável ( $\tau_f \leq /10|ppm/^\circ C$ ) (HA et al., 2003). As características dielétricas na faixa de micro-ondas serão medidas utilizando o método de medição da ressonância introduzido por Hakki e Coleman

(1960). Este método utiliza uma amostra de formato cilíndrico posicionada entre duas placas de cobre. Este tipo de medida permite a verificação da propagação de vários modos TE e TM, sendo o modo  $TE_{011}$  geralmente mais utilizado por sua fácil identificação (DUBE et al. 1997 apud COSTA, 2007).

O sinal de microonda é sempre transmitido quando as frequências produzidas pelo analisador coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra, por isso, a amostra é chamada de ressoador dielétrico (RD). O analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora e, com auxílio de um *software* é analisado o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância do ressoador, a permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ), a tangente de perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) e o fator de qualidade do material ( $Q = 1/\tan\delta$ ) (SALES, 2010).

### 3.5.3 Simulação numérica

O programa HFSS (Ansoft's High Frequency Sfructure Simulator) é um programa que calcula os parâmetros "S" (KAI, 2000) de estruturas passivas e a distribuição tri-dimensional dos campos dentro de uma estrutura. Os parâmetros S são relações entre ondas que saem e entram nos portos do dispositivo a caracterizar. O  $S_{11}$  é o coeficiente de reflexão de entrada. 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 (MEF). Este divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos). Através do HFSS é possível estimar parâmetros importantes da antena, como diagramas de radiação, diretividade, ganho, dentre outros (ALMEIDA, 2011).

A carta de Smith permite relacionar coeficientes de reflexão complexos com impedâncias complexas, e pode ser utilizada para a determinação de impedâncias, para a determinação do coeficiente de reflexão e de onda estacionária. Na carta de Smith estão desenhadas circunferências de resistência e reatância constantes em número suficiente para permitir uma precisão razoável na leitura de impedâncias e reatância. Para os valores positivos, as reatâncias são indutivas e correspondem às curvas localizadas acima do eixo real e para os valores negativos, reatâncias são capacitivas e correspondem às curvas localizadas abaixo do eixo real. As resistências são sempre positivas.

A potência radiada (ou recebida) por uma antena é uma função da posição angular e da distância radial da antena. Para distâncias eletricamente grandes a densidade de potência diminui com  $1/r^2$  em qualquer direção (KAI, 2000). A variação da densidade de potência com

a posição angular pode ser observada graficamente pelo diagrama de radiação (ALMEIDA, 2011).

Para Balanis (1997) pode-se escrever a potência de radiação total como:

$$P_{rad} = e_{cd}P_{in} \quad (3.75)$$

onde  $e_{cd}$  é a eficiência de radiação da antena (adimensional) e  $P_{in}$  é a potência de entrada total (aceita).

Para converter os valores em dB para watts pode-se usar a relação:

$$P_{rad}(dB) = 10\log_{10}P_{rad}(W) \quad (3.76)$$

Pode-se também relacionar a potência radiada com a perda de retorno ( $RL$ ) através da equação (KAI, 2000):

$$RL = 10\log \frac{P_{in}}{P_{rad}} \quad (3.77)$$

A eficiência de radiação da antena é usada para relacionar o ganho com a diretividade e pode ser definida como sendo a relação entre a potência radiada ( $P_{rad}$ ) sobre a potência total, com a qual a potência é alimentada ( $P_{in}$ ) (SADIKU, 2006; SEBASTIAN, 2008).

A diretividade ( $D$ ) relata o padrão de radiação da antena, sendo definido com a relação entre a potência radiada em certa direção sobre a potência radiada por um ângulo sólido (SEBASTIAN, 2008). Sadiku (2006) define a diretividade de uma antena como a razão entre a intensidade de irradiação máxima e a intensidade média.

A largura de banda para a antena ( $BW$ ) é definida com a faixa de frequência ( $f$ ) sobre a qual o desempenho da antena atende um valor especificado (BALANIS, 2009). Em geral a  $BW$  é a faixa de frequência em que a perda de retorno da antena é maior que certo valor, por exemplo -10 dB. Este valor é diretamente relacionado como fator de qualidade ( $Q$ ) da antena. Por exemplo, para -10dB a largura de banda de uma antena ( $BW$ ) pode ser expressa pela Equação 7.78.

$$BW = \frac{f}{\sqrt{2}Q} \quad (3.78)$$



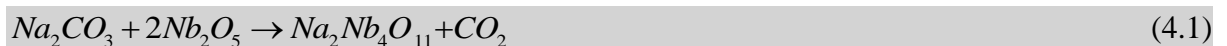
## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais realizados neste trabalho são apresentados nesta seção e descrevem os materiais, equipamentos e métodos empregados para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos sob investigação, bem como a metodologia de preparação de espécies para cada tipo de medição. A Figura 4.1 ilustra o fluxograma das etapas da metodologia experimental utilizada nesta dissertação para produção do material, caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico em radio frequências e microondas.

### 4.1 Preparação do NN

A síntese de materiais cerâmicos, quando realizada pela adição de uma mistura de óxidos a elevadas temperaturas, é denominada processo de reação de estado sólido ou método cerâmico convencional. Preparando-se através deste método, o  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (NN), havendo a seleção e homogeneização dos reagentes e um tratamento térmico subsequente, denominado calcinação, visando à síntese da fase  $\alpha$  do NN.

Foram utilizados, na preparação do NN, os óxidos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Vetec, 98%) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich, 99,9%). Os óxidos foram pesados, em uma balança de precisão, obedecendo à estequiometria necessária para obtenção da fase desejada. A reação química que melhor descreve a síntese, ignorados outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, é representada pela Equação 4.1.

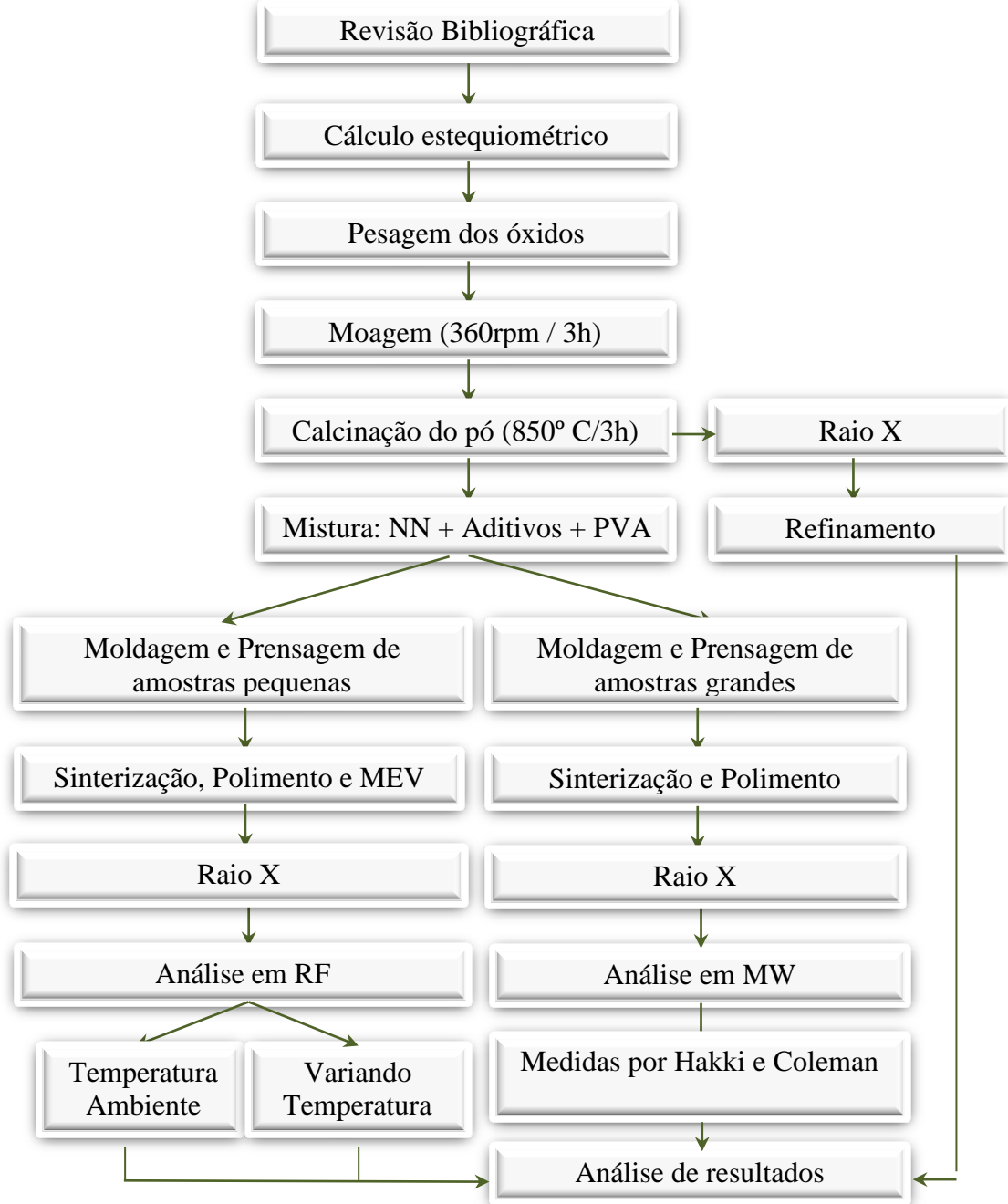


Posteriormente, os reagentes foram misturados em um almofariz e macerados com um pilão a fim de se obter uma homogeneidade do pó. A mistura foi colocada em invólucros de poliacetal, acrescida de esferas de zircônia, obedecendo à proporção de 97,7g esferas para cada 10g de reagentes, os invólucros lacrados foram colocados em um moinho planetário com o objetivo de realizar a moagem mecânica de alta energia, melhorando a homogeneização dos reagentes de partida e promovendo uma diminuição do tamanho das partículas do pó. A moagem foi feita em temperatura ambiente com um tempo 3 h e a velocidade angular de 360 rpm, escolhida para promover a rotação dos invólucros contendo as misturas de pós.

Durante o processo de moagem, agem forças centrífugas originadas devido à rotação do recipiente sobre seu próprio eixo (e translação em relação ao suporte), e ainda devido à rotação (sobre seu próprio eixo) do suporte que o sustenta, conforme ilustrado na Figura

4.2(a) (daí a terminologia moinho planetário). O recipiente e o suporte giram em direções divergentes, de forma que as forças centrífugas atuam alternadamente nas mesmas direções e em direções opostas aos movimentos experimentados pelos recipientes. Isto resulta num efeito friccional, pela passagem das esferas pelas paredes internas do recipiente, e num efeito impactante, devido aos impactos conferidos pelas esferas contra as paredes do recipiente, apresentado na Figura 4.2(b).

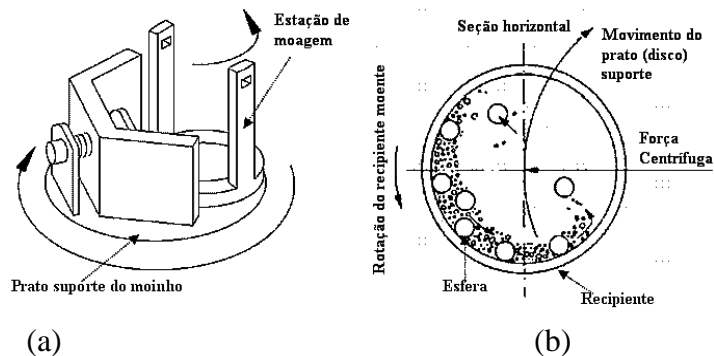
Figura 4.1- Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Próprio autor.

Após a moagem mecânica de alta energia, o pó resultante foi transferido para um cadinho de alumina e levado ao forno resistivo da marca “Jung” para que fosse calcinado a 850°C durante 3 h. Partindo da temperatura ambiente a uma taxa de 5°C/min, permanecendo durante 120 min na temperatura de 200°C.

Figura 4.2 - (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica



Fonte: FREIRE, 2008.

## 4.2 Caracterização estrutural do NN

Depois da calcinação, usou-se a técnica de Difractometria de Raios-X para análise estrutural do pó. Essa análise foi feita utilizando o software *Philips X'Pert HighScore* para comparação dos picos obtidos com a literatura, assim como também foi utilizado o software *DBWSTools 2.3 Beta* para o refinamento dos dados.

### 4.2.1 Difração de Raios-X

Essa técnica utiliza o fenômeno da difração de feixes de raios-X de alta energia para identificar as fases presentes em amostras de materiais cristalinas ou amorfos, fornecendo dados sobre sua estrutura e permitindo a análise qualitativa e quantitativa do material.

A difratometria foi realizada em temperatura ambiente por um difratômetro de Raios-X *Rigaku* modelo *D/MAX-B* na geometria parafocal Bragg-Brentano com um passo de 0,02° sobre uma faixa angular de 20° a 80° ( $2\theta$ ) e velocidade angular do feixe igual a 0,5°/min em modo contínuo. Este difratômetro é composto por um monocromador, um tubo convencional de Raios-X com alvo de cobalto e ajustado para operar com 40 kV e 25 mA, um goniômetro, um conjunto de fendas e um sistema de detecção. Foi utilizada radiação das

linhas  $K\alpha_1$  do cobalto, o qual possui comprimento de onda aproximadamente igual a  $0,178896\text{\AA}$ . Os pós foram colocados e fixados em suporte apropriado para que fossem submetidos à incidência de um feixe de Raios-X.

#### 4.2.2 Identificação estrutural e refinamento

Com os dados de saída oriundos da difratometria, as fases foram identificadas pelo programa *Philips X'Pert HighScore*, em conjunto com o banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS)* e do *International Center for Diffraction Data (ICDD)*, através da comparação do difratograma com padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados nestes bancos de dados. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld (1969, p. 65-71) utilizando o programa *DBWSTools 2.3 Beta*, no intuito de calcular a concentração das fases e os parâmetros de rede do material.

No arquivo de controle de entrada de dados (ICF) para o refinamento do programa *DBWSTools 2.3 Beta* foram selecionadas as seguintes instruções no modelo de refinamento:

- a) Raios-X (0);
- b) Função perfil *Pseudo-Voigt* (5);
- c) Número de fases igual a um para a fase isolada identificada (1);
- d) Modelo de *background* representado por polinômio de 5ª ordem em  $2\theta$  (0);
- e) Nenhuma região excluída (0);
- f) Nenhum conjunto de fatores de espalhamento atômico adicionados manualmente (0);
- g) Difrátometro de Raios-X (0);
- h) Função *March-Dollase* como modelo de orientação preferencial (1);
- i) Modelo de assimetria de *Riello* (1);
- j) Modelo de rugosidade combinado (1);
- l) Formato livre para arquivo de entrada contendo os dados de difração observados (1);
- m) Nenhuma correção ou utilização de padrão interno para absorção (0).

A base de onde obtive-se a maioria dos parâmetros instrumentais e estruturais para o refinamento foi banco de dados do *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* da Capes e para isso, coletamos as informações indispensáveis acerca da estrutura do material contidas no referido arquivo. Neste arquivo de entrada, em formato de texto, há todos os

dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada, com sequências de *codewords* que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. A sequência usada no processo de refinamento é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Sequência de parâmetros no refinamento das amostras

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

Fonte: Próprio autor

O procedimento para realização do refinamento consistiu primeiramente em ajustar parâmetros de deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, background, fator de escala, largura do pico de difração a meia altura ( $W$ ), fator de assimetria, perfil de pico (NA e NB), parâmetros de rede ( $a, b, c$ ;  $\alpha, \beta, \gamma$ ), possível orientação preferencial, posições atômicas ( $x, y, z$ ), parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos e parâmetros instrumentais ( $U$  e  $V$ ). As posições atômicas especiais não foram refinadas, visto que isso é um parâmetro intrínseco da amostra.

### 4.3 Fabricação de amostras cerâmicas de NN com adições

Após a análise do pó por DRX, obteve-se a confirmação da uma fase do NN. Partiu-se para a preparação das séries de amostras cerâmicas com as adições  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,9%). As séries foram fabricadas em dois tamanhos, um tamanho para a análise em RF e outro tamanho maior para análise em MW. As amostras para análise em RF são moldadas em uma fôrma cilíndrica de aproximadamente 12 mm de diâmetro, onde recebem a pressão de 2 toneladas (18,84 MPa) em uma prensa hidráulica, ficando com altura entre 1,2 a 1,4mm de altura. O pó do NN calcinado recebeu as adições de 0, 2, 5 e 10% em massa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Foi acrescentado, para cada adição, cerca de 5% em massa do ligante PVA (Álcool polivinil, 10% vol.) para promover plasticidade ao pó cerâmico, reduzindo a fragilidade, facilitando a sua

compactação no molde e posterior retirada. Depois, as amostras foram prensadas, colocadas em refratário e sinterizadas nas temperaturas de 950°C. A sinterização, com a referida temperatura, teve duração de 3h, porém, com vistas em um tratamento térmico para eliminação de umidade, houve um degrau intermediário na rampa de subida de temperatura em 200°C por 60 min. Esse degrau intermediário ajuda na densidade final resultando em quase completa densificação (> 94% da densidade teórica). As amostras que seriam usadas para análise de RF e MW foram sinterizadas partindo ambas da temperatura ambiente, porém, a uma taxa de 5°C/min e 1°C/min respectivamente. A Tabela 4.2 apresenta a nomenclatura, adição, ligante e temperatura de sinterização para as amostras produzidas.

Tabela 4.2 - Identificação da série cerâmica NN produzida.

<b>Amostra</b>	<b>Aditivo (% em massa)</b>	<b>Ligante (% em massa)</b>	<b>Temperatura e tempo de sinterização</b>
NN00	0	5% PVA	950°C - 3h
NN2Bi	2% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% PVA	950°C - 3h
NN5Bi	5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% PVA	950°C - 3h
NN10Bi	10% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% PVA	950°C - 3h

Fonte: Próprio autor

As amostras para análise em MW sofreram o mesmo procedimento, a diferença está no molde usado que tem aproximadamente 18 mm de diâmetro e na maior quantidade de massa usada na procura de obedecer à proporção 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura, para ser possível a identificação do modo TE<sub>011</sub> da técnica de Hakki e Coleman usada na análise em MW.

#### 4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as micrografias da superfície, as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro de poucos nanômetros de espessura para facilitar a interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou microvolume a ser observado em um microscópio eletrônico de varredura (Vega Tescan, XMU II). Essa interação gera sinais que são convertidos em imagens de excelente nitidez e resolução, utilizadas para caracterizar morfologicamente as espécies sob investigação.

A análise das características morfológicas das espécies em estudo, ou seja, formato, tamanho e maneira de aglomeração das partículas que as compõem, tem grande

importância e reflete diretamente nas propriedades dielétricas do material. Com isso, torna-se possível relacionar e entender os dados obtidos através de outras técnicas experimentais.

#### 4.5 Medidas em rádio frequência

As medidas em rádio frequência foram realizadas em temperatura ambiente (25 °C) e variável (de 40 a 450 °C). As amostras preparadas para a análise em radio frequência foram polidas com lixas finas de papel e sofreram procedimentos distintos. Para as análises em temperatura ambiente e variável, as mostras tiveram suas bases pintadas em solução de prata visando à obtenção de um capacitor, sendo que para as amostras serem usadas na obtenção de dados de RF, adicionamos dois eletrodos, um em cada base das amostras para facilitar o contato junto ao equipamento. No dia anterior à realização das medidas, fizemos um tratamento térmico nas amostras a fim de eliminar toda água absorvida pelo material esfriado espontaneamente após a sinterização. Este tratamento consistiu em submeter o material a uma temperatura de 200°C por duas horas.

##### 4.5.1 Em temperatura ambiente

As medidas à temperatura ambiente foram realizadas com um analisador de impedância *Agilent 4294A*, controlado por computador e varrendo faixas de frequências que foram de 40Hz a 110MHz, a fim de realizarmos as medidas de capacitância, perdas dielétricas ( $\tan \delta$ ), componentes da impedância real e imaginária, e condutividade AC.

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

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left( \frac{A}{t} \right) [\epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)] \quad (4.2)$$

A partir do ângulo de perdas ( $\delta$ ), ocorre a defasagem da densidade de fluxo elétrico  $D(\omega)$  em relação ao campo elétrico  $E(\omega)$ . A tangente deste ângulo de perdas é dada por:

$$\tan \delta = C''(\omega)/C'(\omega) = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega) \quad (4.3)$$

#### 4.5.2 Com variação de temperatura

Para a análise em rádio frequência com variação de temperatura foi usado um controlador eletrônico digital microprocessado *COEL HW4200*, interligado a uma estufa, e acoplada a um analisador de impedância *Solartron SI 1260*. O programa *Impedbeta*, da Solartron foi utilizado para operação do analisador e obtenção de dados. A análise foi feita com vistas a obtermos os mesmos parâmetros de medidas que foram feitas a temperatura ambiente, porém, o estudo que contou com a variação de temperatura, pôde obter valores de energia de ativação ( $E_a$ ), a partir da construção do gráfico de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right] \quad (4.4)$$

em que  $\sigma_0$  é o chamado fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação,  $K$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. Além da energia de ativação, com a variação de temperatura foi possível calcular o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura ( $TCC$ ), de acordo com a expressão:

$$TCC = \frac{(C_{T2} - C_{T1})}{C_{T1}(T_2 - T_1)} \quad (4.5)$$

em que  $C_{T1}$  é a capacitância medida na temperatura  $T_1$  (40 °C) e  $C_{T2}$  é a capacitância medida na temperatura  $T_2$  (100 °C).

#### 4.6 Medidas em Microondas

As medidas realizadas na faixa de microondas para caracterização dielétrica das amostras foram obtidas com o uso da técnica Hakki-Coleman, auxiliado por um analisador de rede HP8716ET da *Hewlett-Packard (HP)*, munido de dois cabos coaxiais conectados aos respectivos “*probes*” de transmissão e recepção, juntamente com um sistema Hakki-Coleman, modelo “300C Courtney Resonator” da Damaskos, Inc. A faixa de frequência do analisador está entre 50 MHz e 13,5 GHz. Os valores de constante dielétrica ( $\epsilon$ ), da tangente de perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) e do fator de qualidade ( $Q$ ) foram obtidos da frequência de ressonância do modo  $TE_{011}$ , para cada amostra em temperatura ambiente, utilizando-se o *Software Courtney* da Damaskos, Inc. O modo  $TE_{011}$  foi usado por ser o mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação (DUBE et al., 1997).



A largura de banda ( $BW$ ) da ARD foi relacionada com o fator de qualidade  $Q$  através da equação:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{s}Q} \quad (4.6)$$

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

A frequência de ressonância do ressoador na antena ( $f_r = f_0$ ) é o valor de frequência em que a perda de retorno foi mínima. Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida à fonte (BALANIS, 1989; KAJFEZ; GUILLON, 1986; LUCK; LEUNG, 2003).

#### 4.6.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ )

O parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressoador é conhecido como coeficiente de temperatura na frequência de ressonância ( $\tau_f$ ). Ele indica o quanto à frequência de ressonância varia com a mudança de temperatura. Em dispositivos eletrônicos como os ressoadores de microondas melhoram seu rendimento quando os valores de  $\tau_f$  estão o mais próximo possível de zero. Circuitos de microondas vão ter valores baixos para  $\tau_f$ . A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear  $\alpha_L$ , a qual afeta as dimensões do ressoador e sua constante dielétrica com a temperatura (SEBASTIAN, 2008; REANEY; IDDLES, 2006).

A equação 4.7, representa a expressão matematicamente para o  $\tau_f$ :

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (4.7)$$

onde  $\tau_f$  é o coeficiente de temperatura da permissividade e  $\alpha_L$  é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico.

Quando a temperatura varia lentamente, pode-se experimentalmente medir o  $\tau_f$  através do deslocamento do pico de frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do  $\tau_f$ , deve-se manter a mesma configuração de medição do método apresentado por Courtney (1970), mantendo o ressoador sob temperatura controlada. Desta forma, a variação da frequência de ressonância é plotada em função da temperatura (SEBASTIAN, 2008; KONO

et al., 2006; WERSING, 1996). Se por exemplo à faixa de aquecimento for de 25 à 80°C, então,  $\tau_f$  é calculado a partir da inclinação da curva usando a Equação 4.8:

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \quad (4.8)$$

Em geral,  $f$  (frequência inicial) é tomada como sendo a frequência de ressonância em temperatura ambiente. O valor de  $\tau_f$ , nesse caso, é dado em ppm/°C (partes por milhão por graus Célsius). Para aplicações em dispositivos de microondas, onde a estabilidade térmica é característica fundamental, é interessante que o módulo de  $\tau_f$  seja próximo de zero (MOULSON; HERBERT, 2003).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo da pesquisa, fundamentada em referências bibliográficas atualizadas, trabalho empírico em laboratório, medidas em equipamentos adequados segundo técnicas específicas ao que se dispõe e análise dos dados.

Inicialmente, no tópico 5.1, são descritos e comentados os resultados da caracterização estrutural das amostras cerâmicas produzidas. São apresentados os raios-X do material de base NN em pó, sendo identificada sua fase e descrito seus parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld. Ainda neste tópico, é apresentado e comentado o raios-X das amostras sinterizadas e adicionadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Micrografias que revelam as características das superfícies das amostras, obtidas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), são apresentadas no tópico 5.2. O tópico 5.3 descreve a caracterização dielétrica das amostras em radiofrequências (RF) a temperatura ambiente e com variação de temperatura, usando a técnica de Espectroscopia de Impedância. Finalmente, o tópico 5.4 descreve as medidas feitas em microondas (MW) com o uso da técnica de Hakki e Coleman.

### 5.1 Caracterização estrutural das amostras

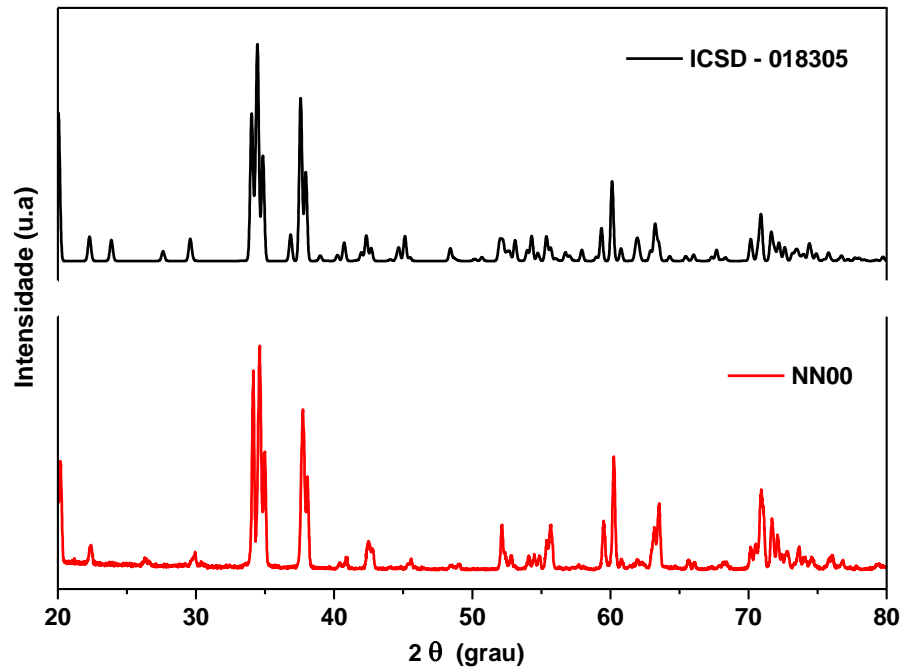
A caracterização estrutural das amostras nos revela o comportamento das adições ao NN nos difratogramas de raios-X indicando que estamos trabalhando com a fase desejada, objetos que serão discutidos nas seções seguintes.

#### 5.1.1 Difração de Raio-X e Refinamento do NN

Com a intenção de encontrar a fase  $\alpha$ -NN (estrutura de um sistema cristalino monoclinico) preparamos o pó e em seguida sua calcinação, indicada na literatura como sendo a fase do NN que pode ser produzida em baixas temperaturas, ou seja, temperaturas abaixo de 1000 °C (MASÓ; WEST, 2010).

O difratograma do pó moído e calcinado a 850 °C por 3 h, obtido pela difração de raios-X, foi comparado com o difratograma padrão (ICSD) e é apresentado na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Difratoograma: (a) amostra padrão e (b) pó calcinado de NN00.



Fonte: Próprio autor.

A natureza dos padrões de difração mostrou a presença da fase  $\alpha$ -NN desejada e a identificação da maioria dos picos de difração foram realizadas e encontrou-se em concordância com a estrutura cristalina monoclinica reportada (JAHNBERG, 1970).

Pelo refinamento Rietveld foi possível fazer a análise quantitativa de fase, comprovando a fase monoclinica da amostra, além de obtermos os parâmetros de rede que são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1- Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do NN (fase monoclinica) calcinado a 850 °C.

<b>Parâmetros estruturais</b>					
a	10.840	B	6.162	c	12.745
$\alpha$	90	$\beta$	106.4	$\gamma$	90
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4.582	Massa (%)	98.72	Molar (%)	99.72
R-P (%)	17.06	R-WP (%)	22.90	R-Esperado	12.76
S	1.79	DW	0.17	Grupo espacial	C2/c

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5.2 mostra os sítios, as posições atômicas ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) e fator de ocupação ( $S_0$ ) dos átomos do NN calcinado.

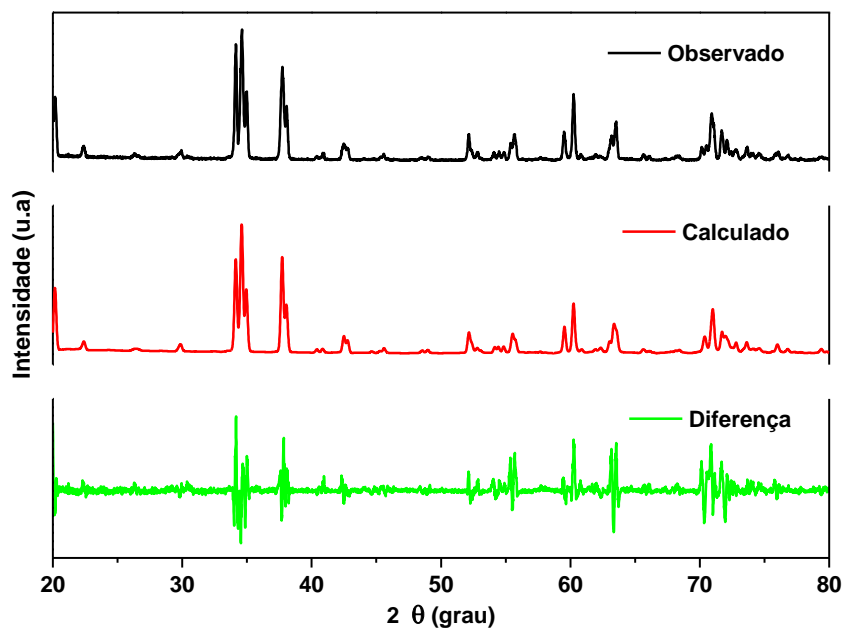
Tabela 5.2 - Parâmetros refinados para o NN.

Átomos	Sítio	x	y	z	$S_o$
Nb1	8 f	0,18225	0,57191	0,25027	1,11779
Nb2	4 e	0,0000	0,11700	0,25000	0,92371
Nb3	4 c	0,2500	0,2500	0,5000	1,00000
Na1	8 f	0,08183	0,25045	0,99938	0,79741
O1	8 f	0,23185	0,49772	0,40214	1,01653
O2	8 f	0,15700	0,60100	0,9000	1,00000
O3	8 f	0,6056	0,13500	0,37980	0,88234
O4	8 f	0,12500	0,90413	0,25533	1,00000
O5	8 f	0,15900	0,25400	0,21800	1,00000
O6	4 e	0,0000	0,50500	0,25000	1,00000

Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.2 (a-c) apresenta o difratograma observado, calculado e a diferença respectivamente para o refinamento Rietveld da análise de DRX feita para o pó calcinado do NN.

Figura 5.2 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para o pó do NN: (a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença (Observado – Calculado).



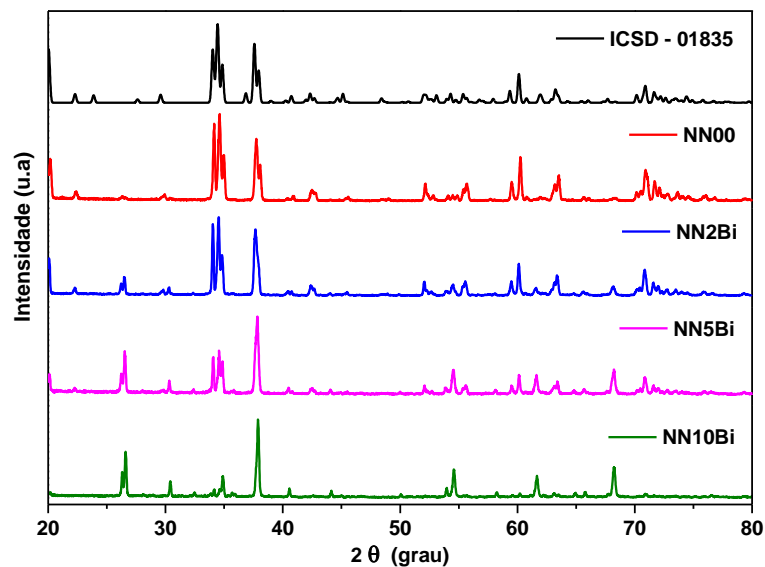
Fonte: Próprio autor.

### 5.1.2 Raio-X das amostras com adição

Adições de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foram feitas para a nossa amostra. Os padrões de difração de raios-X foram obtidos e comparados com os padrões de referência ICSD com o auxílio do programa X'Pert HighScore Plus.

Na Figura 5.3, são apresentados os padrões de difração para as amostras: (a) ICSD - 018305; (b) NN00 (amostra pura); (c) NN2Bi; (d) NN5Bi; (e) NN10Bi. Em (a), a amostra padrão de referência é a mesma usada na comparação com pó calcinado e nesta Figura, ela é novamente apresentada a fim de obtermos uma comparação com as amostras sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  e adicionadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Figura 5.3 - Difratoogramas das amostras de NN sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  e adicionadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : (a) Padrão de referência; (b) NN00; (c) NN2Bi; (d) NN5Bi; (e) NN10Bi.



Fonte: Próprio autor.

Ao compara-se as amostras (b), (c), (d) e (e) com a amostra padrão (a), percebe-se que não há deslocamento nas posições dos picos mais intensos. Conclui-se, portanto, que a estrutura cristalina monoclinica não foi afetada pela sinterização e nem pela adição do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , e do ligante PVA.

O padrão de referência apresentado para comparação com as demais amostras, foi de uma estrutura (monoclinica), já que a temperatura de sinterização para as amostras desta figura foi de  $950^\circ\text{C}$  (MASÓ; WEST, 2010).

A comparação das amostras (b), (c), e (d) com a amostra padrão (a), revela que com o incremento das adições de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , as amostras não sofreram a transição de fase. Percebe-se ainda que, com a maior adição em (e), houve uma mudança de uma estrutura monoclinica (C2/c) para ortorrômbica (Pbcm), pois quase não há coincidência da intensidade dos picos com a maior parte dos picos mais intensos da amostra padrão. Com a amostra (d) já começa a ser acentuado o indicativo de mudança para uma tetragonal do grupo espacial P-421c, onde os picos coincidentes com os da amostra padrão tendem a diminuir e aumentar os de menor intensidade com a presença da adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A amostra (b), sem adição, mostrou concordância com a literatura, tendo uma maior quantidade de picos semelhantes a da amostra padrão monoclinica. Portanto, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  influenciou na resposta, parcial ou total, da amostra NN monoclinica para ortorrômbica, havendo a necessidade de um estudo estrutural mais aprofundado para o discernimento das fases, assim como suas quantificações.

Observamos ainda que há uma tendência de crescimento dos parâmetros de rede com a taxa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Portanto, estrutura da célula unitária é modificada. Um efeito desta expansão da rede cristalina é um suave deslocamento dos picos de difração para a esquerda, indicando uma diminuição do ângulo de difração.

## 5.2 Microestrutura

As micrografias, obtidas por MEV da superfície das amostras em temperatura ambiente, são apresentadas com fator de ampliação aproximadamente igual a 20.000 vezes. A microestrutura de todas as amostras revela a presença de grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, indicando a natureza policristalina do material.

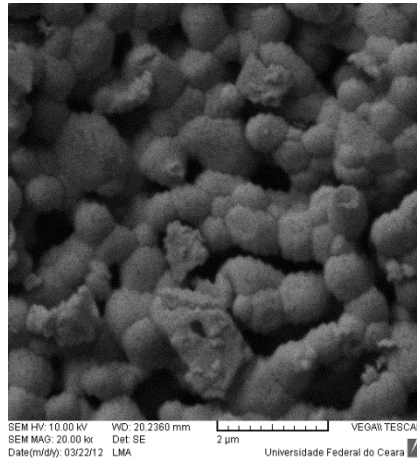
A série de amostras sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  tem suas superfícies exibidas nas micrografias das Figuras 5.4 e 5.5. Na Figura 5.4, observamos a micrografia da amostra NN00, onde temos o  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  sem adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

A amostra NN00, apresenta uma superfície porosa e com distribuição de grãos uniforme. Os tamanhos de grãos, em maioria, ficam em torno de  $2\ \mu\text{m}$  aproximadamente. Na Figura 5.5, são observadas as micrografias das amostras NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi.

A adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mostra um maior arranjo entre os grãos, apresentando grãos de diferentes tamanhos, fato que aparentemente não modificou a porosidade do grão e conseqüentemente não afetando as propriedades dielétricas do material. Nas figuras (b e c), é perceptível também, que os tamanhos de grãos sofrem um aumento com a adição do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , quando comparado com o tamanho de grãos do NN00 e NN2Bi (a), podendo chegar aos  $4\ \mu\text{m}$

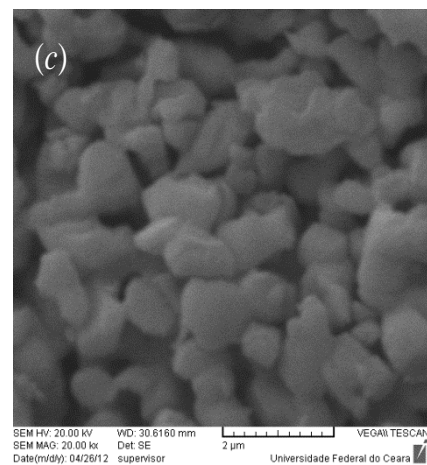
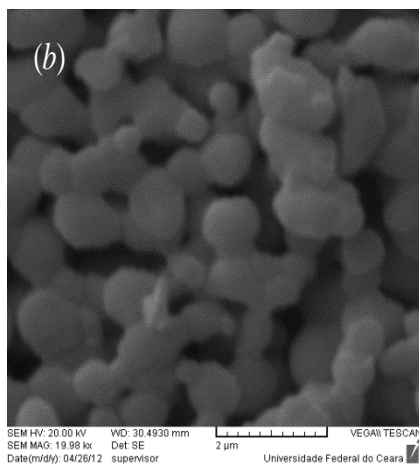
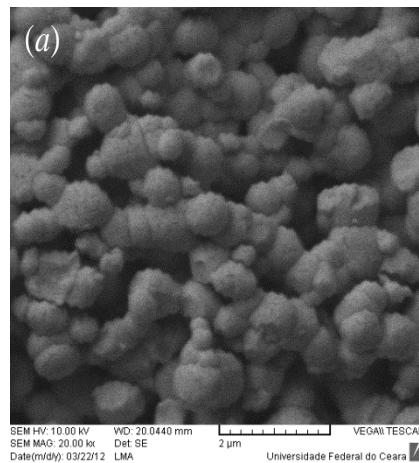
aproximadamente, mas traz junto um possível aumento no tamanho dos poros entre grãos, por causa da conseqüente vaporização de parte do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , fato que provavelmente traga conseqüências na densidade total da amostra.

Figura 5.4 - Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra NN00



Fonte: Próprio autor

Figura 5.5 - Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras: (a) NN2Bi; (b) NN5Bi e (c) NN10Bi.



Fonte: Próprio autor



### 5.3 Picnometria

A picnometria é um método usado para medida de densidade, também conhecido como método de Arquimedes. Tal procedimento foi utilizado neste trabalho para determinar a densidade das cerâmicas sinterizadas e para comparar suas densificações com os resultados teóricos.

A densidade é dada pela massa dividida pelo volume:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (5.1)$$

Ao utilizar o princípio de Arquimedes na picnometria temos que o volume do sólido é igual ao volume da água deslocada com a adição do sólido:

$$v_s = v'_a \quad (5.2)$$

a massa da água deslocada será:

$$m'_a = m_a + (m_s - m_{p(a+s)}) \quad (5.3)$$

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:

$\rho_a$  = densidade da água a 25°C (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_s$  = densidade do sólido (g/cm<sup>3</sup>);

$m_a$  = 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 (cm<sup>3</sup>);

$v_s$  = volume do sólido (cm<sup>3</sup>);

$v'_a$  = volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro (cm<sup>3</sup>).

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 transferimos o sólido para o picnômetro, parcialmente cheio com água destilada, onde foi feita uma nova pesagem.

A Tabela 5.3 apresenta estes resultados encontrados onde as amostras apresentaram densificações próximas a 60%, apesar de, com o aumento da adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  haver uma tendência de estabilização na densificação, mesmo assim, ficando próximas aos valores encontrados na literatura.

Tabela 5.3 - Densidade experimental, teórica e densificação (%) das amostras

Amostra	Densidade Experimental ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidade Teórica ( $\text{g/cm}^3$ )	Densificação (%)
NN00	2,78	4,87	57,4
NN2Bi	2,66	4,88	54,6
NN5Bi	2,65	4,87	54,4
NN1Bbi	2,44	4,56	53,2

Fonte: Próprio autor.

Um aspecto importante a ser observado é que a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  representa uma densificação das amostras satisfatória, analisando em função da porosidade das matrizes, sendo o melhor resultado apresentado pela amostra pura. Observa-se ainda que a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  praticamente não altera densidade das amostras, confirmando a interpretação feita anteriormente na visualização das micrografias das amostras.

## 5.4 Análise dielétrica em radiofrequência

Para a obtenção dos dados para análise em radiofrequência das amostras, trabalhamos em duas etapas: Na primeira etapa, em temperatura ambiente, foram realizadas medidas em todas as amostras e na segunda etapa, foram realizadas medidas com variação de temperatura. As respostas em função da frequência foram apresentadas em diagramas de Bode e para as análises de polarizações de grão e contorno de grão, usou-se o diagrama de Argand.

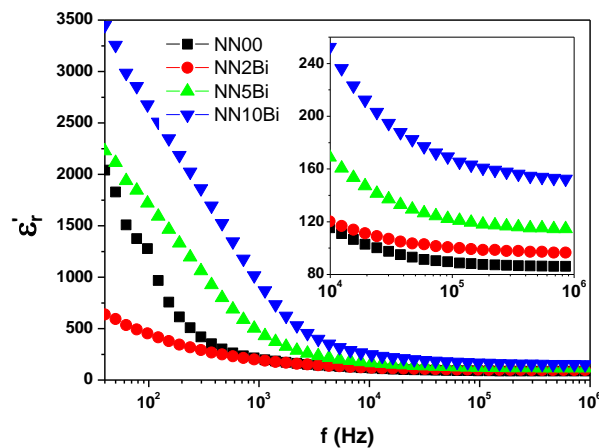
### 5.4.1 RF à temperatura ambiente

Quando submetidas a uma diferença de potencial na faixa de RF e em temperatura ambiente, a série de amostras do NN sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  e adicionadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , apresentaram respostas sendo possível a análise dielétrica. Um aspecto que chama a atenção é

que em baixas temperaturas, a amostra sem adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (NN00), apresenta uma maior constante dielétrica do que a adição de 2% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (NN2Bi), mas, a partir de 10 kHz, o valor da constante dielétrica aumenta proporcionalmente com a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

São apresentadas na Figura 5.6, as medidas de permissividade dielétrica das amostras de NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi, como função da frequência, sendo que a permissividade complexa ( $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ) foi estudada usando-se o formalismo complexo,  $Z^* = 1/(j\omega C_o \epsilon^*)$ . A faixa de frequências considerada vai de 40 Hz a 10 MHz. É observado, neste gráfico, que para todas as amostras, a constante dielétrica diminui à medida que cresce a frequência, o que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (KUMAR *et al.*, 2006).

Figura 5.6 - Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C

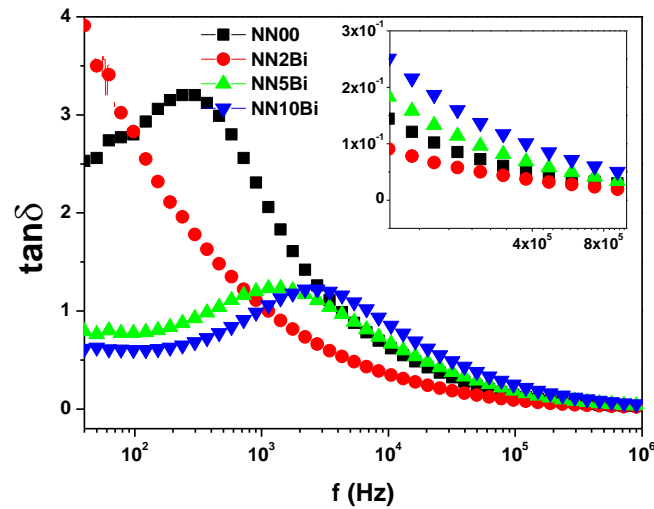


Fonte: Próprio autor.

Podemos perceber ainda que a amostra NN00, apresenta considerável relaxação com dispersão na permissividade dielétrica, o que indica que o material apresenta um relevante processo de polarização, descrito no item 3.3 e representada na figura 3.7, principalmente em baixas frequências com destaque a amostra de material puro (NN00) onde temos uma relaxação próxima a da adição de 5% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (NN5Bi) e maior que a amostra com adição de 2% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (NN2Bi). Outro aspecto importante é que, com as adições de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , em altas frequências, há um aumento na permissividade dielétrica das amostras, e os maiores valores são percebidos para a amostra NN10Bi.

A variação da tangente de perdas dielétricas em relação à frequência é mostrada na Figura 5.7 para todas as amostras à temperatura ambiente.

Figura 5.7 - Tangente de perdas ( $\tan \delta$ ) em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C



Fonte: Próprio autor.

O gráfico da tangente de perdas mostra que com o incremento da adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nas amostras, as perdas representadas no gráfico revelam que a amostra com a adição de 2% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , apresenta em baixa frequência a maior perda entre todas as amostras e menor perda em altas frequências. As demais amostras, (NN00, NN5Bi e NN10Bi) apresentam em baixas frequências um aumento na perda e em seguida uma diminuição, tendendo a estabilizar em torno de 1 MHz, mas continuam caindo ao passar de 1 MHz, exceto a amostra pura que tende a aumentar a perda em frequências mais altas.

Analisando os gráficos das perdas dielétricas e da permissividade, podemos considerar que estas aumentam com o incremento percentual da adição nas amostras. A Tabela 5.4, detalha os valores de  $\epsilon_r'$  e  $\tan \delta$  em relação a cinco frequências mostradas nos gráficos das amostras NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi. Percebemos, que é na frequência de 1 MHz que todas as amostras adicionadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , em temperatura ambiente, apresentam a menor perda, sendo a amostra NN2Bi, com valor de  $\tan \delta$  de  $1,80 \times 10^{-2}$ , apresenta o menor valor de perda dielétrica de toda a série sinterizada a 950°C. Já a maior permissividade ficou por conta da amostra NN10Bi com  $\epsilon_r'$  de aproximadamente 2656 na frequência de 100 Hz.

Outro aspecto relevante foi o valor da perda na frequência de 10 MHz, onde apresenta um valor negativo, possivelmente pelo fato do material oferecer mais uma boa resposta nesta frequência.

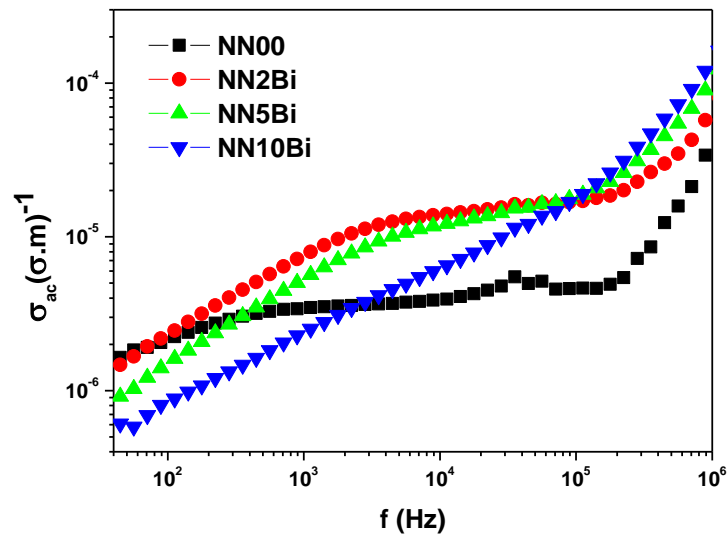
Tabela 5.4 - Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) e tangente de perdas dielétrica ( $\tan \delta$ ) em rádio frequência para as amostras sinterizadas a 950°C

Amostras	10 kHz		100 kHz		1 MHz	
	$\epsilon_r'$	$\tan \delta$	$\epsilon_r'$	$\tan \delta$	$\epsilon_r'$	$\tan \delta$
NN00	114,4	$6,3 \cdot 10^{-1}$	89,6	$1,43 \cdot 10^{-1}$	86,1	$2,8 \cdot 10^{-2}$
NN2Bi	120,3	$3,5 \cdot 10^{-1}$	100,7	$8,9 \cdot 10^{-2}$	96,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$
NN5Bi	168,3	$6,7 \cdot 10^{-1}$	121,5	$1,8 \cdot 10^{-1}$	113,2	$3,2 \cdot 10^{-2}$
NN10Bi	250,9	$8,6 \cdot 10^{-1}$	167,8	$2,4 \cdot 10^{-1}$	152,4	$4,7 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.8 mostra a variação da condutividade AC com a frequência (faixa de 100Hz a 10MHz), à temperatura ambiente para todas as amostras. A condutividade ac ( $\sigma_{AC}$ ) foi calculada dos dados dielétricos usando a relação empírica,  $\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta_e$ , onde  $\omega$  é a frequência angular, e  $\epsilon_0$  é a permissividade no espaço livre.

Figura 5.8 - Condutividade AC em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C



Fonte: Próprio autor.

Os resultados das medidas revelam dispersão em  $\sigma_{AC}$  com relação à frequência, onde as amostras apresentam um aumento no valor de  $\sigma_{AC}$  com o aumento da frequência. Comportamento é esperado no regime AC. O ruído na curva da amostra NN00 representa um indicativo de que as amostras podem não apresentar processo de polarização intenso que pode

ser observado na análise dos gráficos mostrados até aqui, onde em determinadas frequências temos inversão das curvas esperadas, como relatadas anteriormente.

Analisando o módulo complexo, podemos verificar os parâmetros no processo de transporte elétrico no material. Esse formalismo representa uma boa aproximação baseada na análise de polarização. As curvas do módulo dielétrico são mais expressivas para sistemas dielétricos com menores valores de capacitância. Variações das partes real e imaginária do módulo complexo,  $M'$  e  $M''$  em função da frequência à temperatura ambiente, para todas as amostras, são mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente, usando-se as equações 5.1 e 5.2.

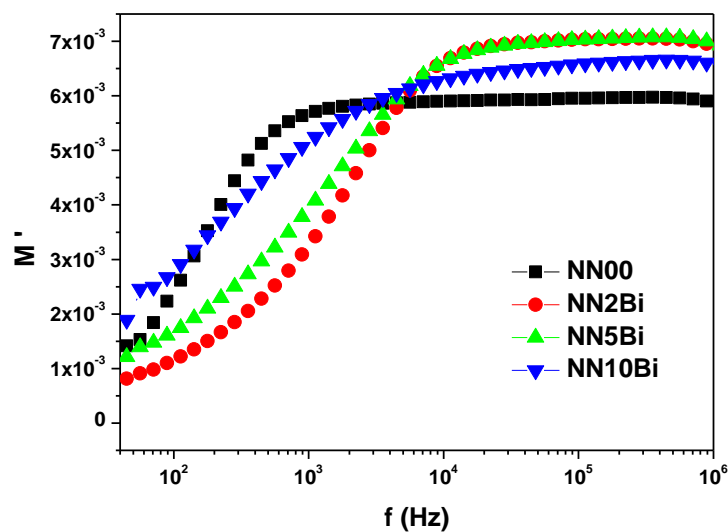
$$M' = \frac{\varepsilon_r'}{a}, \quad (5.1)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon_r''}{a}, \quad (5.2)$$

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

Em frequências mais baixas, os valores de  $M'$ , são bem pequenos para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi. À medida que a frequência vai aumentando o valor de  $M'$  aumenta e tende a atingir um valor máximo de  $M_\infty = 1/\varepsilon_\infty$  para frequências mais altas, limitadas a aproximadamente 1 MHz, pois a partir desta, há uma saturação do material.

Figura 5.9 - Parte real do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a 950°C



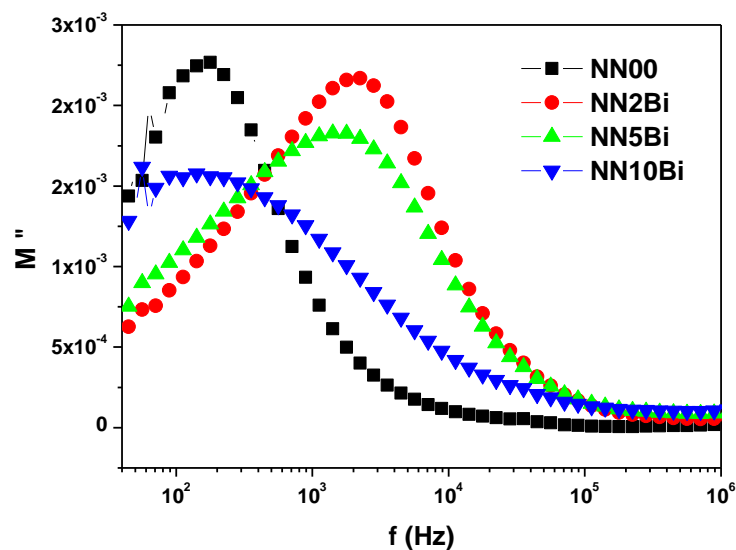
Fonte: Próprio autor.

Destacamos também que na frequência acima de  $10^4$  Hz, NN2Bi e NN5Bi tem o mesmo valor do módulo real, mas com NN10Bi houve uma queda neste valor.

A figura 5.10 mostra os valores de  $M''$  em função da frequência, onde aparecem picos de relaxação para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi. Os padrões de picos fornecem uma variedade de informações relativas no processo de transporte dos portadores de carga, tais como, mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência. Neste gráfico, podemos observar o deslocamento desses picos assimétricos para altas frequências com o aumento da adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entre NN00 e NN2Bi, de modo que, o aumento da adição em NN5Bi e NN10Bi provoca um deslocamento do bico no sentido contrário. Também no módulo imaginário, se verifica uma saturação em todas as amostras a partir de 1 MHz.

O deslocamento dos picos de  $M''$  para altas frequências pode ser atribuído ao movimento dos íons que estão espacialmente confinados dentro de poços de potenciais (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006).

Figura 5.10 - Parte imaginária do Módulo em função da frequência em temperatura ambiente das amostras de NN sintetizadas a  $950^\circ\text{C}$



Fonte: Próprio autor.

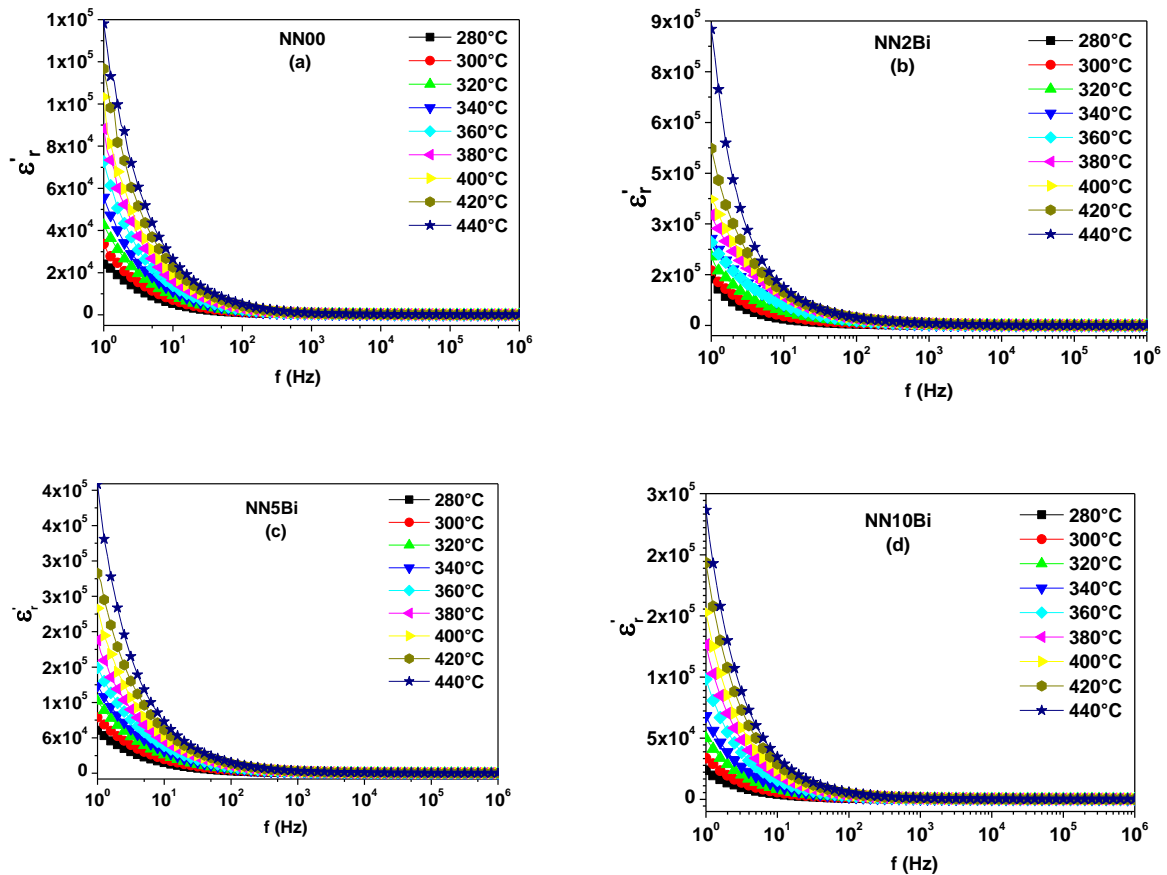
#### 5.4.2 RF com variação de temperatura

Para a análise dielétrica com variação de temperatura, as amostras foram submetidas a uma verificação na faixa de RF. O aspecto mais relevante desta medida foi à variação de temperatura sofrida pelas mesmas, o que contribuiu para uma maior polarização e consequentemente a obtenção de dados. Este estudo foi realizado com temperaturas que

variaram de 280 °C a 440 °C, pois nesta faixa houve uma maior resposta do material podendo-se obter dados suficientes para a análise. Para realizar o estudo da série de amostras do NN sinterizada a 950°C e adicionadas com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fez-se necessário a utilização de uma estufa que imprime uma variação de temperatura ambiente até 500 °C. Desta forma obtivemos respostas viáveis para a análise dielétrica.

Os gráficos de permissividade das amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi, são apresentados na Figura 5.11 (a-d) e 5.12 (a-d). A faixa de frequências considerada vai de 1 Hz a 1 MHz.

Figura 5.11 - Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.11 (a-d), é apresentada a permissividade em função da frequência. Pode-se observar que as permissividades das amostras decaem com o aumento de temperatura para todas as curvas nesta faixa de frequência, ou seja, todas as curvas decrescem com o aumento da frequência. A dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica (JONSCHER, 1983), sugerindo neste caso, processos de polarização. Como provavelmente alguns processos de polarização desaparecem com o aumento da frequência, o valor da permissividade real decresce.



Observa-se ainda em ambos os gráficos que a diminuição da constante dielétrica à medida que cresce a frequência, pode ser explicada pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (WANG, 2006; KUMAR, 2006).

As curvas da Figura 5.11 confirmam um aumento da dispersão a baixas frequências para medidas realizadas nas respectivas temperaturas. Nesta configuração, temos um maior acúmulo de cargas na região do contorno de grão, responsável pela dispersão.

O incremento da adição influenciou na permissividade quando comparadas em temperaturas e frequências semelhantes. Pode-se perceber que o maior valor da permissividade é na adição de 2% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , confirmando o mesmo fenômeno das medidas anteriores.

Na Figura 5.12 (a-d), é apresentada a permissividade em função da temperatura, mostrando outra forma de visualização da influencia da temperatura na permissividade pontuada em frequências distintas.

De forma geral, para todas as amostras deste gráfico, é notado um movimento de picos no eixo da permissividade, aumentando quando há um incremento da adição e diminuindo quando há um aumento da frequência.

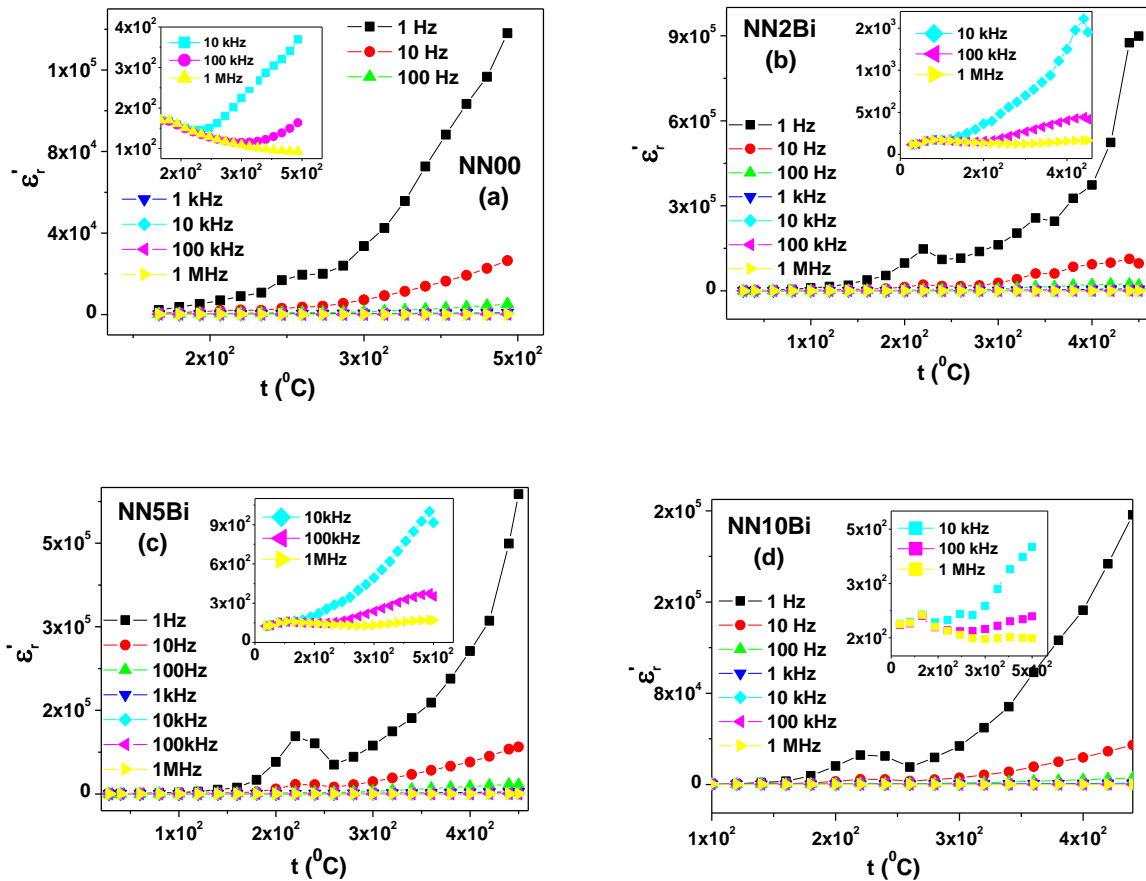
Em função da temperatura, a constante dielétrica real cresce no início e depois de certa temperatura começa a decrescer, o que pressupõe a existência de uma transição de fase ferroelétrica para elétrica, com temperatura  $T_c$  de aproximadamente  $220^\circ\text{C}$ . Como há uma dependência de  $T_c$  com a frequência, a transição é difusa. Portanto, a hipótese de que há uma transição de fase desse material nas proximidades de  $220^\circ\text{C}$  não pode ser confirmada. Na literatura também não foi encontrado nenhum estudo nesse sentido que confirmasse esta transição, nesta temperatura para este material.

Na Figura 5.12, observa-se que o valor da permissividade relativa ( $\epsilon'$ ) em baixa frequência tende a aumentar mais acentuadamente à medida que a amostra é aquecida até  $440^\circ\text{C}$ . Em frequências mais altas, também há um aumento, só que agora mais lentamente em uma razão de aproximadamente 2/1 em relação a baixas frequências. Neste aspecto podemos considerar que a permissividade dielétrica em frequências mais elevadas tende a manter-se praticamente constante.

A análise da dependência da permissividade complexa com a temperatura na cerâmica NN mostrou que as características de relaxação estavam praticamente ausente apenas em altas frequências. Isso se deve ao fato de que na região de baixas frequências, a contribuição dos processos de polarização foi predominante, pois, em um campo constante, o

movimento de portadores de carga é limitado pelas barreiras potenciais e defeitos estruturais, sendo que em frequências mais altas, as partículas carregadas não podem passar de uma posição de equilíbrio para outra e contribuir para uma resposta dielétrica, que se manifesta por um aumento na condutividade com a frequência. (MALYSHKINA; *et al.* 2007).

Figura 5.12 - Variação da Permissividade dielétrica em função da temperatura para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C



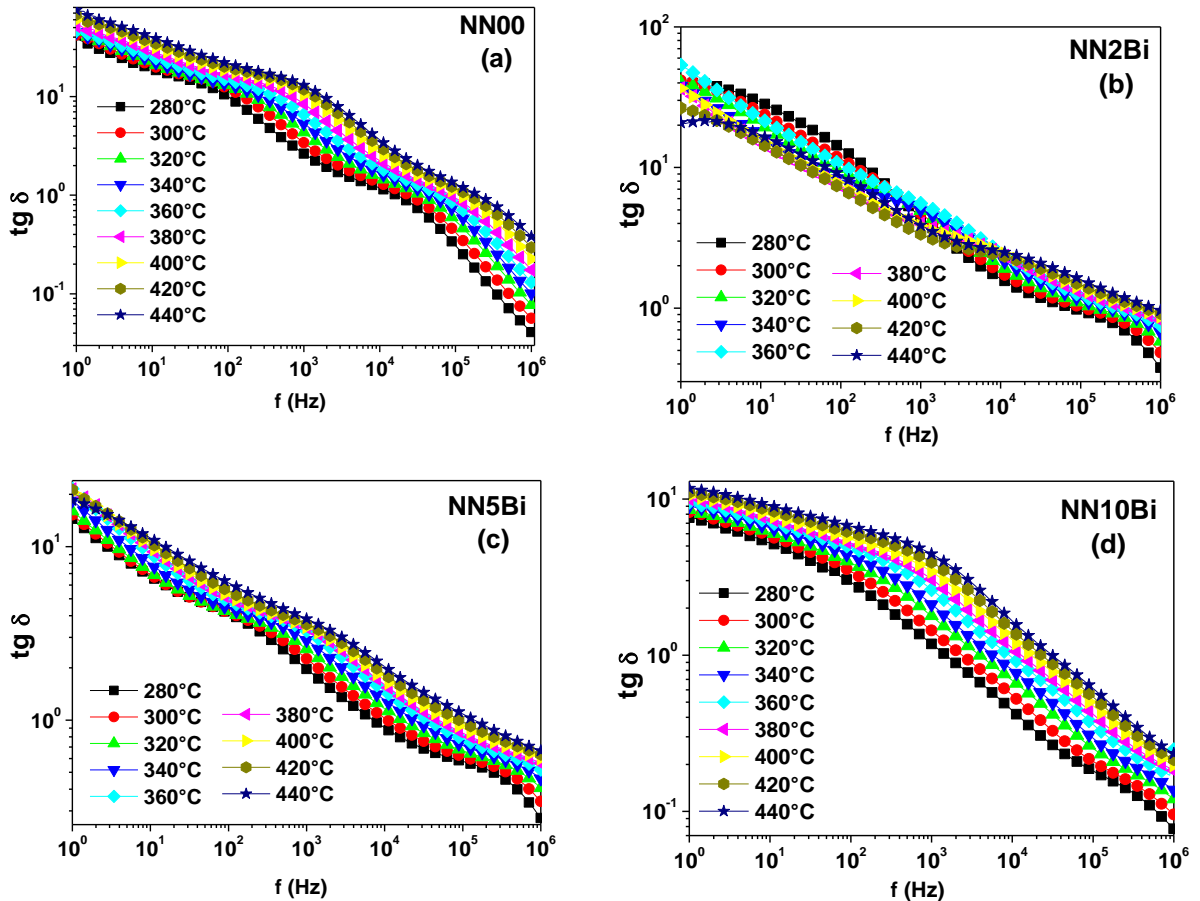
Fonte: Próprio autor.

As medições em todas as amostras e para todas as frequências revelam que há um acréscimo da permissividade em torno de 220°C seguido de uma diminuição e retornando para a sequência indicativa de cada curva.

A presença de impurezas dipolares decorrentes da adição de átomos na matriz em determinados sítios da rede em materiais ferroelétricos, pode induzir dipolos em células unitárias vizinhas e formar nanoregiões polares (nanodomínios), que existem a temperaturas bem acima do máximo da constante dielétrica, fato este que pode ser o responsável pelos picos retornáveis das curvas da permissividade em torno das temperaturas de 220°C e 440°C, principalmente em NN2Bi e NN5Bi, já que em NN00 e NN10Bi a tendência da permissividade é aumentar com a temperatura.

A variação da tangente de perdas dielétrica com a frequência e temperatura para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi, respectivamente, são mostradas na Figura 5.13 (a-d).

Figura 5.13 - Variação da tangente de perdas dielétrica em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C



Fonte: Próprio autor.

Pode-se perceber que, em todas as amostras, o valor da tangente de perda dielétrica aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da frequência, chegando a valores abaixo de zero para frequências próximas de 1MHz. Pode-se notar também, que o incremento da adição influenciou no valor da perda e a ausência de comportamento ressonante para as mesmas.

Os valores de permissividade dielétrica  $\epsilon_r'$  e da tangente de perdas dielétricas  $\tan \delta$ , são apresentados em detalhes na Tabela 5.5, para as amostras analisadas em função da temperatura, na frequência de 100 kHz.

Tabela 5.5 - Valores de  $\epsilon'_r$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura em 100 kHz

Amostra	NN00		NN2Bi		NN5Bi		NN10Bi	
	$\epsilon'_r$	$\tan \delta$	$\epsilon'_r$	$\tan \delta$	$\epsilon'_r$	$\tan \delta$	$\epsilon'_r$	$\tan \delta$
<b>280</b>	116,10	$3,09 \cdot 10^{-1}$	241,10	$9,59 \cdot 10^{-1}$	219,16	$5,77 \cdot 10^{-1}$	171,16	$1,81 \cdot 10^{-1}$
<b>300</b>	115,01	$4,20 \cdot 10^{-1}$	269,51	$1,02 \cdot 10^0$	238,79	$6,17 \cdot 10^{-1}$	174,10	$2,09 \cdot 10^{-1}$
<b>320</b>	115,45	$5,49 \cdot 10^{-1}$	295,87	$1,08 \cdot 10^0$	260,70	$6,65 \cdot 10^{-1}$	179,70	$2,53 \cdot 10^{-1}$
<b>340</b>	117,87	$6,81 \cdot 10^{-1}$	324,26	$1,15 \cdot 10^0$	280,64	$7,15 \cdot 10^{-1}$	183,30	$2,94 \cdot 10^{-1}$
<b>360</b>	122,24	$8,50 \cdot 10^{-1}$	351,30	$1,23 \cdot 10^0$	306,04	$7,81 \cdot 10^{-1}$	191,10	$3,60 \cdot 10^{-1}$
<b>380</b>	129,26	$9,37 \cdot 10^{-1}$	378,77	$1,30 \cdot 10^0$	328,91	$8,42 \cdot 10^{-1}$	195,50	$4,19 \cdot 10^{-1}$
<b>400</b>	138,23	$1,06 \cdot 10^0$	403,55	$1,38 \cdot 10^0$	347,69	$9,01 \cdot 10^{-1}$	197,88	$4,76 \cdot 10^{-1}$
<b>420</b>	149,42	$1,17 \cdot 10^0$	426,63	$1,46 \cdot 10^0$	363,94	$9,77 \cdot 10^{-1}$	201,32	$5,40 \cdot 10^{-1}$
<b>440</b>	163,67	$1,30 \cdot 10^0$	440,78	$1,59 \cdot 10^0$	373,99	$1,09 \cdot 10^0$	204,35	$6,13 \cdot 10^{-1}$

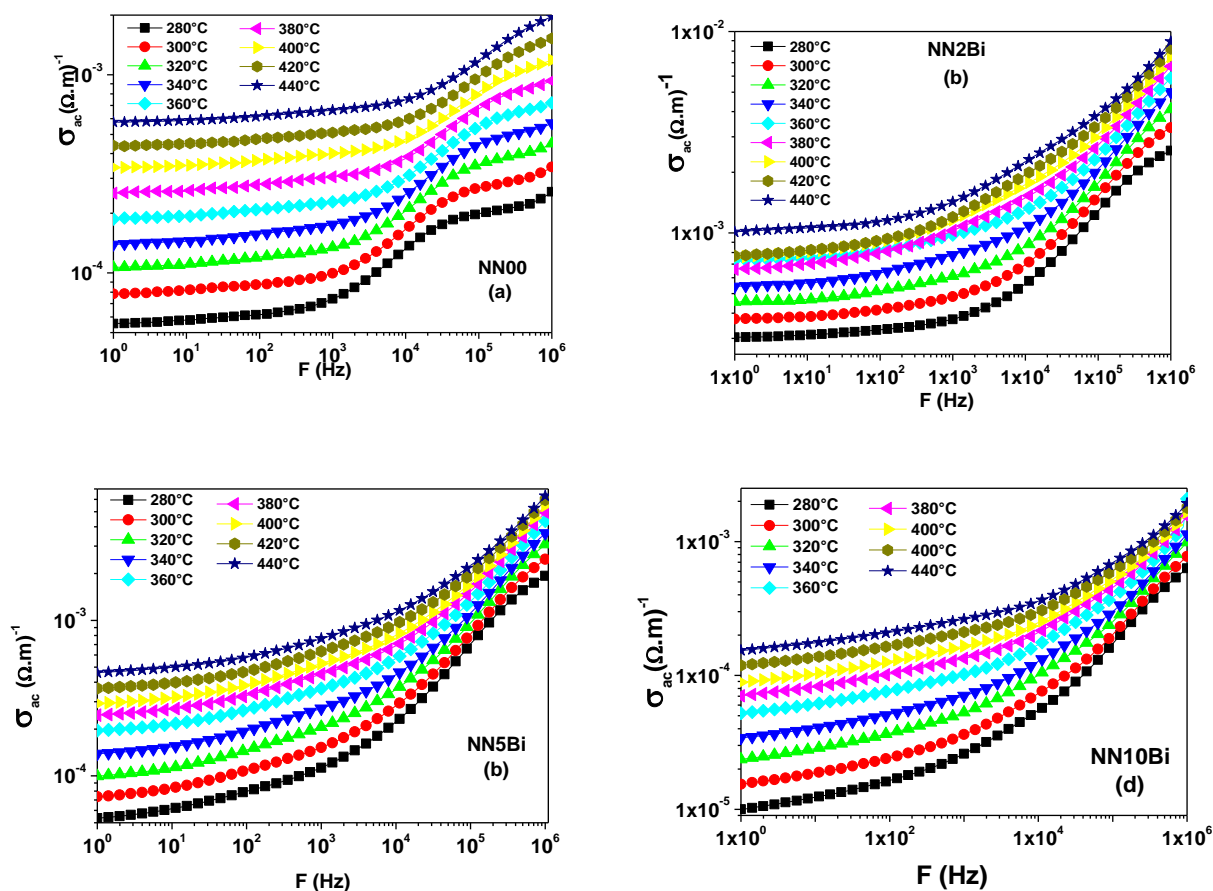
Fonte: Próprio autor.

Na tabela 5.5, fica evidenciado que em 100kHz, tanto a permissividade dielétrica quanto a tangente de perda dielétrica, aumentam com o incremento da temperatura.

Sabendo que amostras de alta constante dielétrica, ou seja,  $\epsilon'_r > 7$  (COSTA, 2007) tanto em baixa como em alta frequência e perdas pequenas da ordem de  $10^{-1}$ , são bastante atrativas para fabricação de dispositivos que operem em RF. Pode-se observar que a cerâmica NN adicionada com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se enquadra neste perfil, sendo que a adição NN2Bi é a que apresenta maior resposta a esta propriedade, ou seja, em 280°C com uma maior permissividade de aproximadamente 241 e menor perdas dielétricas da ordem de  $10^{-1}$ .

Na Figura 5.14, tem-se a condutividade AC em função da frequência e da temperatura para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi. É visível o efeito da temperatura sobre a condutividade do material, quanto maior a temperatura maior é a condutividade da amostra. É notória a existência de dispersões nos valores da condutividade com relação à frequência. Em toda faixa de frequência considerada, a dependência da condutividade com a temperatura é forte e os processos de ativação térmica do material são provenientes, exatamente, da mudança na condutividade com a temperatura. Os valores da condutividade DC para as referidas amostras, neste intervalo de temperatura e frequências são impossíveis de serem calculados.

Figura 5.14 - Variação da condutividade ac em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C

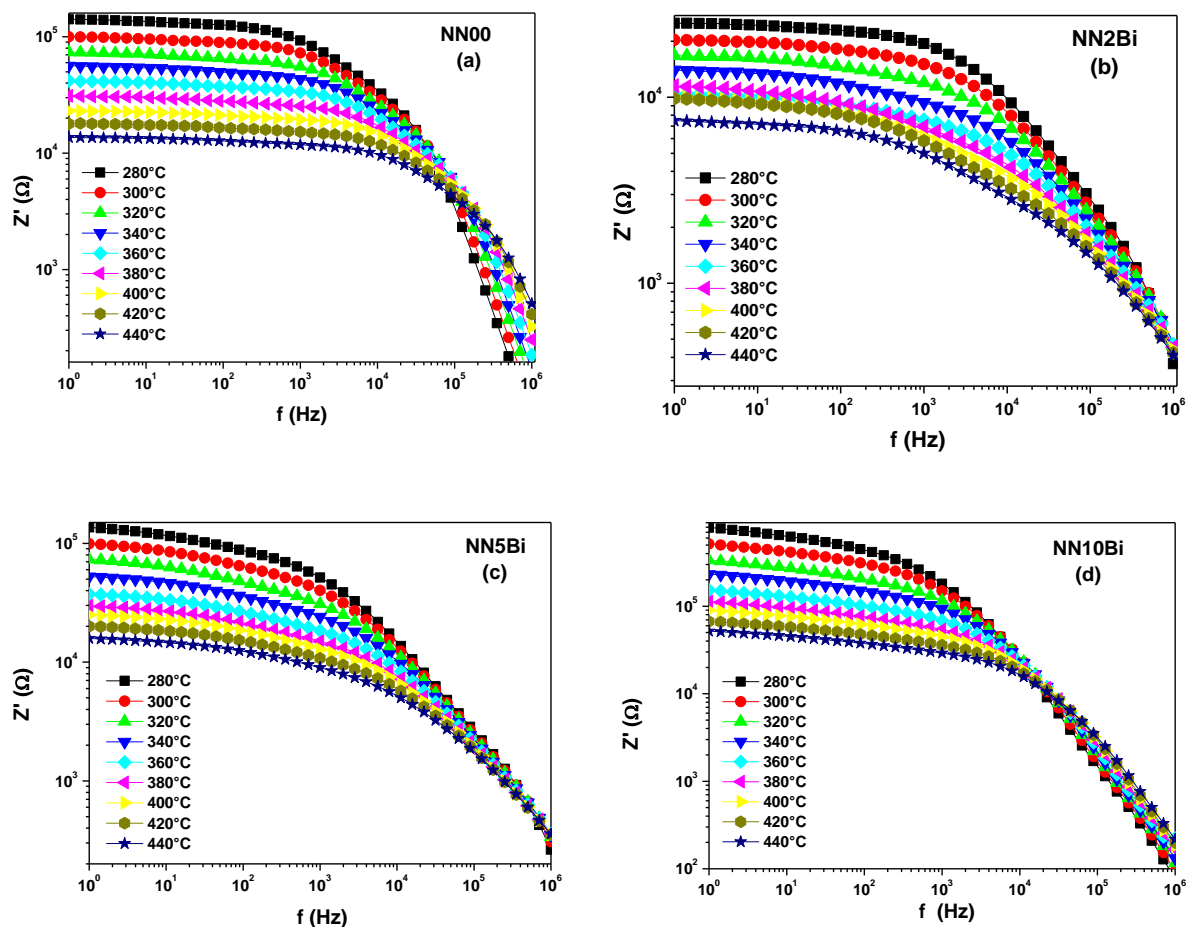


Fonte: Próprio autor.

Os processos de relaxação desta amostra também podem ser compreendidos através dos espectros de impedância que estão representados a seguir, onde é mostrada a variação da parte real da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi. Tem-se na Figura 5.15 a parte real da impedância em função da frequência para diferentes temperaturas. Verifica-se que há uma grande variação no valor da resistência elétrica para a faixa de temperatura considerada, pois é observado que a parte real da impedância ou resistência diminui com o aumento da temperatura em todas as amostras analisadas. É visto ainda que ocorre uma diminuição nos valores de impedância com o aumento da frequência.

O aumento da temperatura promove uma maior mobilidade aos portadores de carga no interior do material e isso faz com que a impedância diminua. Outro fator que proporciona a redução da impedância é o fato de que a condutividade AC aumentar com o incremento da frequência promovida pelo campo elétrico.

Figura 5.15 - Variação da impedância real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C



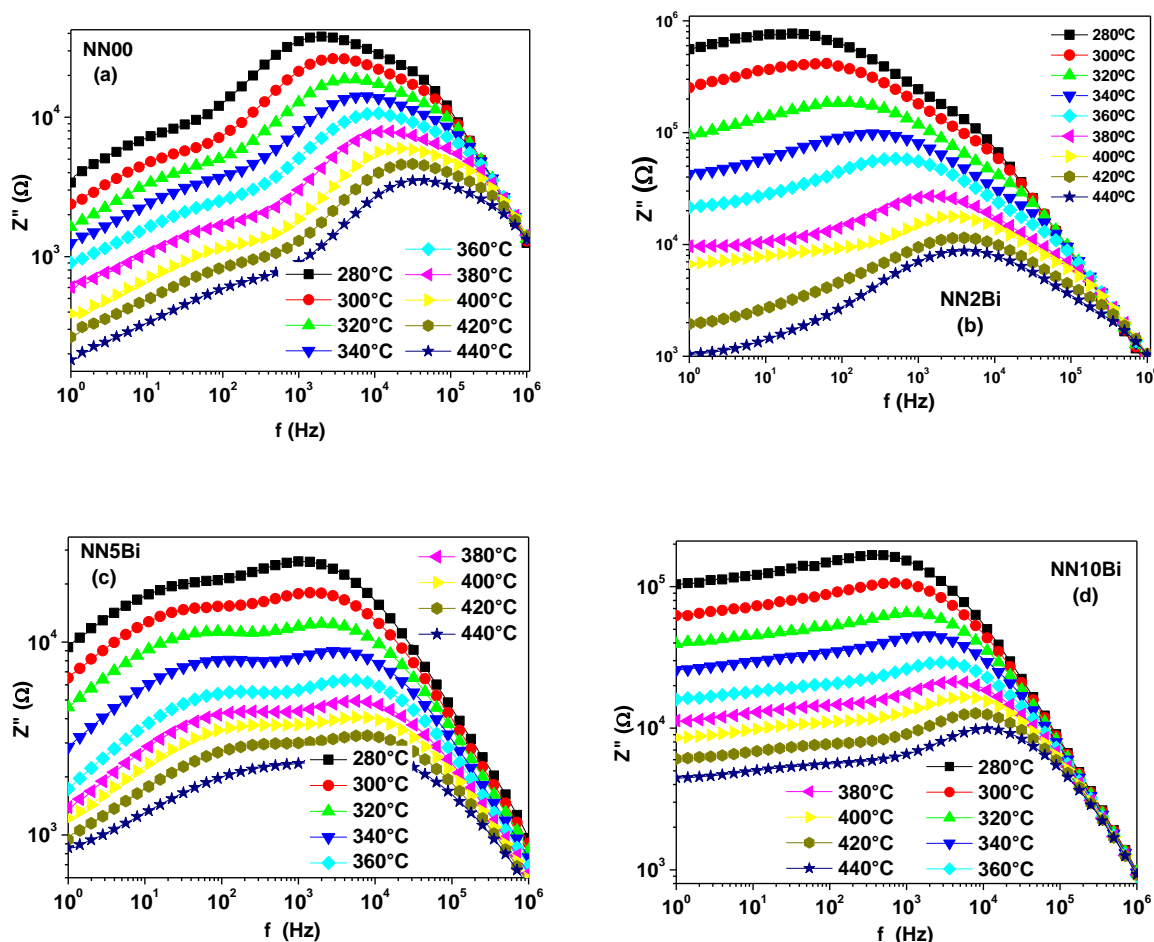
Fonte: Próprio autor.

A convergência dos valores da impedância real no domínio de alta frequência acontece devido à liberação de possíveis cargas espaciais, ou conseqüentemente a diminuição da barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais (PIRES JUNIOR, 2010).

A Figura 5.16 representa a variação da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função da frequência e em diferentes temperaturas, para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi. O comportamento do material apresentado nestas figuras é adequado para avaliação da frequência de relaxação da maioria dos componentes resistivos em RF. No gráfico, foram observados picos de relaxação em todas as amostras que se deslocam para frequências de maior valor de acordo com a temperatura e adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Os picos de relaxação sugerem a quantidade de processos de polarização envolvidos no material em cada curva de temperatura. Outro aspecto que podemos citar é a diminuição dos valores de  $Z''$ , tanto com o aumento de

temperatura, como também com o aumento da adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A convergência de todas as curvas acima de 10 kHz pode ser, provavelmente, devido à liberação de cargas espaciais.

Figura 5.16 - Variação da impedância imaginária em função da frequência para as amostras ((a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C



Fonte: Próprio autor.

Podemos também observar uma certa variação da resistência elétrica com a temperatura, em frequências de até 100 Hz para NN2Bi e NN5Bi e em frequências de até 1 kHz para NN00 e NN10Bi. Verifica-se ainda que o pico de relaxação de  $Z$  desloca-se sistematicamente para temperaturas mais altas com o aumento da frequência e que a relaxação ocorre para uma larga faixa de frequência. A intensidade de  $Z''$  na frequência de pico apresenta uma forte variação em função da temperatura, indicando uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura.

Para o estudo dos efeitos de polarização de grão e contorno de grão, é necessário traçar o diagrama de Argand com os valores do plano complexo de impedância obtidos das amostras. É possível, neste tipo de gráfico, visualizar os efeitos de grão e contorno de grão.

Isto é perceptível quando existem dois semicírculos, resultantes das curvas, em temperaturas distintas, da função  $Z'$  versus  $-Z''$ . O primeiro semicírculo, posicionado na região de alta frequência representa a contribuição do grão e o segundo semicírculo, em baixas frequências, representa a contribuição do contorno de grão (DUTA; BHARTI; SINHA, 2008).

Modelos de impedância são construídos de acordo com os fenômenos eletroquímicos. A impedância total de um sistema eletroquímico pode ser expressa por diferentes combinações dos elementos elétricos.

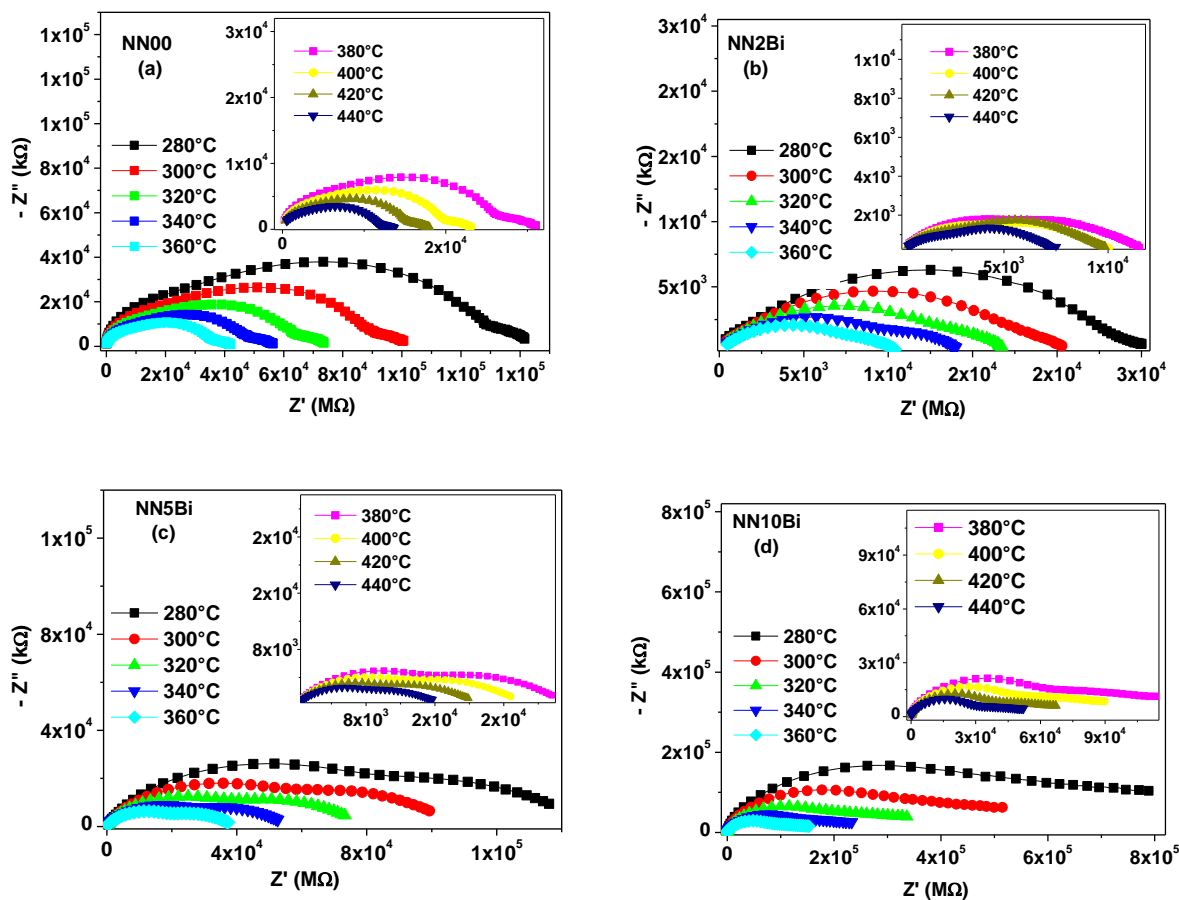
As Figuras 5.17 apresentam gráficos de Argand da parte real ( $Z'$ ) pela parte imaginária ( $Z''$ ) da impedância, obtidos para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi, respectivamente. Para todos os gráficos, é perceptível a influência do aumento de temperatura, na qual promove uma diminuição nos valores das partes real e imaginária da impedância. A influência da adição, quando confrontados os quatro gráficos, também influencia na diminuição dos valores das partes real e imaginária da impedância. Dois semicírculos aparecem para todas as curvas nas diferentes temperaturas. Comparando os dois semicírculos com as diferentes adições de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A presença de dois semicírculos no plano complexo de  $Z$  confirma os efeitos distintos de relaxação provavelmente devido as regiões de grão e contorno de grão do material.

Percebe-se que para as amostra NN00, NN2Bi e NN10Bi o primeiro semicírculo é maior que o segundo e para a amostra NN5Bi, os semicírculos são praticamente iguais, mais em geral mantém a tendência descrita anteriormente. Isso indica que para a amostra NN5Bi há um aumento na contribuição do contorno de grão, em relação a contribuição do grão, porém para as demais adições, o material permaneceu praticamente estável, com uma maior contribuição do grão.

As amostras de NN00 adicionadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apresentam modelo de relaxação não Debye e a representação gráfica da variação de  $Z' \times Z''$  para diferentes temperaturas em suas curvas sugerem o tipo de relaxação aproximando-se mais a um modelo do tipo Havriliak-Negami. A representação dos dados de impedância é feita por meio de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material. A Figura 5.19 mostra a representação dos dois semicírculos achatados por meio de combinações em paralelo, de resistência  $R$  e capacitância  $C$ , conectadas em série com uma resistência em série. É provável que uma ramificação relaciona-se com grão e outra com o contorno de grão para a amostra.



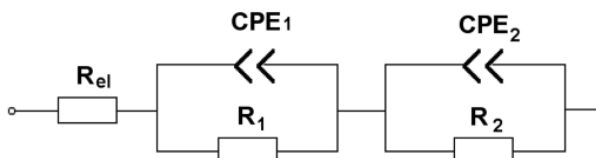
Figura 5.17 - Variação de  $Z''$  vs.  $Z'$  em diferentes temperaturas para as amostras: (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C



Fonte: Próprio autor.

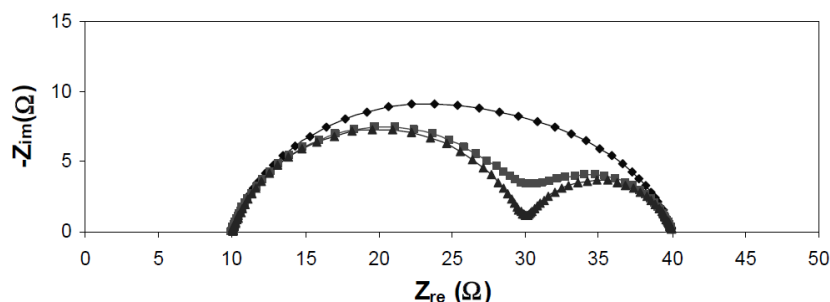
A figura 5.18 mostra o diagrama do plano complexo simulado do circuito na Figura 5.19 que representa a modelagem das amostras identificadas na figura 5.17.

Figura 5.18 - O circuito equivalente utilizado para ajustar os resultados, contendo resistor em série, com condensadores substituídos por CPE



Fonte: YUAN; *et al.* 2010.

Figura 5.19 - Gráfico da estrutura modificada de Voigt ao longo da frequência



Fonte: YUAN; *et all.* 2010.

No circuito equivalente da Figura 5.18,  $R_{el}$  representa a resistência do eletrodo e o elemento de fase constante (CPE) é um elemento de circuito não-intuitivo que foi descoberto no decurso de investigações sobre as respostas de sistemas reais. Em geral, o gráfico plotado (também conhecido como gráfico de Cole-Cole) deve ser um semicírculo com o centro no eixo x. No entanto, o observado para este gráfico e em alguns sistemas reais é que teve-se efetivamente o arco de um círculo, mas com o centro localizado na região abaixo do eixo x.

Impedância do CPE é dada por:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (5.3)$$

O elemento de fase constante (CPE) é um elemento não-intuitivo do circuito onde  $q$  é um fator de proporcionalidade tendo valores numéricos, e  $n$  é o expoente do CPE que caracteriza a mudança de fase. Para valores integrais de  $n$  ( $n = 1, 0, -1$ ), o CPE é representado por C, R, e L, respectivamente. Para  $n = 0,5$ , dá a impedância de Warburg. Os significados físicos do coeficiente  $q$  para  $n = 1, 0, -1$  e  $0,5$  são listados na Tabela 4.1.

Tabela 5.6 - Significado físico do coeficiente  $q$ 

<b>n</b>	<b>(CPE) Designação</b>	<b>q (Significado)</b>	<b>Unidades</b>
1	Capacitância	C	$F = \Omega^{-1}s$
0	Resistência	$R^{-1}$	$\Omega^{-1}$
-1	Indutância	$L^{-1}$	$H^{-1} = \Omega^{-1}s^{-1}$
0,5	Elemento de Warburg	$\sigma^{-1}$	$\Omega s^{-1/2}$

Fonte: YUAN; *et all.* 2010.

Para certos valores de  $n$ , o CPE pode:

- Corresponder a distorção da capacitância devido à rugosidade da superfície do eletrodo ou distribuição / acumulação de portadores de carga;

- Está relacionado com a difusão;
- Representar a resistência distorcida;
- Descrever a energia indutiva acumulação.

O CPE é um elemento generalizado e pode sofrer a contribuição de vários fatores como: rugosidade da superfície, a espessura variando ou composição, distribuição não uniforme de corrente, e uma distribuição das taxas de reação (taxas não homogênea de reação na superfície do eletrodo) (YUAN; *et all.* 2010).

De acordo com YUAN; *et all.* 2010, numa modificação na estrutura de Voigt, acima, a impedância total dos elementos em série pode ser calculada pela soma das impedâncias individuais, ou seja:

$$Z(\omega) = R_{el} + Z_1(\omega) + Z_2(\omega) \quad (5.4)$$

onde:

$$Z_1(\omega) = \frac{R_1 + Q_1 R_1^2 \omega^{n_1} \cos\left(\frac{\pi}{2} n_1\right)}{1 + 2Q_1 R_1 \omega^{n_1} \cos\left(\frac{\pi}{2} n_1\right) + Q_1^2 R_1^2 \omega^{2n_1}} - i \frac{Q_1 R_1^2 \omega^{n_1} \sin\left(\frac{\pi}{2} n_1\right)}{1 + 2Q_1 R_1 \omega^{n_1} \cos\left(\frac{\pi}{2} n_1\right) + Q_1^2 R_1^2 \omega^{2n_1}} \quad (5.5)$$

$$Z_2(\omega) = \frac{R_2 + Q_2 R_2^2 \omega^{n_2} \cos\left(\frac{\pi}{2} n_2\right)}{1 + 2Q_2 R_2 \omega^{n_2} \cos\left(\frac{\pi}{2} n_2\right) + Q_2^2 R_2^2 \omega^{2n_2}} - i \frac{Q_2 R_2^2 \omega^{n_2} \sin\left(\frac{\pi}{2} n_2\right)}{1 + 2Q_2 R_2 \omega^{n_2} \cos\left(\frac{\pi}{2} n_2\right) + Q_2^2 R_2^2 \omega^{2n_2}} \quad (5.6)$$

Os valores de capacitância (CPE<sub>1</sub>) para a altas frequências e para a baixas frequências (CPE<sub>2</sub>), estão dentro dos intervalos de fronteira de grão e contorno de grãos, respectivamente. Para que um material dielétrico baseado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tenham capacitância ideal, é necessário que tenha alto valor atribuído ao elemento de fase constante (CPE) ficando em torno de 0,95 (ATAMANIK, 2009). Pode ser possível também, que em baixa frequência o semicírculo apareça devido aos efeitos de eletrodos. Normalmente (CPE) n ≈ 0,5 é devido a efeitos difusionais que estariam presentes no eletrodo. No entanto, quando o eletrodo não altera o resultado é sugerindo que o semicírculo em baixa frequência seja uma propriedade do material, relacionando-se ao grão e ao contorno de grão (ATAMANIK, 2009).

A representação numérica dos valores da impedância real (Z') e da condutividade DC (σ<sub>DC</sub>) para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi em uma frequência de 1 Hz, é

mostrada na Tabela 5.7. Podemos verificar que com o aumento da temperatura e da adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , há uma diminuição nos valores das impedâncias ( $Z'$ ) e aumento nos valores da condutividade ( $\sigma_{\text{DC}}$ ).

Tabela 5.7 - Valores de  $Z'$  e  $\sigma_{\text{DC}}$  em função da temperatura em 1Hz

Amostra	NN00		NN2Bi		NN5Bi		NN10Bi	
	T(°C)	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{\text{DC}}(\Omega.\text{m})^{-1}$	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{\text{DC}}(\Omega.\text{m})^{-1}$	$Z'(\Omega)$	$\sigma_{\text{DC}}(\Omega.\text{m})^{-1}$	$Z'(\Omega)$
280	1.41.10 <sup>5</sup>	5.54.10 <sup>-5</sup>	2.50.10 <sup>4</sup>	3.03.10 <sup>-4</sup>	1.36.10 <sup>5</sup>	5.35.10 <sup>-5</sup>	7.88.10 <sup>5</sup>	1.00.10 <sup>-5</sup>
300	1.00.10 <sup>5</sup>	7.84.10 <sup>-5</sup>	2.02.10 <sup>4</sup>	3.74.10 <sup>-4</sup>	9.93.10 <sup>4</sup>	7.35.10 <sup>-5</sup>	5.14.10 <sup>5</sup>	1.53.10 <sup>-5</sup>
320	7.35.10 <sup>4</sup>	1.06.10 <sup>-4</sup>	1.67.10 <sup>4</sup>	4.54.10 <sup>-4</sup>	7.32.10 <sup>4</sup>	9.96.10 <sup>-5</sup>	3.36.10 <sup>5</sup>	2.36.10 <sup>-5</sup>
340	5.63.10 <sup>4</sup>	1.39.10 <sup>-4</sup>	1.40.10 <sup>4</sup>	5.42.10 <sup>-4</sup>	5.25.10 <sup>4</sup>	1.39.10 <sup>-4</sup>	2.32.10 <sup>5</sup>	3.41.10 <sup>-5</sup>
360	4.19.10 <sup>4</sup>	1.87.10 <sup>-4</sup>	1.04.10 <sup>4</sup>	7.30.10 <sup>-4</sup>	3.73.10 <sup>4</sup>	1.96.10 <sup>-4</sup>	1.52.10 <sup>5</sup>	5.21.10 <sup>-5</sup>
380	3.10.10 <sup>4</sup>	2.52.10 <sup>-4</sup>	1.15.10 <sup>4</sup>	6.60.10 <sup>-4</sup>	2.97.10 <sup>4</sup>	2.45.10 <sup>-4</sup>	1.13.10 <sup>5</sup>	7.03.10 <sup>-5</sup>
400	2.30.10 <sup>4</sup>	3.40.10 <sup>-4</sup>	1.00.10 <sup>4</sup>	7.57.10 <sup>-4</sup>	2.50.10 <sup>4</sup>	2.92.10 <sup>-4</sup>	8.96.10 <sup>4</sup>	8.89.10 <sup>-5</sup>
420	1.78.10 <sup>4</sup>	4.39.10 <sup>-4</sup>	9.84.10 <sup>3</sup>	7.71.10 <sup>-4</sup>	2.00.10 <sup>4</sup>	3.65.10 <sup>-4</sup>	6.71.10 <sup>4</sup>	1.18.10 <sup>-4</sup>
440	1.36.10 <sup>4</sup>	5.76.10 <sup>-4</sup>	7.50.10 <sup>3</sup>	1.01.10 <sup>-3</sup>	1.58.10 <sup>4</sup>	4.61.10 <sup>-4</sup>	5.20.10 <sup>4</sup>	1.53.10 <sup>-4</sup>

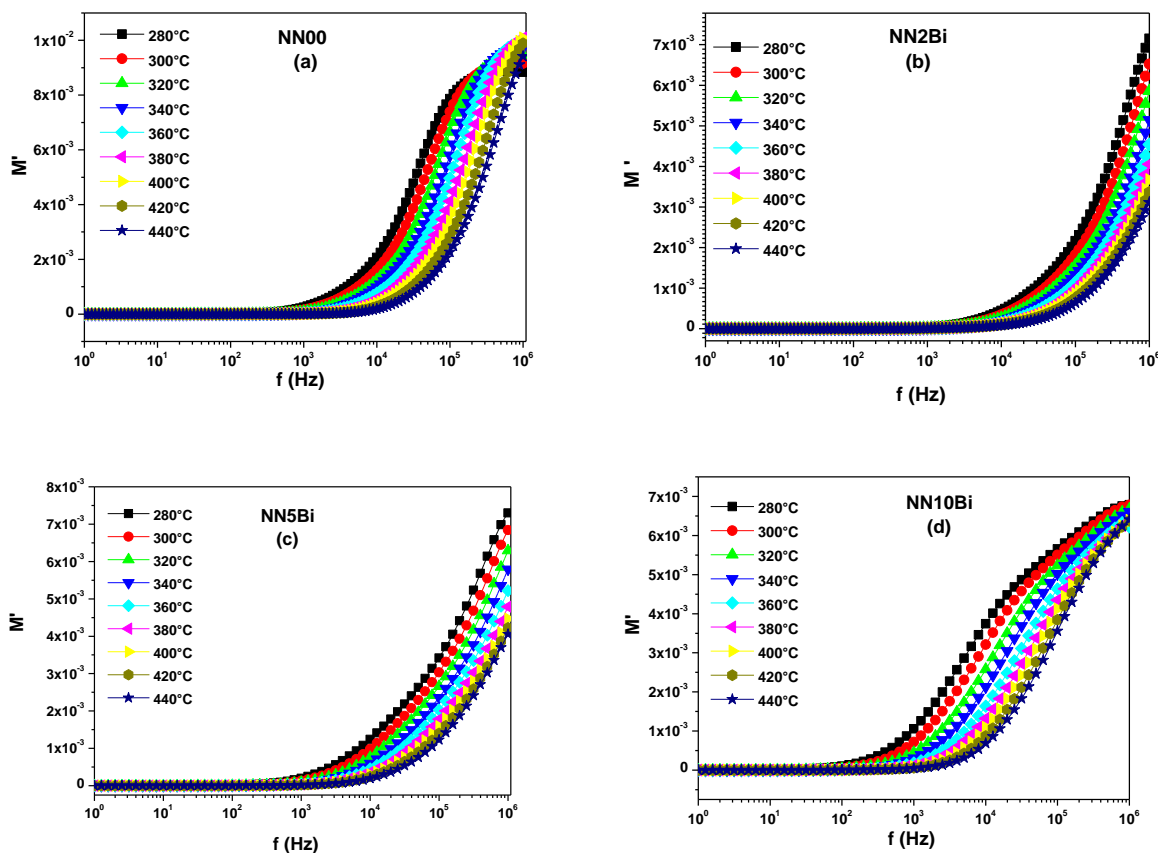
Fonte: YUAN; *et al.* 2010.

Podemos verificar ainda que a condutividade apresenta valores mais baixos, na ordem de  $10^{-4}$ , se compararmos com os dados obtidos através do módulo elétrico ( $M'$ ) que ficam em torno de  $10^{-3}$ , portanto, podem ser desprezados ao analisarmos os dados obtidos no módulo elétrico, pois, esta grandeza torna-se próximo devido a sua reciprocidade com a permissividade dielétrica complexa e é um análogo dielétrico para estudar esses fenômenos (MCCRUM; READ; WILLIAMS, 1967).

A compreensão do módulo elétrico complexo é conveniente para interpretar os aspectos envolvidos no processo de transporte elétrico nos materiais, como a condutividade e tempo de relação para os portadores de carga em sistemas cuja capacitância é pequena. O módulo dielétrico, do ponto de vista físico, irá corresponder à relaxação do campo elétrico nos materiais quando o deslocamento elétrico permanece constante (PIRES JUNIOR, 2010).

A variação da parte real do módulo dielétrico  $M'$  em função da frequência para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi em diferentes temperaturas é mostrada na Figura 5.20.

Figura 5.20 - Variação do módulo dielétrico real em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C

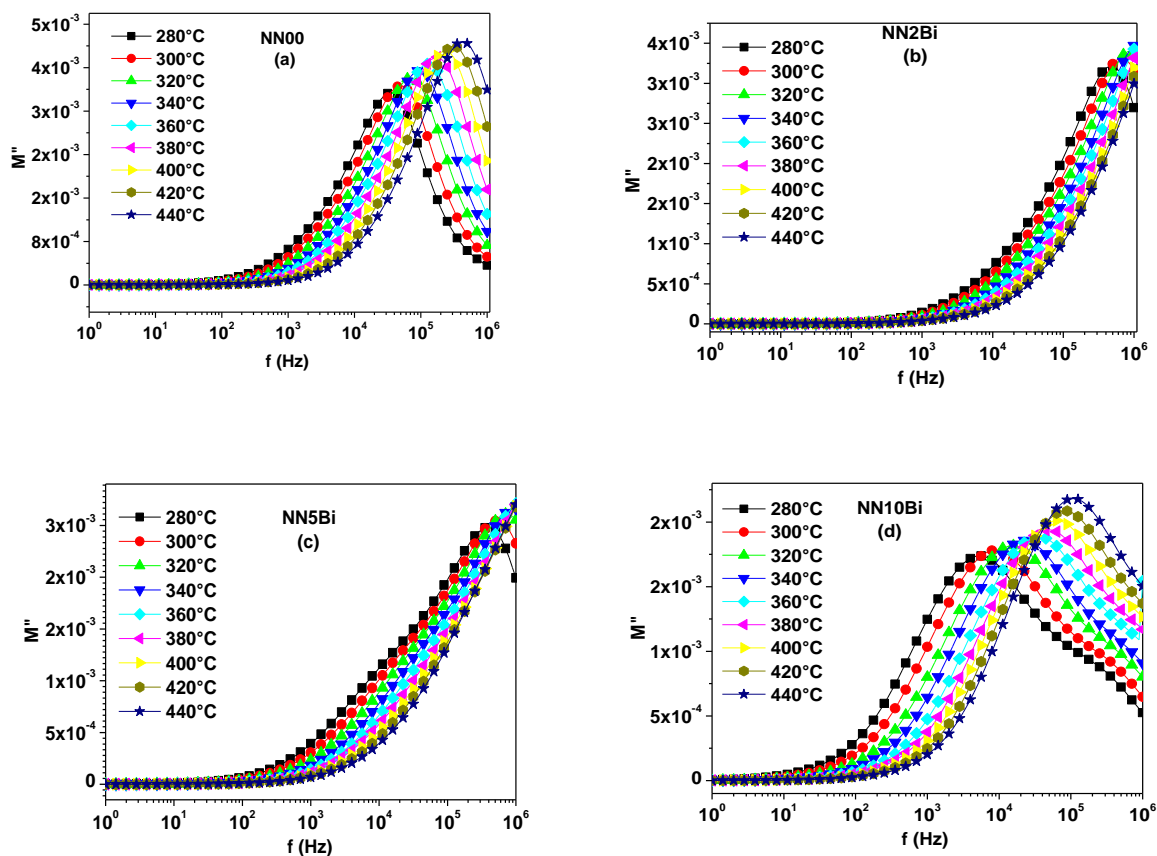


Fonte: Próprio autor.

Em baixas frequências, os valores observados para o módulo dielétrico são muito pequenos (próximos de zero). Assim como ocorreu na análise em temperatura ambiente, com o aumento da frequência, percebe-se que o valor do módulo tende a atingir um valor máximo de  $M_{\infty} = 1/\epsilon_{\infty}$  para altas frequências e em todas as temperaturas. A influência da adição pode ser observada no início da ressonância de cada curva, onde, para as adições NN00, NN2Bi e NN5Bi, esta se dá em torno de  $10^3$  Hz e por volta de  $10^2$  Hz para 10Bi, ou seja, a adição promove um deslocamento das ressonâncias para região de maiores frequências, exceto em NN10Bi. Ainda com relação a influencia da adição, é visto que, ao adicionar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , menores são os valores de pico de todas as curvas. Este efeito sugere a ausência de força restauradora governando a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico induzido. Essas características podem indicar que fenômenos relativos à polarização de eletrodos e podem ser negligenciados no material (CHOWDARI; GOPALKRISHNAN, 1987). Esse tipo de comportamento reforça os fenômenos condutivos devido ao longo tempo de mobilidade dos portadores de carga (PADMASREE; KANCHAN; KULKAMI, 2006).

A Figura 5.21 apresenta em função da frequência, a variação da parte imaginária do módulo dielétrico  $M''$  para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi em diferentes temperaturas.

Figura 5.21 - Variação do módulo dielétrico imaginário em função da frequência para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi, sintetizadas a 950°C



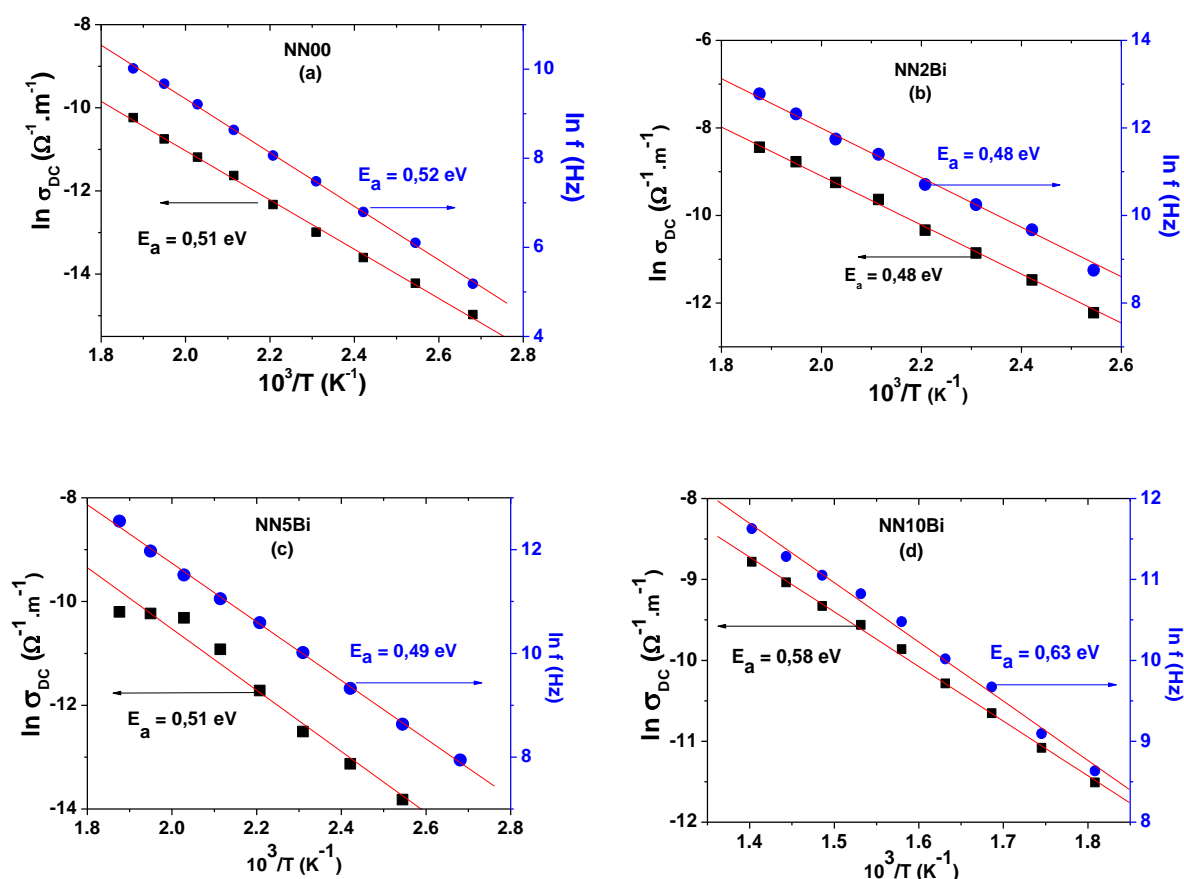
Fonte: Próprio autor.

Observamos na variação da parte imaginária do módulo dielétrico  $M''$  em função da frequência que as posições dos picos deslocam-se para valores maiores de frequência à medida que o valor da temperatura aumenta (veja setas indicativas na Figura 5.21). Estas informações estão relacionadas com processos de condução elétrica, relaxação da condutividade, dinâmica de íons em função da frequência e temperatura. É possível dizer que, a região de frequências abaixo da frequência de pico, determina a faixa na qual os portadores de carga podem se mover por longas distâncias e a região de frequências acima da frequência de pico, corresponde à faixa em que os portadores de carga estão confinados em poços de potencial e podem se mover apenas em pequenas distâncias. Portanto, a região onde o pico aparece é indicado como sendo uma área de transição de faixa de mobilidade longa para curta. (DUTA *et al.*, 2008). Os picos de ressonância deslocam-se para valores de maior frequência, à

medida que o valor da temperatura e porcentagem de adição aumenta. O aumento da adição promove influência, quando comparados os quatro gráficos, diminuindo a intensidade dos valores de  $M''$  e aumentando a largura dos picos de ressonância. Esse aumento na largura de pico indica que a área de transição de faixa de mobilidade longa para curta é menor com o incremento da adição.

As vizinhanças do pico máximo indicam uma propagação de relaxação com diferentes constantes de tempo, e um processo de relaxação do tipo Não-Debye no material. Estes tempos chamados de tempos de relaxação  $\tau_\sigma$ , são indicados pela frequência correspondente ao valor de pico de  $M''$ , onde obedece a condição de  $\omega\tau = 1$  e sua variação com a temperatura.

Figura 5.22 - Variação de  $\sigma_{DC}$  vs.  $10^3/T$  e  $f_{max}$  vs.  $10^3/T$  para as amostras (a) NN00, (b) NN2Bi, (c) NN5Bi e (d) NN10Bi



Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.22, apresenta, respectivamente para as amostras NN00, NN2Bi e NN5Bi, a natureza de variação de  $\sigma_{DC}$  (1Hz) vs.  $10^3/T$  e a  $f_{max}$  (frequência de pico de  $M''$ )

vs.  $10^3/T$ , obedecendo a relação de Arrhenius  $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$  para condutividade e

$f_{\max} = f_0 \exp\left[\frac{E_a}{KT}\right]$  para frequência de pico de  $M''$ , onde:  $\sigma_0$  e  $f_0$  são fatores pré-exponenciais;

$E_a$  é a energia de ativação;  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Para tais diagramas, tanto os dados obtidos na Tabela 5.7 de valores de condutividade DC em 1Hz em todas as temperaturas, quanto os valores de frequência de pico de  $M''$  observados na Figura 5.21, foram usados.

O cálculo da energia de ativação das quatro amostras, sendo três adicionadas com percentuais distintos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , foi obtido através do espectro do módulo e dos valores obtidos pela condutividade. Os valores comparados da energia de ativação para ambos os espectros indicam que nesse processos de condução e relaxação para todas as amostras, houve o mesmo tipo de portadores de carga (BARIK; MAHAPATRA; GHOUDHARY, 2006).

Em diferentes temperaturas, obtivemos os valores de energia de ativação a partir do módulo ( $M''$ ) e da condutividade ( $\sigma_{\text{DC}}$ ) em 1Hz, para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi, são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Energias de ativação para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi.

<b>Energia de ativação</b>	<b>NN00</b>	<b>NN2Bi</b>	<b>NN5Bi</b>	<b>NN10Bi</b>
Através do módulo elétrico	0,52 eV	0,48 eV	0,49 eV	0,58 eV
Através da condutividade (DC)	0,51 eV	0,48 eV	0,51 eV	0,63 eV

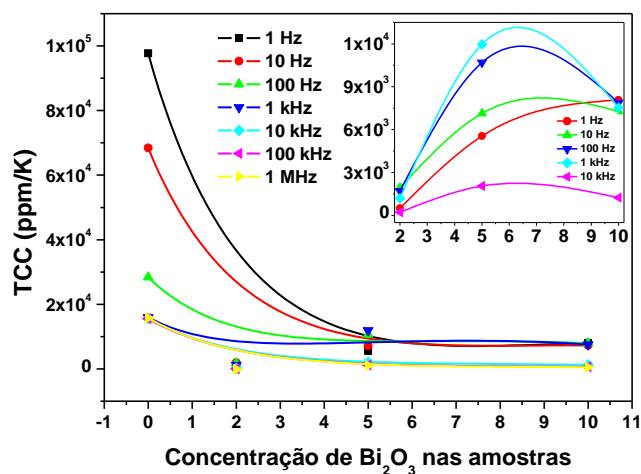
Fonte: Próprio autor.

O coeficiente de variação da capacitância com a temperatura ( $TCC$ ), calculado entre 30° C e 100° C são mostrados na Figura 5.23.

Pode-se perceber no gráfico que para a amostra NN2Bi tem-se em 1MHz o valor negativo do TCC. Para as demais, todos os valores em todas as frequências são positivos em todas as concentrações. De NN00 a NN2Bi, há uma queda no TCC para todas frequências, seguido de uma leve subida até a adição de 5% de Bismuto. Na continuidade, de NN5Bi para NN10Bi, o TCC vai diminuindo com o incremento da frequência, exceto para a frequência de 1Hz que continua aumentando. Podemos ainda verificar que em NN2Bi, temos o valor para o TCC mais estável.



Figura 5.23 - Variação da capacitância com a temperatura (TCC) para as NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5.9, mostra os valores numéricos do TCC para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi onde percebemos que os valores de TCC encontrados são relativamente altos. É mostrado também que quanto menor a frequência, mais passível de sofrer às mudanças de temperatura fica as capacitâncias das amostras avaliadas. O menor valor encontrado foi de 17 ppm/°C para a amostra NN2Bi, na frequência de 100 kHz, o que reflete uma boa estabilidade da capacitância diante de uma variação de temperatura de 30°C a 100°C.

Tabela 5.9 - Valores de TCC para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi

Amostra	NN00	NN2Bi	NN5Bi	NN10Bi
TCC (ppm/°C), f = 1 Hz	97745	497	5556,5	8075,3
TCC (ppm/°C), f = 10 Hz	68448	1953	7128,6	7270,9
TCC (ppm/°C), f = 100 Hz	28392	1715	10698,5	7888,8
TCC (ppm/°C), f = 1 kHz	15982	1197	11964,8	7529,7
TCC (ppm/°C), f = 10 kHz	15603	218	2050,6	1246,1
TCC (ppm/°C), f = 100 kHz	15561	17	1185,6	626,2
TCC (ppm/°C), f = 1 MHz	15773	-159	1044,5	514,2

Fonte: Próprio autor.

O ideal é que o valor de TCC estivesse o mais próximo possível do valor nulo, minimizando os efeitos das variações de temperatura ambiental (FECHINE, 2008). Para a obtenção de um TCC próximo a zero, uma provável possibilidade seria a redução da porosidade e a adição de outro material com  $TCC < 0$ , de modo a formar um compósito.

Porém, em outras aplicações como sensores sensíveis a variações de temperatura, grandes variações na capacitância são interessantes.

### 5.5 Análise Dielétrica em Microondas

As amostras utilizadas para a análise dielétrica em frequências de microondas, sob a técnica de Hakki e Coleman (1960), tiveram que obedecer nas suas fabricações, a proporção 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura. Desta forma, foi possível a identificação do modo  $TE_{011}$  para caracterização dielétrica das amostras cerâmicas NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi sinterizadas à 950°C.

A tabela 5.10, apresenta os valores obtidos em microondas para todas as amostras. Os valores foram obtidos considerando a aproximação de  $\mu_r'$  igual a 1, pois o método Hakki-Coleman é empregado para amostras puramente dielétricas.

Tabela 5.10 - Valores das medidas em micro-ondas\*

<b>Amostra</b>	<b><math>f_r</math> (GHz)</b>	<b><math>\epsilon_r'</math></b>	<b><math>\tan\delta</math></b>	<b><math>BW_{-3dB}</math> (GHz)</b>	<b><math>\tau_f</math> (ppm°C<sup>-1</sup>)</b>
NN00	3,15	58,43	$7,28 \times 10^{-3}$	0,024	-3378,4
NN2Bi	3,46	48,63	$2,81 \times 10^{-2}$	0,098	-2574,5
NN5Bi	3,67	42,61	$4,74 \times 10^{-2}$	0,175	-769,7
NN10Bi	2,89	70,21	$6,98 \times 10^{-2}$	0,202	-250,04

Fonte: Próprio autor.

\* Relação d/h (diâmetro/altura),  $f_r$  (frequência de ressonância),  $\epsilon_r'$  (permissividade dielétrica),  $\tan\delta$  (tangente de perdas), largura de banda (BW) a -3dB, fator de qualidade  $Q_d$  e  $\tau_f$  (Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância) para todas as amostras.

Para as amostras estudadas em MW, a frequência de ressonância mostrada na Tabela 5.9, varia de 2,89 a 3,67 GHz. As tangentes de perdas dielétricas apresentaram valores relativamente baixos, da ordem de  $10^{-2}$ , nas amostras adicionadas de  $Bi_2O_3$  e  $10^{-3}$  na amostra pura (NN00) que também apresenta o maior fator de qualidade, acima de 137, em relação a todas as amostras analisadas. Com constante dielétrica acima de 70 e maior largura de banda das amostras, a que apresentou maiores resultados para as referidas grandezas foi à adicionada com 10% de  $Bi_2O_3$ .

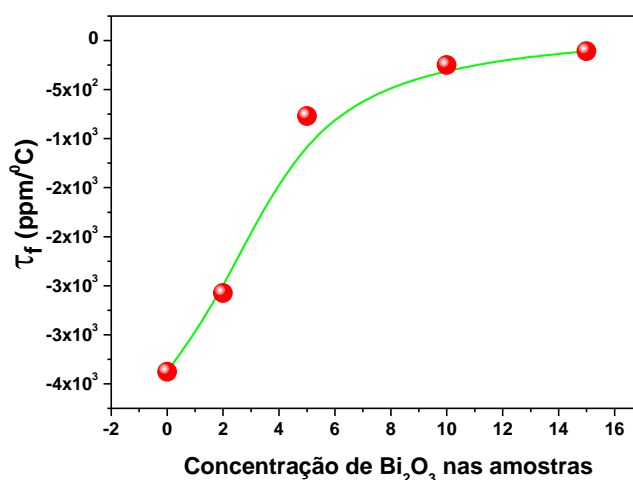
As medidas elétricas realizadas na faixa de microondas, através do método Hakki-

Coleman, mostram concordância com as medidas realizada na faixa de radiofrequências por espectroscopia de impedância. Portanto os dois métodos de caracterização de materiais são de grande importância para descrever o comportamento de propriedades dielétricas dos materiais em uma vasta faixa de frequência.

### 5.5.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ )

A dependência do coeficiente de temperatura com a composição da amostra está ilustrada na Figura 5.24 e expressa numericamente na Tabela 5.9. Pode ser observado que  $\tau_f$  se aproxima do eixo x tendendo a ficar positivo. O menor valor observado foi  $\tau_f = -250,04$  para a amostra NN10Bi. Este resultado apresenta um valor de  $\tau_f$  sendo deslocado em direção ao zero e quando este fenômeno é verificado, torna o material bastante relevante para as indústrias de comunicação sem fio (KUCHEIKO *et al.*, 1997; LIU *et al.*, 2003; TONG *et al.*, 2005; HA *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2009; CHEN, 2010).

Figura 5.24 -  $\tau_f$  das amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi, sinterizadas a 950°C



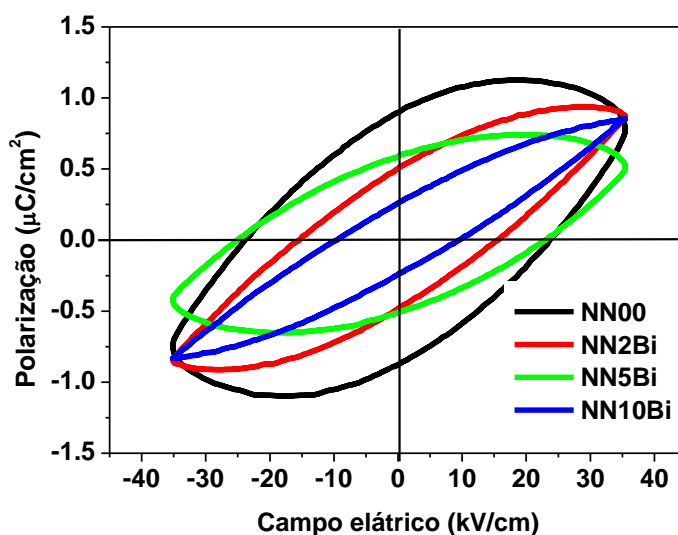
Fonte: Próprio autor.

No caso desta grandeza ( $\tau_f$ ), resolveu-se confeccionar outra amostra (NN15Bi) afim de se obter mais dados para verificarmos posteriormente o comportamento do material e como se imaginava, há uma diminuição em módulo, chegando a um  $\tau_f = -109,6$ , mas, como há a possibilidade do fundente usado ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) também ter  $\tau_f$  negativo, provavelmente, para se obter um  $\tau_f$  mais próximo de zero é necessário usar outro fundente, positivo, desta forma desenvolvendo um compósito.

## 5.6 Histerese Elétrica

A Figura 5.25 mostra o comportamento da histerese ferroelétrica das amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi.

Figura 5.25 - Ciclos de histerese ferroelétrica para as amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi, NN10Bi e NN15Bi, sinterizadas a 950°C



Fonte: Próprio autor.

Pelo observado nos ciclos de histerese de Fig. 5.25, percebemos que todas as amostras apresentaram resposta ferroelétrica. No entanto, a maior resposta foi medida nos ciclos derivados do NN00, NN2Bi e NN5Bi, sendo a última com uma pequena diminuição na polarização de saturação. Embora a polarização de saturação da amostra NN5Bi tenha valor menor que as demais, tendendo a uma despolarização, ainda é suficiente para caracterizar a formação da fase perovisquita ferroelétrica nesta temperatura, pois esta resposta pode ser considerada a assinatura de um cristal ferroelétrico.

Alguns valores da polarização ( $P$ ) vs. histerese de campo elétrico ( $E$ ) em baixa temperatura são mostradas na Tabela 5.11 para as amostras da matriz NN.

Tabela 5.11 - Valores das medidas dos parâmetros do ciclo de histerese das amostras NN00, NN2Bi, NN5Bi, NN10Bi e NN15Bi

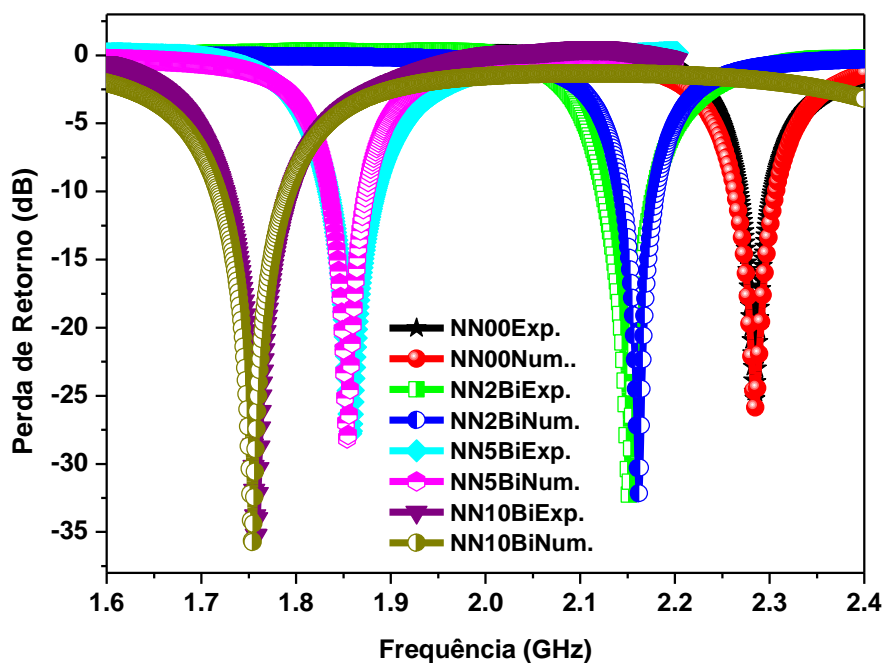
	NN00	NN2Bi	NN5Bi	NN10Bi
$P_S$	0,78	0,84	0,51	0,85
$P_R$	0,90	0,60	0,58	0,35
$E_C$	8,57	17,1	8,96	11,4

Fonte: Próprio autor.

## 5.7 Simulação das amostras usando o HFSS

Objetivando validar os resultados experimentais, foram realizadas simulações numéricas utilizando o software HFSS, esperamos estimar parâmetros importantes da antena, como perda de retorno, diretividade, ganho, etc.

Figura 5.26 - Perda de retorno para as ARD originárias do NN. Resultado da simulação numérica



Fonte: Próprio autor.

Para cada amostra, foram adquiridas a perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada através de um analisador de rede em torno do primeiro modo  $HE_{118}$ . A perda de retorno das ARD em função da frequência, simulada no HFSS, pode ser observada na Figura 5.26. Como todas as amostras irradiaram com perda de retorno abaixo de -10dB, é possível que possam ser utilizadas para fins comerciais e tecnológicos (PETOSA, 2007). Observando os resultados simulados, percebemos que as amostras NN00 e NN2Bi apresentam ressonâncias na faixa de frequência de 1,7 a 1,9 GHz, que é a faixa de frequência de banda L (1,0 – 2,0 GHz), enquanto que as amostras NN5Bi e NN10Bi ressoam na faixa de frequência de 2,1 a 2,3 GHz que é a da banda S (2,0 – 4,0 GHz).

Uma observação importante na análise do gráfico da Figura 5.26 é que todas as amostras deslocam-se para uma menor frequência de operação em relação ao NN00 por apresentar uma menor lacuna de ar vertical ( $\epsilon_1$ ) cujos valores podem ser vistos na tabela 4.15.

Com esse sistema, é possível obter uma antena que opere na faixa de frequência de 2,8 a 3,3 GHz.

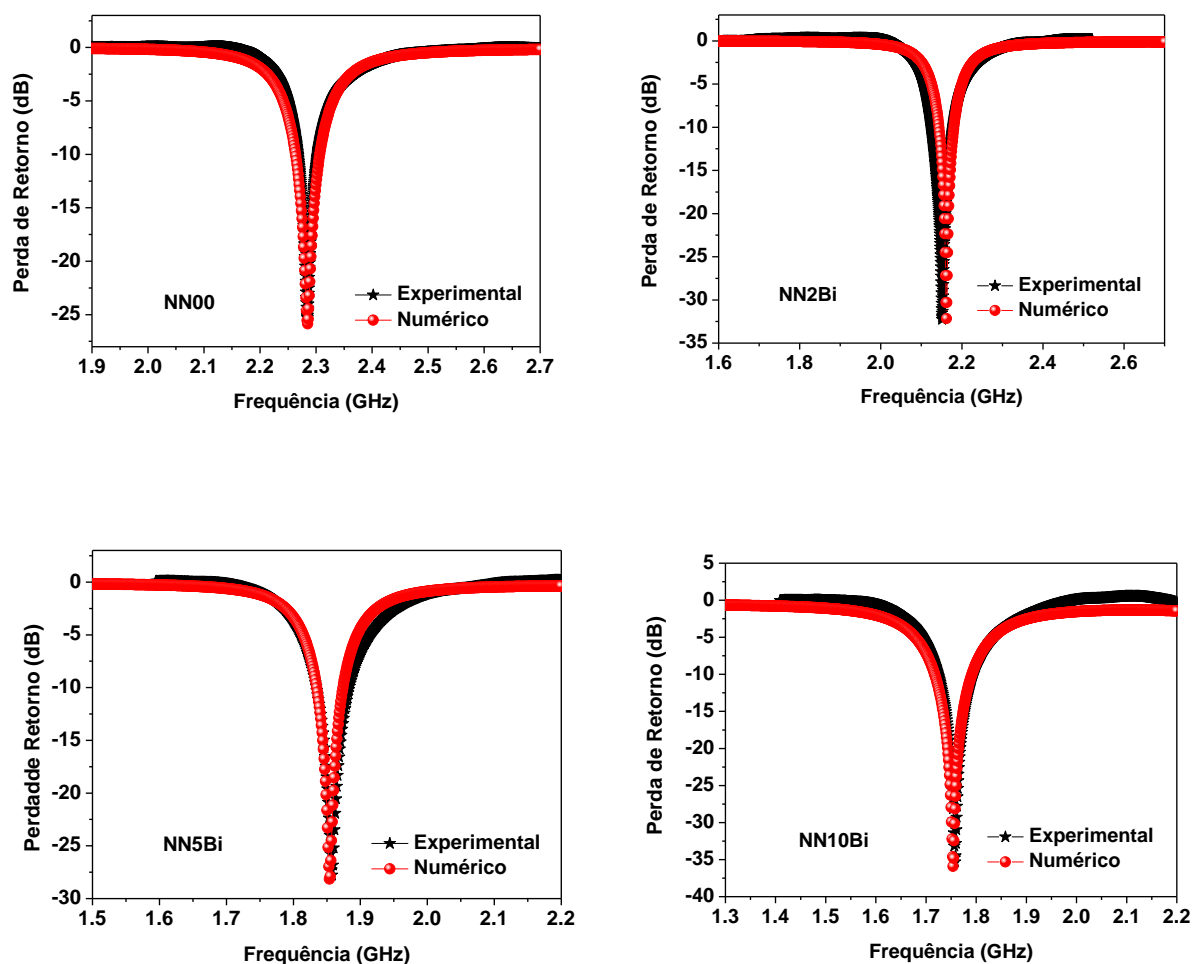
Tabela 5.12 - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS

Antenas	$e_1$ (mm)	$e_2$ (mm)	$a$ (mm)	$L$ (mm)	$\epsilon'_r$	$\tan \delta$
NN00	64,00	63,0	8,69	8,67	58,4	$7,30 \cdot 10^{-3}$
NN2Bi	48,50	28,9	8,65	8,67	48,6	$28,1 \cdot 10^{-3}$
NN5Bi	12,40	2,50	8,76	8,70	42,6	$47,4 \cdot 10^{-3}$
NN10Bi	11,15	12,0	8,91	8,95	70,2	$69,7 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor.

Os gráficos da perda de retorno obtidos por simulação numérica juntamente com os dados experimentais das ARD estão mostrados na Figuras 5.27.

Figura 5.27 - Perda de retorno simulada e experimental do NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi



Fonte: Próprio autor.

É possível observar que a perda de retorno para os dados simulados está em boa concordância com os valores medidos na faixa de frequência estudada e mostrada na Tabela 5.12 onde podemos verificar que a largura de banda a -10dB das antenas produzidas estão na faixa de 35 à 70 MHz e de acordo com os dados experimentais, essas antenas são classificadas como antenas de banda larga, sendo um pouco acima da banda considerada de média velocidade. Com base nos resultados, podemos destacar erros menores do que 1% para a estimar a frequência de ressonância.

Tabela 5.13 - Perda de retorno (em dB) das antenas. Dados experimentais e simulados

Antenas	Perda de retorno		
	Experimental	Numérico	Erro (%)
NN00	-25,85	-25,85	0,0008
NN2Bi	-32,25	-32,17	0,20
NN5Bi	-27,77	-27,95	0,60
NN10Bi	-35,36	-35,72	0,99

Fonte: Próprio autor.

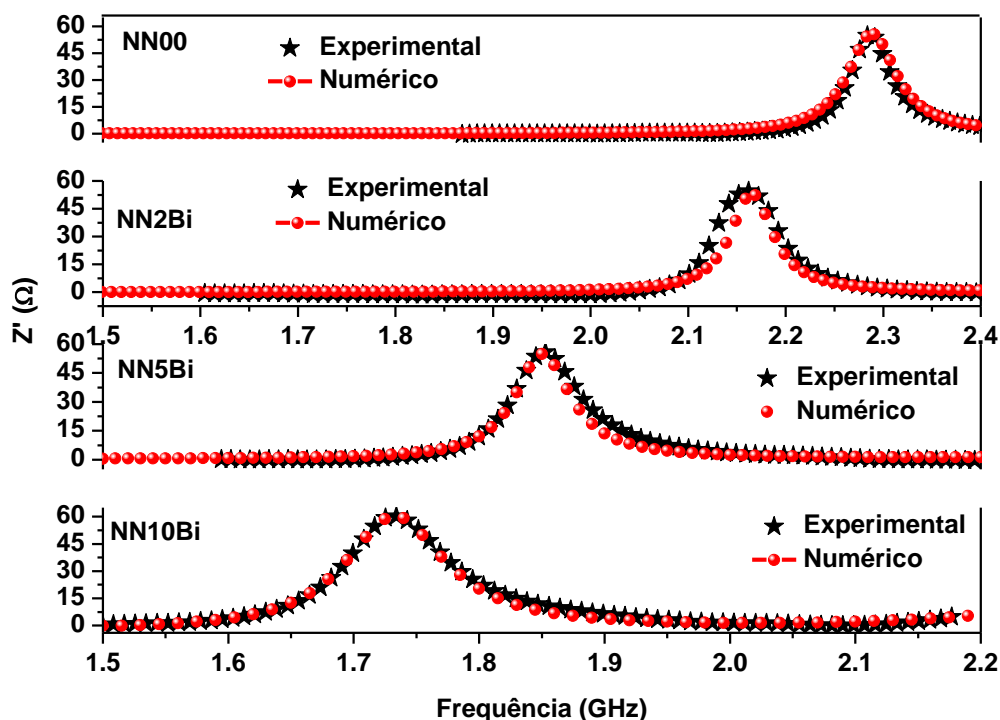
A tabela 5.13 resume informações importantes sobre as curvas mostradas na figura 5.27 onde encontramos os parâmetros utilizados na simulação com o HFSS onde o  $e_1$  é a lacuna de ar (gap) vertical correspondente a altura  $L$  da ARD cilíndrica e o  $e_2$  é a lacuna de ar entre a ARD e o plano terra.

Tabela 5.14 - Frequência de ressonância ( $f_r$ ), Largura de Banda ( $BW$ ) em -10 dB com valores experimentais (exp.) e simulados (Num.) das ARD estudadas

Antenas	$f_r$ (GHz)			BW (MHz)		
	Exp.	Num.	Erro (%)	Exp.	Num.	BW (%)
NN00	2,28	2,28	0,04	35,1	43,0	1,54
NN2Bi	2,16	2,16	0,02	53,6	36,0	2,48
NN5Bi	1,86	1,85	0,20	49,2	39,0	2,65
NN10Bi	1,76	1,75	0,20	69,9	74,1	3,97

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.28 - Impedância real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos



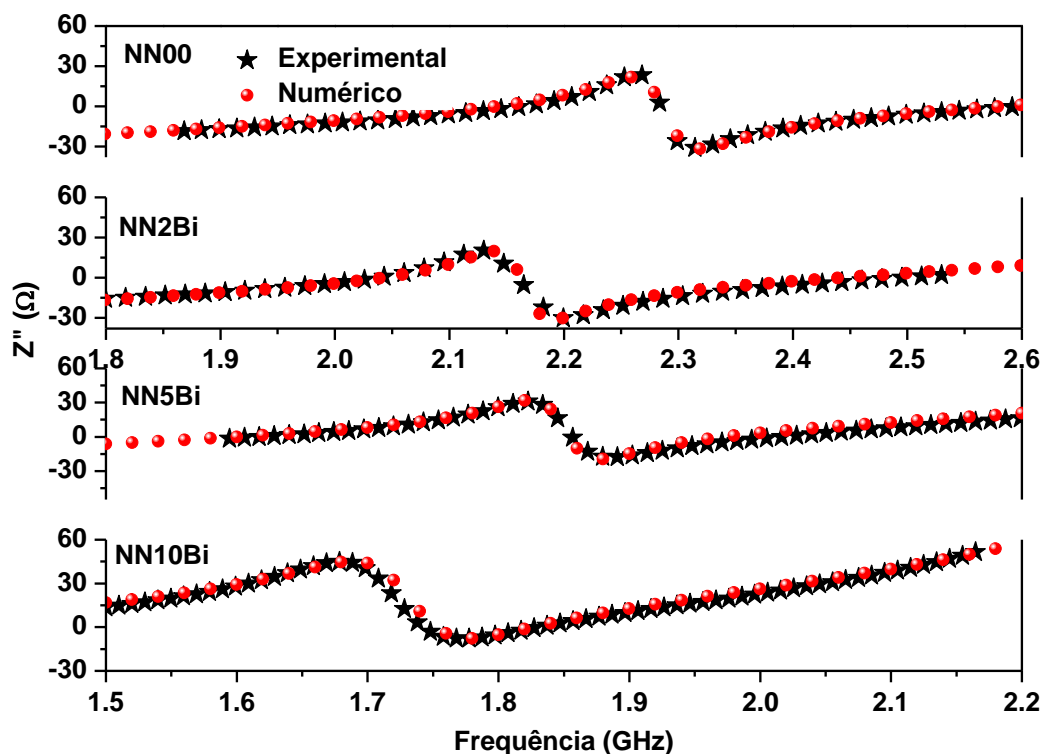
Fonte: Próprio autor.

As figuras 5.28 e 5.29 mostram as componentes das impedâncias, real e imaginária, de entrada experimental e simulada para as amostras NN. Através destas figuras, percebemos que as diferenças entre a curva experimental e simulada, são pequenas, apresentando um ótimo ajuste, possuindo apenas um pequeno deslocamento na frequência do pico de ressonância, o que possibilita uma pequena variação na intensidade da perda de retorno.

As Figuras 5.30 (NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi) exibem as cartas de Smith das amostras desenvolvidas, onde podemos observar o ajuste entre as curvas experimentais e simuladas, e ver a influência da perda na proximidade das curvas de impedância de entrada, onde podemos identificar que todas as amostras estão na região de resistência relativamente baixa, sendo que as amostras NN00 e NN2Bi são mais capacitivas e as amostras NN5Bi e NN10Bi são mais indutivas.



Figura 5.29 - Impedância imaginária experimental e simulada dos ressoadores dielétricos



Fonte: Próprio autor.

Além da impedância de entrada verificada na carta de Smith podemos analisar o coeficiente de reflexão e de onda estacionária para todas as amostras. Para o NN, primeiramente, localizamos a impedância ( $Z = 54,9 + j2,42$ ) na correspondente frequência de ressonância (2,28GHz) indicada na tabela 5.15. Em seguida, normalizamos a impedância “Z” pela impedância característica  $Z_0 = 50$  e calculamos o coeficiente de reflexão. Para o NN, o módulo do coeficiente de reflexão obtido foi de 0,05, interpretado como uma baixíssima perda por reflexão. O ângulo de reflexão encontrado foi de  $24,63^\circ$  indicando que está no sentido da carga por causa do sinal positivo. A eficiência de reflexão calculada foi de 99,72%. E o coeficiente de onda estacionária de tensão foi  $VSWR = 1,11$  que é uma importante especificação para todos os componentes de microondas. Se obtivermos um  $VSWR = 1$ , isto significa que toda a potência é transmitida pela antena e não há reflexão. Para o NN5Bi, o módulo do coeficiente de reflexão obtido foi igual a 0,04. O ângulo de reflexão encontrado foi de  $-18,52^\circ$  indicando que está no sentido do gerador por ser negativo. A eficiência de reflexão calculada foi de 99,83%. E o coeficiente de onda estacionária de tensão foi  $VSWR = 1,08$ . Os resultados obtidos para as amostras estudadas podem ser vistos na tabela 5.15. Todos os valores obtidos de VSWR são  $\leq 2$  possibilitando inúmeras aplicações (KAI, 2000).



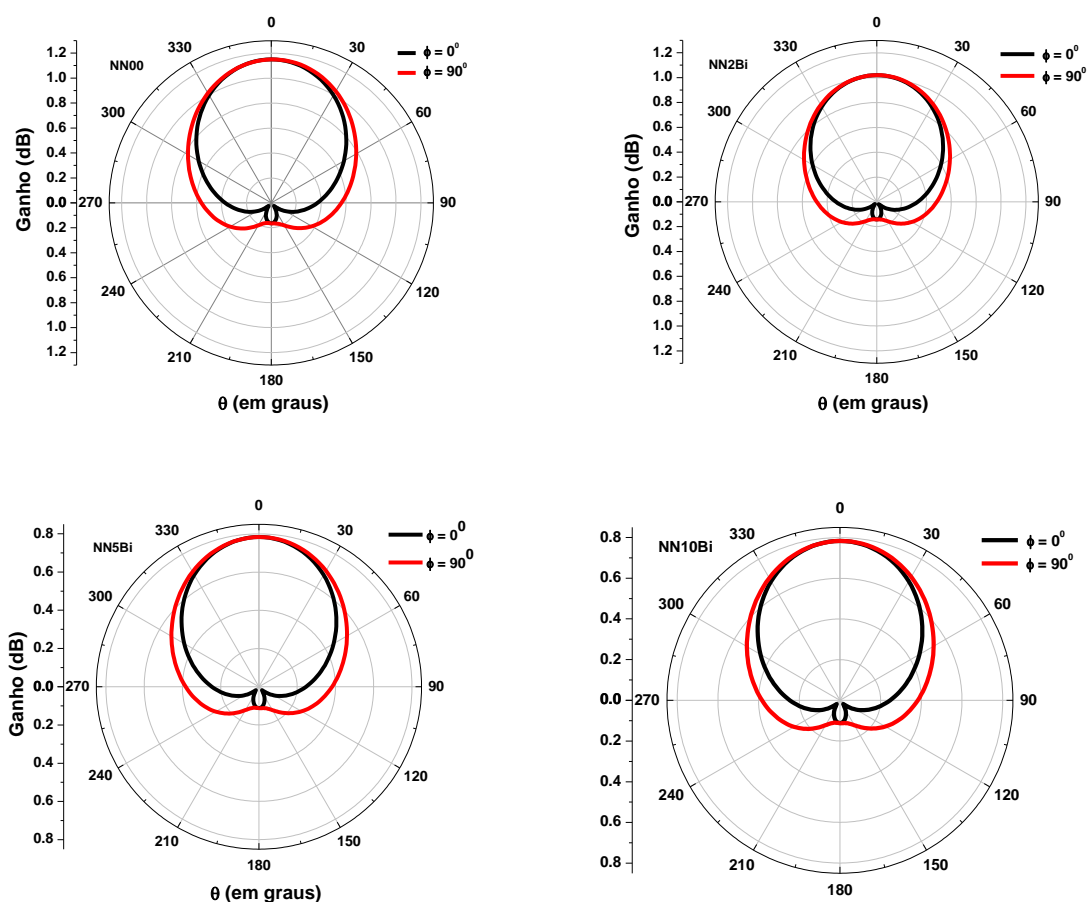
Tabela 5.16 - Ganho, diretividade, potência de entrada e radiada, eficiência de radiação das amostras (ângulo  $\theta=0^\circ$ )

Antena	Ganho (dB)	Diretividade (dB)	$P_{in}$ (dB)	$P_{rad}$ (dB)	Eficiência (%)
NN00	2,4	2,9	9,7	8,6	88,0
NN2Bi	2,2	3,0	8,9	7,6	85,0
NN5Bi	1,3	2,2	9,4	7,2	76,0
NN10Bi	1,3	2,1	9,6	7,6	79,2

Fonte: Próprio autor.

O ganho total máximo observado na figura 5.31 (NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi), foi obtido com NN00 com  $G = 2,36$  dB e a diretividade total máxima com NN2Bi sendo  $D = 3,03$  dB. A adição de  $Bi_2O_3$  não aumenta a eficiência de radiação e como em outros parâmetros aqui estudados, as amostras NN5Bi e NN10Bi, quando são comparadas, apresentam comportamento semelhante, praticamente não alterando seus valores. O valor total mínimo de ganho, diretividade e eficiência foi obtido com NN10Bi e a maior eficiência é verificada nas antenas NN00 e NN2Bi com 88 e 85%.

Figura 5.31- Ganho total da ARD monopolo (NN00, NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi)



Fonte: Próprio autor.

Os estudos mostram que os valores de baixo ganho obtidos com as amostras NN têm aplicação em dispositivos de antenas onidirecionais de baixo ganho (LGA) (WILLIAM, 2006) para aplicação em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de microondas, recepção de rádio, etc. A maioria das aplicações em microondas ocorrem na faixa de frequência compreendida entre 1GHz e 40GHz (PETOSA, 2007; WENTWORTH,2006). Uma das especificações de ganho para uma antena de baixo ganho “LGA” que são utilizadas em projetos de espaçonaves desenvolvidas pela agência espacial americana “NASA” (National Aeronautics and Space Administration), fica em torno de 6,3 dB (WILLIAM,2006).

## 6 CONCLUSÕES

A caracterização estrutural, iniciada com a análise por Difração de raios-X (DRX) e com identificação e refinamento de Rietveld dos padrões difratométricos para o pó do NN00, confirmou a obtenção da fase  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  com estrutura cristalina monoclinica e parâmetros de rede ( $a = 10,849\text{Å}$ ;  $b = 6,162\text{ Å}$  e  $c = 12,745\text{ Å}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  e  $\beta = 106,4^\circ$ ) através da síntese de estado sólido com moagem mecânica de alta energia. Na sequência da caracterização estrutural, os padrões difratométricos revelaram que, para a série de amostras sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$ , os padrões do NN adicionado com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , não apresentaram deslocamento nas posições dos picos mais intensos quando comparados com os padrões da amostra de NN00 (puro), que apresentou difratograma característico de estrutura monoclinica. Conclui-se, portanto, que a estrutura cristalina monoclinica não foi afetada pela adição do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

O estudo morfológico através de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura revelou que, na série de amostras sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$ , a amostra NN00, apresenta uma superfície porosa com distribuição de grãos uniforme e tamanhos de grãos, que em maioria, variam de 2 a 4  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Para as amostras NN2Bi, NN5Bi e NN10Bi, podemos notar que a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  promoveu uma maior aglomeração dos grãos, apresentando grãos de diferentes tamanhos e um leve aumento da porosidade principalmente para a amostra NN10Bi. Podemos concluir que as adições contribuíram para uma leve diminuição na densificação do NN na respectiva temperatura de sinterização, fato este comprovado pelos índices da picnometria realizada.

Nas medidas elétricas realizadas na faixa de 100Hz a 10MHz e em temperatura ambiente, obtivemos respostas satisfatórias ao estímulo elétrico até aproximadamente 3MHz, apesar das propriedades dielétricas das amostras mostrarem-se dependentes da frequência e da adição. De modo geral, a permissividade aumenta com o aumento da adição e diminuem como aumento da frequência e as perdas dielétricas crescem com o incremento de bismuto e baixam para maiores frequências. A amostra NN10Bi apresentou os maiores valores de constante dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) em RF, chegando a 250,9 em 10kHz de NN10Bi e a menor perda dielétrica  $1,80 \cdot 10^{-2}$  foi registrada em 1MHz para a amostra NN2Bi.

Para as medidas elétricas realizadas na faixa de 1Hz a 1MHz e com variação de temperatura de  $280^\circ\text{C}$  a  $440^\circ\text{C}$ , obtivemos resposta relativamente satisfatória com um incremento da condutividade para todas as amostras. O aumento da temperatura ocasiona o deslocamento do pico do  $M_{\text{Im}}$  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. A constante dielétrica aumenta com o aumento da adição de bismuto, até 2%, há um aumento, seguido de uma diminuição com o aumento da adição. A tangente de perdas dielétricas também cresce com o aumento da temperatura para cada amostra, mas, a partir de 2%, diminui para 5 e 10% respectivamente. Os valores de energia de ativação obtida através da condutividade e do módulo dielétrico são muito próximos, indicando que a adição pouco influenciou nos valores obtidos e apontam que nos processos de condução e relaxação de todas as amostras, houve o mesmo tipo de portadores de carga. Foram encontrados valores de TCC relativamente altos e o menor valor encontrado foi de 17 ppm/°C para a amostra NN2Bi, na frequência de 100 kHz, o que reflete uma boa estabilidade da capacitância diante de uma variação de temperatura de 30°C a 100°C.

Encontramos valores de  $\tau_f$  negativos e relativamente altos em módulo, onde o menor valor, se aproximando de zero encontrado foi de -250,04 ppm/°C para a amostra NN10Bi, o que reflete uma boa estabilidade da capacitância diante de uma variação de temperatura de 30°C a 100°C.

Na faixa de MW estudada, as adições indicaram que com o incremento do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , houve um aumento nos valores da permissividade dielétrica e suas tangentes de perda se mantiveram na ordem de  $10^{-2}$ . A frequência de ressonância varia de 2,8 a 3,7 GHz, para todas as amostras. Podemos concluir que, na faixa de RF foram obtidos maiores valores de constante dielétrica e certa estabilidade na tangente de perdas, quando comparados com os valores obtidos na faixa de MW.

Nas simulações feitas utilizando o software HFSS o qual mostrou-se bastante eficiente na simulação das ARD, ajustando com pequenos erros as características de perda de retorno e impedância de entrada. Para o projeto de ARD monopolos à base de NN, obtivemos uma perda de retorno abaixo de -10dB que é importante parâmetro para o desenvolvimento de antenas. Concluímos então que o NN, adicionado com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , é potencialmente aplicável em dispositivos de RF e MW por apresentar bons valores de permissividade, relativamente boas perdas dielétricas, baixa temperatura de sinterização, uma eficiência acima de 85%, para a antena NN00 e NN2Bi, além de ser potencialmente miniaturizável. As características na faixa de MW e RF revelam o potencial destas amostras para o uso como ARD, útil para a aplicação em dispositivos de antenas omnidirecionais de baixo ganho, em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de microondas, recepção de rádio e em projetos de espaçonaves.

## PERSPECTIVAS FUTURAS

Para o incessante aperfeiçoamento do NN e suas adições apresentadas neste trabalho, faz-se necessário a continuidade do estudo a fim de melhorar as propriedades estruturais e dielétricas e conseqüentemente expandir as inúmeras possibilidades de aplicações.

O estudo pode ser ampliado seguindo algumas sugestões:

- a) Produzir compósitos aproveitando as boas características dielétricas de outros materiais.
- b) O emprego de novas metodologias como: mudando o tempo de moagem, usar outro tempo para calcinação, moer novamente e outro tempo e temperatura de sinterização, para obtenção do material cerâmico;
- c) O aprofundamento no estudo da caracterização estrutural, para o melhor entendimento da influencia das adições nas possíveis transições de fase do NN;
- d) Estudo de microdeformação do material e dureza;
- e) Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais como Infravermelho, Raman, Raman com temperatura, DSC e TG;
- f) Simulação numérica para os resultados obtidos em RF para melhor elucidar os modelos de relaxação dielétrica envolvidos na Espectroscopia de Impedância e diminuir o erro na largura de banda e ganho entre os dados experimental e simulado;
- g) Aprofundar o estudo das propriedades dielétricas do NN com suas adições na faixa de micro-ondas e com variação de temperatura;
- h) Avaliar as características de radiação das amostras como ARD;
- i) Testar outras geometrias de ARD, como retangular, ou meio-cilindro;
- j) Procurar diminuir a porosidade do material;
- g) Trabalhar para novas publicações sobre o estudo.

## REFERÊNCIAS

- ABRAMOV, Y.A.; TSIRELSON, V.G.; ZAVODNIK, V.E.; IVANOV, S.A.; BROWN, I. D. **The chemical bond and atomic displacements in SrTiO<sub>3</sub> from X-ray diffraction analysis.** Acta Crystallographica. Section B. Structural Science. vol. 51, n<sup>o</sup>6, pp. 942-951. 1995.
- ALMEIDA, J. S. **Estudo dos efeitos da adição de chumbop e bismuto nas propriedades dielétricas da matéria cerâmica BiNbO<sub>4</sub> e suas aplicações em rádio frequência e antenas.** Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- ANDERSSON S. **Phase analysis studies on the NaNbO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NaF- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and NaNbO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O systems.** Acta Chem. Scand., 1967, 21, 1777–1782.
- ATAMANIK, Eric. **Investigations of Perovskite-Type Niobate Ceramics for H<sub>2</sub> Sensors and Dielectric Applications.** Thesis. Faculty of graduate studies. Departament of chemistry, Calgary, Alberta. 2009.
- BARRANCO, A. P. and GUERRA, J. D. S. **Ferroelectric, Dielectric relaxation phenomenon in ferroelectric perovskite-related structures.** Edited by Indrani Coondoo, INTLCH. ISBN 978-953-307-439-9. Chapter 10 - in subject Electrical and Electronic Engineering. 2010.
- BALANIS, C. A. **Teoria de Antenas - Análise e Síntese.** 3a. ed. [S.l.]: LTC, 2009.
- BALANIS, C. A. **Antenna theory: analysis and design.** 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory: Analysis and Design,** Harper and Row, 1982.
- BARIK, S. K.; MAHAPATRA, P. K.; GHOUDHARY, R. N. P. **Structural and electrical properties of Na<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics,** Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 85, 199-203, 2006.
- BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications,** Wiley-Interscience, 2nd ed., New York, 2005.
- BOROWSKI, M. **Perovskites: Structure, Properties and Uses.** Chemical Engineering Methods and Technology. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010.
- BOUKAMP, B. A. **Practical application of Kramers-Kronig transforms on impedance measurements in solid state electrochemistry,** Solid State Ionics, v. 62, p. 131-141, 1993.
- BUTEE, S.; KULKARNI, A. R.; PRAKASH, O.; AIYAR, R. P. R. C.; SUDHEENDRAN, K.; RAJU, K. C. J. **Effect of lanthanide ion substitution on RF and microwave dielectric properties of BiNbO<sub>4</sub> ceramics,** Journal of Alloys and Compounds, v. 492, p. 351-357, 2010.
- CALLISTER, JR. H. D. **Materials Science and Engineering: An introduction,** 5<sup>th</sup> Edition, Wiley, p. 415, 2001.



CHEN, J. and FENG, D., **TEM Study of Phases and Domains on  $\text{NaNbO}_3$  at Room Temperature**, Phys. Status Solidi A, 1988, vol. 109, no. 1, pp. 171–185.

CHEN, J. and FENG, D., **In Situ TEM Studies of Para–Ferroelectric Phase Transitions in  $\text{NaNbO}_3$** , Phys. Status Solidi A, 1988, vol. 109, no. 1, pp. 427–434.

CHEN, Y.-C. et al. **Microwave dielectric properties of  $0.95\text{mgTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3$  for application in dielectric resonator antenna**. Journal of Alloys and Compounds, v. 471, p. 347\_351, 2009.

CHEN, Y.-B. **New dielectric material system of  $\chi\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-(}1\text{-}\chi\text{)SrTiO}_3$  in the microwave frequency range**. Journal of Alloys and Compounds, v. 491, p. 330\_334, 2010.

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

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

COSTA, A. D. S. B. **Estudo da estabilidade térmica e estrutural de matrizes de  $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Y}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  Y= Bi, Fe e  $\text{Ca}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  e seu uso em antenas dielétricas ressoadoras (DRAs) em Micro-ondas**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.

COURTNEY, W. B. **Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators**. IEEE Transactions Microwave Theory Technology, p. 476 - 485, 1970.

DANTSIGER, A. Y.; RAZUMOVSKAYA, O. N.; REZNICHENKO, L. A.; and DUDKINA, S. I. **Vysokoeffektivnye p'ezokeramicheskie materialy. Optimizatsiya poiska (High-Performance Piezoelectric Ceramics: Optimized Approaches)**, Rostov-on-Don: Paik, 1995.

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

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

DUBE, D. C. et al. **Dielectric measurements on high-q ceramics in the microwave region**. Journal of American Ceramic Society, v. 80, n. 5, p. 1095-1100, may 1997.

DUTA, A., BHARTI, C., SINHA, T. P. Physica B, 403 (2008) 3389-3393.

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

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

FERNANDES, T. S.M. **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)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2012.

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

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

GRAÇA, M. P. F. **Preparação e Caracterização Física de Vidros com  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{NaNbO}_3$** . Tese (Doutorado em Física), Universidade de Aveiro, Portugal, Aveiro, 2006.

HA, J. Y. et al. **Microwave dielectric properties of  $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_{3-8}$  ceramics with glass**. *Journal of Electroceramics*, v. 17, p. 399\_403, June 2006.

HAERTLING, G. H.; **Ferroelectric Ceramics: History and Technology**, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82 [4], p. 797-818, 1999.

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

JAHNBERG, L. **Crystal Structures of  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$** . *Journal of solid state Chemistry*, 454-462 (1970).

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

KAI, C. **RF and Microwave Wireless Systems**, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., 2000

KAJFEZ, D; GUILLON, P. Eds. **Dielectric Resonators**. Norwood, MA: Artech House, 1986.

KAI, C. **RF and Microwave Wireless Systems**. John Wiley & Sons, Inc., 2000.

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

KAMBA, S.; WANG, H.; BERTA, M.; KADLEC, F.; PETZELT, J.; ZHOU, D.; YAU, X. **Correlation between infrared, THz and microwave dielectric properties of vanadium doped antiferroelectric  $\text{BiNbO}_4$** , *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 26, p. 2861-2865, 2006.

KIM, E. S.; CHOI, W. **Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of  $\text{BiNbO}_4$** , *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 1761-1776, 2006.

KONO, M. et al. **High q dielectric resonator material with low dielectric constant for millimeter-wave applications**. Journal of the European Ceramic Society, v. 26, p.1909 - 1912, 2006.

KUMAR, A.; SINGH, B. P.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. **Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO<sub>3</sub> using impedance spectroscopy**, Mater. Chem. Phys. 99, 150-159, 2006.

KUCHEIKO, S. *et al.* **Microwave characteristics of (Pb,Ca)(Fe,Nb,Sn)O<sub>3</sub> dielectric materials**. Jornal American Ceramic Society, v. 80, n. 11, p. 2937\_2940, Julho 1997.

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

MANTESE, J.V.; ALPAY, S. P. **Graded ferroelectrics, transcapacitors and transponents**. Springer, 2005.

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

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

LIU, P. *et al.* **Low temperature sintering and microwave dielectric properties of Ca(Li<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3-δ</sub>-CaTiO<sub>3</sub>**. Journal of the European Ceramic Society, v. 23, p. 2417\_2421, 2003.

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

MASÓ, N.; WEST, A. R. **A new family of ferroelectric materials: Me<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (Me = Na and Ag)<sup>†</sup>**, *Journal of Materials Chemistry* 20,2082-2084, 2010.

MALYSHKINA, O. V.; BARABANOVA, E. V.; GAVRILOVA, N. D.; LOTONOV, A. M. **Dielectric Response and Mechanisms of Conduction in Ferroelectric Lead Ferronyobate Ceramics**. published in *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskogo Fiziki*, 2007, Vol. 33, No. 18, pp. 70–75.

MATOS, A. L. **Caracterização espectroscópica e elétrica de compósitos de quitosana**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Mato Grosso, 2007.

MARTINEZ, A. L. **Síntese e crescimento de cristal da fase BiNbO<sub>4</sub>**. 2006. 119 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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

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

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

MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos  $Pb_{1-x}R_xZe_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R = La, Ba)**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo (USP), 2011.

MEGAW, H.D., **The Seven Phases of Sodium Niobate, Ferroelectrics**, 1974, vol. 7, nos. 1–4, pp. 87–89.

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

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

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

MUEHLL, R. V. D.; A. SADEL, A.; HAGENMULLER, P. **Structure cristalline à 295 K de la phase ferroélectrique  $Li_{0,02}Na_{0,98}NbO_3$** . *Journal of solid state chemistry* 51, 176-182 (1984).

PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. D.; KULKAMI, A. R. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system  $20CdI_2-80[xAg_2O-y(0.7V_2O_5-0.3B_2O_3)]$ , where  $1 \leq x/y \leq 3$ . **Solid State Ionics** 177, 5-6, 475-482, 2006.

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

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

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 de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2010.

REANEY, I. M.; IDDLES, D. **Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks**. *Journal of American of Ceramic Society*, v. 89, n. 7, p. 2063\_2072, 2006.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Cryst.** 2, p. 65-71, 1969.

SADIKU, M. N. O. **Elementos de Eletromagnetismo**. Terceira. Av. Jerônimo de Ornelas,670 - Porto Alegre: Bookman, 2006.

SALES, A. J. M.; **Efeitos dos aditivos de cobre e zinco nas propriedades dielétricas da matriz de  $\text{BiNbO}_4$ , para aplicações em rádio-frequência e micro-ondas.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2011.

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

SAKHNENKO, V. P., DERGUNOVA, N. V., and REZNICHENKO, L. A.; **Energeticheskaya kristalokhimiya tverdykh rastvorov soedinenii kislorodno-oktaedricheskogo tipa i modelirovanie p'ezokeramicheskikh materialov (Energetic Crystal Chemistry of Octahedral Oxide Solid Solutions and Modeling of Piezoelectric Ceramics),** Rostov-on-Don: Rostov. Gos. Univ., 1999.

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

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

TOLMER, V.; DESGARDIN, G. **Low-Temperature Sintering and Influence of the Process on the Dielectric Properties of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ,** J. Am. Ceram. Soc., v. 80, p. 1981, 1997.

TONG, J. X. *et al.* **Low temperature ring and microwave dielectric properties of  $\text{Ca}[(\text{Li}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})_0:9\text{Ti}_{0.1}]\text{O}_{3-\delta}$  ceramics with LiF addition.** Material Letters, v. 59, p. 3252\_3255, May 2005.

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

XU, Y. **Ferroelectrics materials and their applications.** Amsterdam: Elsevier Science, 1991.

WANG, D. H., GOH, W. C., NING, M., ONG, C. K. **Appl. Phys. Lett. 88, 2006, p. 212907.**

WERSING, W. **Microwave ceramics for resonators and filters.** Solid State and Materials Science, v. 1, n. 5, p. 715 - 731, October 1996.

WILLIAM A. **Imbriale, Spaceborne Antennas for Planetary Exploration, Jet Propulsion.** Laboratory California Institute of Technology, January, 2006.

WENTWORTH, S. M. **Fundamentos de Eletromagnetismo com Aplicações em Engenharia,** LTC, 2006.

YASHIMA, M.; Ali, R. **Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite  $\text{CaTiO}_3$ .** Elsevier. Solid State Ionics. V.180, p.120-126, 2009.

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

YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications**. Springer. London. 2010.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigo submetido para periódico internacional

1. **R. G. M. Oliveira**, M. C. Romeu, M. M. Costa, P. M. O Silva, J. M. S. Filho, C. C. M. Junqueira and A. S. B. Sombra. **IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDY OF  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ADDITION ON THE CERAMIC MATRIX  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ .**

**Submetido ao:** Materials Chemistry and Physics (Julho de 2012)

### Trabalhos apresentados em congressos e encontros

1. SILVA, P. M. O; SALES, A. J. M; FREITAS, D. B; **OLIVEIRA**, R. G. M; SILVA, M. A. S; SALES, J. C; SOMBRA. A. S. B. Estudo e caracterização da cerâmica BBT ( $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ). In: 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.

2. RODRIGUES JUNIOR, C. A; SILVA FILHO, J. M; FREITAS, D. B; **OLIVEIRA**, R. G. M; SALES, J. C; SOMBRA. A. S. B. Estudo das propriedades dielétricas do  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi) dopado com PbO. In: 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012

3. **OLIVEIRA**, R. G. M; ROMEU, M. C; SALES, J. C; SOMBRA, A. S. B; SILVA, P. M. O; SILVA FILHO, J. M. Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  para aplicações em componentes de radiofrequência e micro-ondas, 2011, Porto de Galinhas. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC.

4. SALES, J. C; SALES, A. J. M; FREITAS, D. B; SANCHO, E. O; **OLIVEIRA**, R. G. M; SOMBRA. A. S. B. Os créditos de carbono e a indústria cerâmica no Ceará. In: 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas. 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.