



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

**ARMANDO JOSÉ NEVES DE CASTRO**

**INVESTIGANDO A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS  
COMPOSITOS DA MATRIZ  $[\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6 (\text{BCNO})_{1-x} -$   
 $\text{CaTiO}_3(\text{CTO})_x]$  OPERANDO EM ALTAS FREQUÊNCIAS  
(BANDA C)**

**FORTALEZA**

**2020**

**ARMANDO JOSÉ NEVES DE CASTRO**

**INVESTIGANDO A ESTABILIDADE TERMICA DOS  
COMPOSITOS DA MATRIZ  $[\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6 (\text{BCNO})_{1-x} -$   
 $\text{CaTiO}_3(\text{CTO})_x]$  OPERANDO EM ALTAS FREQUÊNCIAS  
(BANDA C)**

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- C35i Castro, Armando José Neves de.  
Investigando a estabilidade térmica dos compostos da matriz  $[\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6(\text{BCNO})_{1-X} - \text{CaTiO}_3(\text{CTO})_X]$  operando em altas frequências (BANDA C) / Armando José Neves de Castro. – 2020.  
133 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2020.  
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. BCNO. 2. CTO. 3. Propriedades dielétricas. 4. Micro-ondas. 5. Radiofrequência. I. Título.  
CDD 621.38
-

ARMANDO JOSÉ NEVES DE CASTRO

**INVESTIGANDO A ESTABILIDADE TERMICA DOS  
COMPOSITOS DA MATRIZ [Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> (BCNO)<sub>1-x</sub> -  
CaTiO<sub>3</sub>(CTO)<sub>x</sub>] OPERANDO EM ALTAS FREQUÊNCIAS  
(BANDA C)**

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

Aprovada em:    /   /   .

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Kléber Zuza Nóbrega  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Giovanni Cordeiro Barroso  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva  
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

---

Prof. Dr. Humberto Dionísio de Andrade  
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

*Dedico este trabalho a Deus, o criador  
de todas as coisas a meus queridos pais,  
minha família e a todos os amigos que  
contribuíram para minha caminhada.*

## **AGRADECIMENTOS**

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

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

“Alguns homens veem as coisas como são, e dizem por quê? Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo por que não?” (George Bernard Shaw)

## RESUMO

Neste trabalho, foram fabricados compósitos baseados na matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  ( $\text{BCNO}$ ) $_{1-x}$ - $\text{CaTiO}_3$ ( $\text{CTO}$ ) $_x$  usando o método de reação no estado sólido. Ressonadores cilíndricos foram fabricados a partir de uma mistura de  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  e  $\text{CTO}$  usando 0, 5, 12, 20 e 37% em massa de  $\text{CTO}$ . Difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para caracterização estrutural e morfológica do material. O refinamento de Rietveld apresentou bons resultados, mostrando fase única. A espectroscopia de impedância complexa apresentou altos valores para a impedância real em baixa frequência, indicando efeitos de polarização, bem como a impedância imaginária retratou deslocamentos da frequência de pico, mostrando que o processo de condução é termo ativado, obedecendo a lei de Arrhenius e a energia de ligação calculada do  $\text{BCNO}$  foi de 0.34 eV e 0.38 eV, através do deslocamento do pico da impedância imaginária e da condutividade em 1Hz, mostrando que os processos de condução são os mesmos. Os diagramas complexos da impedância mostraram a contribuição do grão e do contorno de grão nos processos de condução, sendo processos não Debye. A variação da temperatura em função da frequência de ressonância foi analisada pela técnica Silva-Fernandes-Sombra (SFS) para análise da estabilidade térmica do material, na faixa de micro-ondas, e para a concentração de 37% o valor de  $\tau_f$  foi de 0,98 ppm/°C, melhorando a estabilidade térmica do material. A técnica de Hakki-Coleman mostrou valores para a permissividade variando de 15,73 até 18,74. Os ressonadores cilíndricos foram testados como antenas e parâmetros de campo distante como largura de banda, directividade, ganho, perda de retorno foram analisados apresentado valores que habilitam o compósito a trabalhar como antena ressoadora dielétrica (DRA), operando na faixa de 3 GHz a 6 GHz.

**Palavras-chave:** BCNO, CTO, propriedades dielétricas, micro-ondas, radiofrequência, estabilidade térmica, DRA



## ABSTRACT

In this work, composites based on the ceramic matrix  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  (BCNO) 1-X- $\text{CaTiO}_3$  (CTO) X were manufactured using the solid state reaction method. Cylindrical resonators were manufactured from a mixture of  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  and CTO using 0, 5, 12, 20 and 37% by weight of CTO. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used for structural and morphological characterization of the material. Rietveld's refinement was good, showing a single phase. Complex impedance spectroscopy showed high values for real impedance at low frequency, indicating polarization effects, as well as the imaginary impedance portrayed shifts in the peak frequency, showing that the conduction process is term activated, obeying Arrhenius law and the BCNO's calculated binding energy was 0.34 eV and 0.38 eV, showing that the conduction processes are the same. The complex impedance diagrams showed the contribution of the grain and the grain boundary to the conduction processes, being non-Debye processes. The temperature variation as a function of frequency was analyzed by the Silva-Fernandes-Sombra (SFS) technique to analyze the thermal stability of the material, in the microwave range, and for the concentration of 37%, it found a value of 0.98 ppm/°C Hakki-Coleman, indicating that the insertion of the CTO improved the thermal stability of the material. The Hakki-Coleman technique showed values for permittivity ranging from 15.73 to 18.74. The cylindrical resonators were tested as antennas and distant field parameters such as bandwidth, directivity, gain, loss of return were analyzed, presenting values that enable the composite to work as a dielectric resonator antenna (DRA), operating in the range of 3 GHz to 5 GHz .

Keywords: BCNO, CTO, dielectric properties, microwave, radiofrequency, thermal stability, DRA

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura do titanato de cálcio.....	27
Figura 3.1	Microscópio Eletrônico de Varredura.....	34
Figura 3.2	Capacitor de placas paralelas.....	38
Figura 3.3	Relação entre a corrente e a tensão.....	40
Figura 3.4	Capacitor apresentando condutância G e capacitância C.....	40
Figura 3.5	Circuito Resistor-Capacitor.....	41
Figura 3.6	a) Relação da admitância com a b) impedância no plano complexo, circuito em paralelo.....	42
Figura 3.7	a) Relação da admitância com a Z b) impedância no plano complexo, circuito em série.....	43
Figura 3.8	Parte real contra a parte imaginária da capacitância complexa.....	43
Figura 3.9	Permissividade Real e Imaginária.....	45
Figura 3.10	Permissividade Real contra a Permissividade Imaginária.....	45
Figura 3.11	a) Cuva de permissividade real b) Curva de permissividade imaginária c) Curva de permissividade imaginária contra permissividade real.....	46
Figura 3.12	a) Curva da permissividade real b) Curva da permissividade imaginária c) Curva da permissividade real contra a imaginária.....	47
Figura 3.13	a) Permissividade real b) Permissividade imaginária c) $\epsilon''$ x $\epsilon'$ .....	49
Figura 3.14	Esquema para medida do Hakki-Coleman.....	50
Figura 3.15	Linha de transmissão representada pelo circuito equivalente em Thevenin .....	55
Figura 3.16	Circuito equivalente de Thevenin.....	55
Figura 3.17	Circuito equivalente Thevenin.....	57
Figura 3.18	Circuito equivalente Norton.....	57
Figura 3.19	Modelo para uma DRA cilíndrica.....	59
Figura 3.20	Impedância contra frequência para várias razões a/d e permissividade 8,9 a) a/d = 0,3 b) a/d = 0,5 c) a/d = 1,67 d) a/d = 0,15.....	61
Figura 3.21	Diagrama de radiação para várias razões a/d e permissividade 8,9 a) a/d = 0,3 b) a/d = 0,5 c) a/d = 1,67 d) a/d = 0,15.....	62
Figura 4.1	Plano de trabalho para o procedimento experimental.....	63

Figura 5.1	DRX BCNO.....	72
Figura 5.2	Difração de raios-X BCNO-CTO.....	73
Figura 5.3	MEV BCNO.....	74
Figura 5.4	MEV BCNO05.....	75
Figura 5.5	MEV BCNO12.....	75
Figura 5.6	MEV BCNO20.....	76
Figura 5.7	MEV BCNO37.....	77
Figura 5.8	a) Permissividade do BCNO-CTO e b)Tangente de perda das amostras BCNO-CTO.....	80
Figura 5.9	Diagrama de impedâncias complexas em temperatura ambiente BCNO-CTO.....	81
Figura 5.10	a)Varição da permissividade dielétrica, b) Tangente de perda dielétrica, c) Permissividade imaginária em função da frequência e temperatura das amostras BCNO-CTO.....	82
Figura 5.11	Permissividade real em função da temperatura e frequência para as amostras a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	84
Figura 5.12	Permissividade imaginária para as amostra a)BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e BCNO37.....	85
Figura 5.13	Tangente de perda dielétrica para a amostra a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	85
Figura 5.14	Impedância real da amostra BCNO com variação de temperatura e frequência.....	86
Figura 5.15	Impedância real com variação de temperatura e frequência para as amostras a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	87
Figura 5.16	Impedância imaginária com variação de temperatura e frequência para amostra BCNO.....	88
Figura 5.17	Impedância imaginária das amostras adicionadas a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	89
Figura 5.18	Módulo elétrico imaginário como função da temperatura e frequência.....	90
Figura 5.19	Módulo imaginário elétrico com variação de temperatura para as amostras adicionadas com CTO a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	90
Figura 5.20	Módulo dielétrico real como função da temperatura e frequência.....	92
Figura 5.21	Módulo dielétrico imaginário como função da temperatura e frequência . das amostras adicionadas com CTO a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	92
Figura 5.22	Condutividade como função da temperatura e frequência para a amostra	93

	BCNO.....	
Figura 5.23	Condutividade como função da temperatura e frequência para as amostras adicionadas com CTO a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	94
Figura 5.24	Energia de ativação da amostra BCNO.....	96
Figura 5.25	Energia de ativação das mostras a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	96
Figura 5.26	Impedância complexa $Z' \times Z''$ da amostra BCNO em faixas de temperatura diferentes a) 30°C-140°C, b)160°C-280°C.....	98
Figura 5.27	Fits dos Diagrama de Nyquist para a amostra BCNO.....	99
Figura 5.28	Impedância complexa $Z' \times Z''$ da amostra BCNO05 em faixas de temperatura diferentes a) 30°C-140°C, b)160°C-280°C.....	100
Figura 5.29	Impedância complexa $Z' \times Z''$ da amostra BCNO12.....	101
Figura 5.30	Impedância complexa $Z' \times Z''$ da amostra BCNO20 em faixas de temperatura diferentes a) 30°C-140°C, b)160°C-360°C.....	103
Figura 5.31	Impedância complexa $Z' \times Z''$ da amostra BCNO37 em faixas de temperatura diferentes a) 30°C-140°C, b)160°C-280°C.....	104
Figura 5.32	Fit dos Diagramas de Nyquist para as amostras adicionadas com CTO a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.....	105
Figura 5.33	Gráfico de $Z' \times Z''/f$ para a amostra BCNO.....	106
Figura 5.34	Gráfico de $Z' \times Z''/f$ para as amostras BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37.....	106
Figura 5.35	Coefficiente de temperatura da frequência ressonante dos compósitos BCNO-CTO.....	108
Figura 5.36	Modelo do ressoador dielétrico para medidas de antenas ressoadoras dielétricas (DRA).....	110
Figura 5.37	Medidas experimentais do coeficiente de reflexão dos compósitos BCNO-CTO.....	111
Figura 5.38	Carta de Smith para a amostra BCNO	112
Figura 5.39	Carta de Smith Para as amostras BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37.....	113
Figura 5.40	Impedância real e imaginária simulada para os compósitos BCNO-CTO	114
Figura 5.41	Diagrama de radiação Para a amostra BCNO.....	116
Figura 5.42	Diagrama de radiação Para a amostra BCNO05.....	116

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Comparação entre frequências calculadas e medidas.....	61
Tabela 5.1	Dimensão geométrica das amostras maiores e massa.....	71
Tabela 5.2	Cilindros cerâmicos fabricados.....	71
Tabela 5.3	Refinamento das amostras BCNO-CTO.....	73
Tabela 5.4	Densidades experimentais, teórica e relativa das amostras BCNO-CTO	77
Tabela 5.5	Permissividade e tangente de perda a temperatura ambiente das amostras BCNO-CTO.....	78
Tabela 5.6	Ajustes dos parâmetros dos circuitos equivalente para BCNO-CTO	81
Tabela 5.7	Energia de ativação calculada pela condutividade DC em 1Hz e pelo máximo do pico da impedância imaginária para as amostras BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37.....	95
Tabela 5.8	Valores do TCC para os compósitos BCNO-CTO.....	97
Tabela 5.9	Ajuste dos circuitos equivalentes para a amostra BCNO.....	99
Tabela 5.10	Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do compósito BCNO05....	101
Tabela 5.11	Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do compósito BCNO12....	102
Tabela 5.12	Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do compósito BCNO20....	103
Tabela 5.13	Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do compósito BCNO37....	104
Tabela 5.14	Propriedades físicas e dielétricas dos compósitos BCNO-CTO.....	108
Tabela 5.15	Parâmetros dielétricos simulados e parâmetros de campo distante.....	115
Tabela 5.16	Frequência de pico e largura de banda experimental e simulada.....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS

DR	Dielétrico Ressonador
ppm	Parte por milhão
DRA	Antena ressoadora dielétrica
SFS	Silva – Fernandes – Sombra
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIEC	Materiais condutores misto
BSE	Elétrons retro espalhados
HMAF	Antiferromagnetismo semimetálico
DC	Corrente contínua
ICSD	Base de dados de estruturas de cristais inorgânicos
S	Parâmetro que indica um bom ajuste para o refinamento (Goodness of fit)
STEM	Microscopia de transmissão de varredura
Å	Angstrom
KeV	Quilo elétron volt
AC	Corrente alternada
SCNO	Niobato de estrôncio e cobalto
BCNO	Niobato de bário e cobalto
BW	Largura de banda
CPE	Elemento constante de fase
CTO	Titanato de cálcio
Ea	Energia de ativação
GHz	Giga Hertz
HFSS	Simulador de estruturas de altas frequências
MHz	Mega Hertz
RC	Resistor capacitor
R <sub>Exp</sub>	Resíduo esperado
RF	Radiofrequência
R <sub>WP</sub>	Erro residual ponderado
TCC	Coefficiente de variação da capacitância com a temperatura
TE	Transversal elétrico
dBi	Decibel isotrópico
K	Constante de Boltzman

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Gamma$	Coeficiente de reflexão
D	Diretividade
E	Campo elétrico
$\epsilon_0$	Permissividade no vácuo
G	Condutividade
H	Campo magnético
R	Resistor
$R_L$	Resistência de carga
$R_r$	Resistência de radiação
V	Volts
Q	Fator de qualidade
$X_A$	Reatância
Y	Admitância
$Z_A$	Impedância de entrada
$Z_g$	Impedância do gerador
$\alpha_L$	Coeficiente de expansão
$\mu$	Permeabilidade Magnética
$\sigma$	Condutividade
$\tau_\epsilon$	Coeficiente de temperatura e permissividade
$\Omega$	Velocidade angular
$\delta$	Ângulo de perda
$\tau_f$	Coeficiente de temperatura da frequência ressonante
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica no ar
$\epsilon'$	Permissividade elétrica real
$\epsilon''$	Permissividade elétrica imaginária
$\epsilon_S$	Permissividade elétrica estática
$\epsilon_\infty$	Permissividade elétrica no infinito
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
Å	Angstrom
K	Kelvin

$\lambda$	Comprimento de onda
$N$	Número de comprimento de onda
$D$	Espaçamento entre planos cristalinos
$\theta$	Ângulo de Bragg
$2\theta$	Ângulo de difração
$hkl$	Espaçamento entre os planos
$B$	Largura total a meia altura
$\beta_{ins}$	Largura instrumental
$\beta_{exp}$	Largura experimental
$U$	Parâmetros de rede
$W$	Parâmetro de rede
$V$	Parâmetro de rede
$Z'$	Impedância real
$Z''$	Impedância imaginária



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1	Motivação do Trabalho.....	22
1.2	Justificativas e Objetivo Geral.....	23
1.3	Objetivos Específicos.....	23
1.4	Estrutura da Tese.....	24
<b>2</b>	<b>ESTRUTURAS CERÂMICAS ASSOCIADAS.....</b>	<b>25</b>
2.1	Sr <sub>2</sub> CoNbO <sub>6</sub> (SCNO).....	26
2.2	CaTiO <sub>3</sub> (CTO).....	26
2.3	Ba <sub>2</sub> CoNbO <sub>6</sub> .....	27
<b>3</b>	<b>ESTUDO DA LITERATURA.....</b>	<b>30</b>
3.1	Raios – X.....	30
3.2	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.3	Picnometria.....	34
3.4	Espectroscopia de Impedância e modelos.....	37
3.5	Caracterização dielétrica na faixa de micro-ondas.....	49
3.6	Coefficiente de temperatura da frequência ressonante( $\tau_f$ ).....	53
3.7	Antenas.....	54
3.8	Antenas ressoadoras cilíndricas (DRA).....	58
3.9	Banda C.....	62
<b>4</b>	<b>MATERIDIA E MÉTODOS.....</b>	<b>63</b>
4.1	Procedimento Experimental.....	63
4.1	Confecção das amostras.....	64
4.2	Raios – X.....	66
4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
4.4	Espectroscopia de impedância em radiofrequência .....	67
4.5	Medidas na Região de micro-ondas.....	67
4.6	Picnometria.....	69
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>70</b>
5.1	Amostras Produzidas.....	70
5.2	Difração de Raios–X.....	72
5.3	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	74
5.4	Picnometria.....	77
5.5	Espectroscopia de impedância em temperatura ambiente.....	78
5.6	Espectroscopia de impedância com variação de temperatura.....	81
5.7	Coefficiente de temperatura da frequência ressonante.....	107
5.8	Hakki – Coleman.....	108
5.9	Simulação de antenas.....	109
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>117</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>120</b>
	<b>PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO E DE OUTROS</b>	<b>121</b>
	<b>DURANTE O DOUTORADO.....</b>	
	Artigos completos publicados em periódicos Internacionais.....	121

Apresentação de Trabalho.....	122
Patentes e registros.....	123
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>124</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>132</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa de novos materiais com propriedades elétricas que podem ser útil para algum campo da engenharia tem crescido nos últimos anos consideravelmente. O avanço de sistemas de comunicações móveis e de comunicações por satélites utilizando micro-ondas como portador tem gerado uma grande demanda para ressoadores dielétricos (DRA)[1], assim como no campo de desenvolvimento de materiais eletrônicos de alto desempenho, circuitos de alta frequência e baixo custo de fabricação são utilizadas várias famílias de materiais cerâmicos. O alto interesse de materiais cerâmicos no campo das telecomunicações é devido as suas propriedades na faixa de micro-ondas e ondas milimétricas. Cerâmicas apresentam permissividades dielétricas mais elevadas e baixa perda se compararmos aos materiais metálicos. Desta maneira, vários dispositivos podem ser miniaturizados usando DR com estas propriedades dielétricas [2][3][4]

Cerâmicas avançadas foram desenvolvidas e estudadas com mais detalhes nas últimas décadas. O estudo de cerâmicas inclui o estudo em aplicações magnéticas, eletrônicas e ópticas [5][6]. Com exceção do carbono, cerâmicas são não metálicas e compostos inorgânicos. Exemplo são os silicatos, mulitas e óxidos compostos tais como o titanato de bário  $BaTiO_3$  e estrôncio  $SrTiO_3$ , bem como carboneto de boro  $B_4C$  e nitretos tais como nitretos de silício  $Si_3N_4$  e nitreto de boro (BN). [5][7][8]

Materiais cerâmicos, assim como óxidos metálicos podem ser classificados de acordo com sua estrutura ou características químicas. A fórmula estrutural da perovskita é composta  $ABX_3$  ( $X = O, F$ ), onde A é um grande cátion fechado em camadas com íons oxigênio e B é um pequeno metal íon situado em coordenadas octaédricas [1]. Deste modo  $ABF_3$  são materiais que apresentam alto fator de perda dielétrica, assim nosso estudo se restringe as perovskitas da forma  $ABO_3$ , que é do tipo estudada neste trabalho. Na literatura a estrutura perovskita é uma das mais estudadas. A célula unitária do  $CaTiO_3$  pode ser representada por íons Ca(A) localizada nos cantos de um cubo com íons Ti(B) no centro do corpo e íons oxigênio no centro das faces representada pela fórmula química  $ABO_3$ . [1].

Muitos materiais perovskitas tem simetria diferente da cúbica em temperatura ambiente, mas em altas temperaturas apresentam simetria cúbica e em alguns casos tetragonal. Em temperatura baixa (baixa simetria) algumas perovskitas apresentam

transição de fase, além da estrutura  $ABO_3$  para se definir um óxido como estrutura perovskita, esta deve satisfazer a relação entre raios iônicos prevista na Equação 1.1, chamada de fator tolerância de Goldsmith ( $t$ )[9][10][11].

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

onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são os raios iônicos dos íons constituintes e  $t$  é conhecido como fator de tolerância de Goldsmith. Quando o valor de  $t$  está próximo de 1 a fase perovskita está confirmada e a simetria é cúbica, como é o caso do  $SrTiO_3$ , onde  $t = 1$  e sua simetria é cúbica, mas se o valor de  $t$  está distante de 1 a fase perovskita não está confirmada, como é o caso do  $SrZrO_3$ , que é ortorrômbico e  $t = 0.94$ [12][13][14].

A estabilidade de uma perovskita é principalmente derivada da energia eletrostática pelos arranjos dos íons cátions  $B$ , que se localizam nos cantos compartilhando octaedros. Uma interessante característica das perovskitas é que elas podem acomodar mais que um elemento nas posições  $A$  ou  $B$  e essas composições podem ser representadas por  $A(B'_x B''_y)O_3$  e denominadas como perovskitas complexas, onde  $B'$  e  $B''$  são elementos em diferentes estados de oxidação[15][16]. Os tipos de compostos de perovskitas complexas podem ser dividido em:  $A(B'_{2/3} B''_{1/3})O_3$ ,  $A(B'_{1/3} B''_{2/3})O_3$ ,  $A(B'_{1/2} B''_{1/2})O_3$ ,  $A(B'_x B''_y)O_{3-\delta}$ , cuja fase é deficiente de oxigênio,  $A_n B_{n-1} O_{3n}$ , perovskita do tipo hexagonal[1].

Muitas perovskitas apresentam interessantes propriedades tais como ferroeletricidade, magnetorresistência, supercondutividade e células de combustível [17][18][19].  $A_2CoNbO_6$  ( $A = Sr, Ba$ ) é uma estrutura classificado como dupla perovskita, que é aplicado em células de combustível óxido, possui propriedades magnéticas em baixa temperatura e apresenta propriedades dielétricas interessantes em radiofrequência [20][17][22]. Ao mesmo tempo estes materiais mostram uma gama de estrutura de cristais e sistemas de inclinação. Os parâmetros que governam e determinam a estrutura e propriedades físicas das perovskitas duplas são a carga, tamanho e configuração eletrônica dos cátions  $B'$  e  $B''$ , assim como o tamanho da razão  $A/B$ . Geralmente acredita-se que o ordenamento de estado é estabelecido primeiramente devido as diferença de cargas entre os cátions nas posições  $B$ , assim como a diferença entre os raios iônicos [23][11].

Na comunidade científica há um crescente interesse no estudo de cobalto e nióbio baseado em perovskitas para aplicações em células de combustível óxido e o uso como membranas cerâmicas para altas temperaturas[24]. Estes materiais também são

estudados devido às suas propriedades elétricas, dielétricas e magnéticas. Com respeito a estes materiais existem somente alguns trabalhos na literatura sobre as estruturas  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6/\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ . Os primeiros estudos deste composto foram realizados por Blasse, 1965[10] através da difração de raio-X convencional que reportou que este composto apresenta a simetria cúbica e espaço de grupo  $\bar{pm}3m$  [17].

Bashir e Shaheen, realizaram um trabalho com espectroscopia de impedância com a perovskita de estrôncio  $\text{A}_2\text{CoNbO}_6$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ), neste trabalho a difração de raio-X mostrou que a perovskita  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  apresentou estrutura monoclinica com grupo espacial  $\text{P}2_1/n$ , como outras perovskitas que apresentam cobalto, o material exibe altos valores de constantes elétricas em temperatura ambiente e baixa frequência. A temperatura ambiente na faixa de 1Hz até 10MHz revelaram dois tempos de relaxação que foram atribuídos ao grão e ao contorno de grão[17].

No trabalho de K. Yoshii uma transição magnética na perovskita  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  é estudado. A estrutura do cristal foi encontrada ser  $\bar{pm}3m$  com uma ocupação aleatória do  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$  com as mesmas posições cristalográficas. Transições ferromagnéticas fracas foram encontradas na temperatura de 43K – 47K que ficam menos definidas para um campo magnético de 50000 Oe[26][22].

O titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) é um composto inorgânico foi chamado perovskita pelo russo mineralogista L. A. Perovski. É preparado por combinação de  $\text{CaO}$  e  $\text{TiO}_2$  a  $1300^\circ\text{C}$  por sol gel e método de reação em estado sólido. Sua constante elétrica está dependendo da rota e do método de preparação fica no intervalo de  $90^\circ\text{C}$  a  $160^\circ\text{C}$  e sua perda dielétrica na ordem de  $10^{-4}$  na região de micro-ondas. O coeficiente de temperatura da frequência ressonante é de  $600 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  e apresenta densidade de  $3,98 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Na estrutura  $\text{CaTiO}_3$  ( $\text{ABO}_3$ ) o cálcio encontra-se na posição do átomo A exibindo carga +2 e o Titânio encontra-se na posição do átomo B exibindo carga +4[27]. possui excelentes propriedades na região de radiofrequência e micro-ondas, que pode ser aplicado como ressonador dielétrico pela sua alta constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), baixa perda dielétrica e pode ser combinado com um elemento cujo  $\tau_f$  seja negativo para conferir estabilidade térmica por causa do alto valor de  $\tau_f = +625 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , desse modo formando um compósito termoestável[30]. Na literatura o CTO é bastante explorado como material para fotocatalise, formando compósito para estabilidade térmica, antena ressonadora dielétrica (DRA), caracterização do CTO como filme fino, capacitor [1][19].

Óxido de titânio anatase é um outro óxido metálico ( $\text{TiO}_2$ ) que é amplamente

utilizado na indústria eletrônica como agente sinterizante, na indústria de tintas, cosméticos, construção civil e área médica. O óxido de titânio foi um dos primeiros óxidos a atrair a atenção para aplicações em radiofrequência e micro-ondas, isto somente sendo possível por causa da sua alta permissividade relativa ( $\epsilon' = 100$ ) e baixas perdas dielétricas ( $\text{tg } \delta \sim 3 \cdot 10^{-4}$ ) [7][33], mas o seu alto coeficiente da temperatura ressonante ( $\tau_f = 450 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) o torna inadequado para aplicações em circuitos de micro-ondas, sendo que os valores desejáveis estão na faixa de  $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \leq \tau_f \leq +10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  [1]. O óxido de titânio apresenta uma alta permissividade elétrica isotrópica, mas uma pobre estabilidade na frequência de ressonância que o impede de ser explorado comercialmente [33][32].

Portanto tendo por base a literatura apresentada na exposição acima sobre a matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  (BCNO) constituída por reação em estado sólido dos óxidos  $\text{BaCO}_3$  (Vetec, 97% de pureza),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich, 99% pureza) e  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (Vetec, 97% pureza) e adicionado com titanato de cálcio (CTO) nas proporções de 5%, 12%, 20%, 37% em massa foi escolhido como projeto diretor desta tese a preparação e estudo das propriedades dielétricas da perovskita complexa  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ , assim como sua caracterização estrutural, morfológica e dielétrica na faixa de radiofrequência e de micro-ondas e seu comportamento como antena ressoadora dielétrica (DRA), bem como avaliar os efeitos das adições do CTO na matriz cerâmica BCNO, principalmente quanto a melhoria das propriedades dielétricas quando aplicadas como DRA.

## 1.1 Motivação

A indústria das telecomunicações cresceu muito nos últimos e a competitividade em termos de materiais e tecnologia é imensa. Novos métodos e serviços de telecomunicações sem fio tem sido adotado em todo o mundo, assim como novos serviços de comunicações tem se espalhado por todo o mundo. O crescimento da indústria das comunicações se dá em grande parte pelo avanço na tecnologia na fabricação de circuitos digitais que operam na faixa de radiofrequência e micro-ondas, bem como pela integração de circuitos em grande escala e tecnologias de miniaturização que tornam os equipamentos ainda menores, mais baratos e mais confiáveis. A exigência de maior largura de banda para a telefonia celular com aumento na velocidade de transmissão de pacotes de dados para vídeos, fotos e televisão digital operando na faixa de micro-ondas buscam cada vez mais novas tecnologias na área de materiais para

a fabricação de dispositivos que operam nesta faixa de micro-ondas e radiofrequência e que atendam as exigências de projetos com propriedades magnéticas. Para isso projetar a antena ou circuito torna os custos bem menores, portanto a pesquisa na área de materiais se faz de grande importância, principalmente na região de micro-ondas[34].

## 1.2 Justificativas e Objetivo Geral

O objetivo principal desta Tese é estudar as propriedades elétricas e dielétricas da matriz cerâmica  $Ba_2CoNbO_6$  (BCNO) adicionado com  $CaTiO_3$  (CTO) nas proporções de 5%, 12%, 20%, 37% em massa, pensadas para se obter a estabilidade térmica do material e buscar avaliar seu potencial para aplicações como dispositivos que operam na faixa de radiofrequência e micro-ondas, tais como capacitores ou antenas ressoadoras dielétricas (DRA).

O intuito de se elaborar um compósito com desempenho especialmente na faixa de micro-ondas foi realizado para se ter um compósito termoestável, ou seja, o coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) na faixa de  $-10\text{ppm}/^\circ\text{C}$  a  $+10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ [1]. Uma vasta literatura destaca as vantagens e características de dispositivos que apresentam estas características, neste caso as aplicações são inúmeras como aplicações em área militar ou espacial, telecomunicações, células de combustível, supercondutividade etc.

## 1.3 Objetivos específicos:

- a) Produzir compósitos cerâmicos a partir de reação em estado sólido tomando a matriz cerâmica  $Ba_2CoNbO_6$  (BCNO) adicionado com CTO .
- b) Identificar a estrutura do material compósito e as fase que se apresentam através do DRX com o refinamento Rietveld para identificação da estrutura
- c) Analisar o MEV do material
- d) Fazer um estudo completo das amostras na região de radiofrequência e de micro-ondas e estudar características importantes do material como permissividade, tangente de perda, condutividade, Hakki-Coleman para determinação da constante elétrica dos compósitos, métodos Silva-Fernandes – Sombra (SFS), Espectroscopia de impedância e simulações de antenas através do HFSS.
- e) Estudar a estabilidade térmica do material ( $\tau_f$ ).

- f) Testar os compósitos como DRA.
- g) Apresentar os resultados e perspectivas futuras.

#### **1.4 Estrutura da Tese**

Este trabalho está organizado em 10 capítulos. O primeiro capítulo faz uma apresentação do trabalho, motivação e objetivos. O segundo capítulo faz um estudo analítico da literatura sobre materiais e compósitos cerâmicos. O terceiro capítulo traz uma revisão sobre o estudo da perovskita  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  (BCNO) e o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) e sua abordagem na literatura.

No quarto capítulo discute-se a metodologia empregada para a obtenção dos dados da pesquisa. No quinto capítulo são discutidos os resultados para os compósitos  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ - $\text{CaTiO}_3$  nas proporções de 5%, 12%, 20%, 37% em massa produzidos. No sexto capítulo apresentamos as conclusões e no sétimo capítulo temos as perspectivas futuras a respeito do trabalho. Encerramos este trabalho apresentando os trabalhos produzidos decorrentes desta TESE e trabalhos produzidos durante o curso, bem como as referências e anexos.



## 2. ESTRUTURAS CERÂMICAS ASSOCIADAS

Compósitos são uma mistura de dois ou mais materiais provenientes das categorias de matérias tais como metais, polímeros e cerâmicas. O principal objetivo de um compósito é a junção de propriedades que são exibidas pelos materiais que compõem esta mistura. Um grande número de tipos de compósitos são representados por diferentes combinações de metais, cerâmicas e polímeros[35][5].

Mistura de materiais tem sido muito estudado desde a segunda metade do século vinte. Um compósito é considerado um material que apresenta muitas fases e exibe uma significativa proporção de propriedades das fases constituintes tais que uma melhor combinação de propriedades sempre se deseja alcançar quando se quer uma propriedade específica. De acordo com este princípio de ação as melhores combinações de propriedades são formadas pela junção de dois ou mais materiais distintos.

As melhores propriedades dielétricas dos materiais são trabalhadas quando fazemos a junção das estruturas químicas como por exemplo permissividade, perda dielétrica, termoestabilidade [36]. Compósitos tipos cerâmicos inclui uma união de ligações iônicas e covalentes para formar um material de alto grau de dureza, ponto de fusão, alta expansão térmica e resistência à corrosão.

Compósitos cerâmicos avançados podem ser aplicados em muitas áreas tais como: automotiva, energia renovável, eletrônica, aeroespacial [37]. A aplicação destes compósitos nestas áreas se faz muito importante, pois é importante pelo desenvolvimento tecnológico que acontece atualmente. Nos tópicos seguintes apresentamos duas estruturas que são importantes pela suas aplicações e importância histórica o BCNO e CTO.

O BCNO é da família das perovskitas que se enquadra na fórmula  $A_2B'B''O_6$ ,  $AB''_{0.5}B''_{0.5}O_3$ , sendo um perovskita complexa que tem atraído grande interesse da comunidade científica devido a descoberta do  $Sr_2FeMoO_6$ , onde  $A$  é um elemento alcalino terroso Sr, Co e Ba etc.  $B'$  é um elemento com valência +2 ou +3 e  $B''$  é um íon metal com valência +5 ou +6, tais como Níóbio (Nb), Tântalo (Ta), Molibdênio (Mo) e tungstênio (W)[1][38].

Na literatura o BCNO apresenta aplicações em materiais condutores mistos (MIEC's), ou seja exibem condutividade eletrônica e iônica, isto proporciona numerosas aplicações tecnológicas como eletrólise da água, eletrocatalítica, membrana de gás semipermeável eletrólitos e eletrodos para células de combustível sólido (SOFC)[39].

Em aplicações práticas este materiais requerem ter alta condutividade eletrônica e iônica e grande estabilidade sob duras condições. O BCNO está entre os mais promissores

grupos de condutores mistos devido a sua alta condutividade iônica e eletrônica em elevadas temperaturas e em várias atmosferas. Um outro típico exemplo de perovskita que se enquadra nestas propriedades é o  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3.5}$ , cuja condutividade total está entre 200 – 500  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [39]. Para Wang o BCNO é preparado via reação em estado sólido e mostra uma estrutura tetragonal e espaço de grupo I4/m. Suas propriedades foram estudadas em baixa temperatura ( $-183^\circ\text{C} - 57^\circ\text{C}$ ) para observação de transição de fase na faixa de frequência de 20Hz até 10MHz[22][26].

No trabalho de Castro[19] foram fabricados compósitos baseados na matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  adicionado com titânio (CTO), nas proporções de 0%, 5%, 12%, 20%, 37% em massa. O BCNO foi sintetizado por reação em estado sólido e a difração de raios-X foi utilizada para caracterização estrutural desta síntese e a geometria espacial encontrada foi cúbica e o espaço de grupo pm3m.

As propriedades dielétricas foram medidas na faixa de micro-ondas pela técnica de Hakki-Coleman e a permissividade elétrica encontrada para os compósitos foram de 15.73 – 18.74 e a perda dielétricas para os compósitos estável em  $10^{-2}$ . A estabilidade térmica na faixa de micro-ondas foi medida pelo método SFS e o coeficiente da temperatura da frequência ressonante variou de  $-330.43 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  até  $0.98 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . O CTO melhorou a estabilidade térmica do BCNO e atuou como agente sinterizante melhorando as propriedades dielétricas do BCNO.

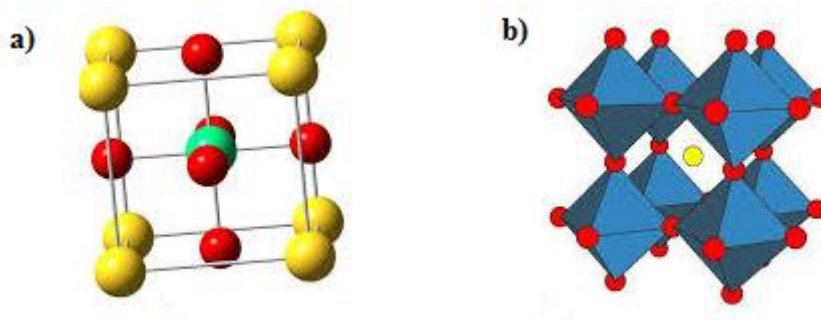
## 2.1 $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ (SCNO)

O niobato de estrôncio ( $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ ) (SCNO) é uma perovskita duplo, cujo elemento que fica no lugar do estrôncio é o bário (*Ba*), elemento de estudo desta tese. O SCNO é formado pelo carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ), pelo óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e pelo óxido de cobalto ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) sua síntese se dá de  $1200^\circ\text{C}$  a  $1300^\circ\text{C}$ . Trabalhos mostram que sua simetria é cúbica com espaço de grupo pm3m, mas também pode apresentar simetria tetragonal com espaço de grupo I4/m [40][26].

## 2.2 CaTiO<sub>3</sub> (CTO)

O titanato de cálcio é o primeiro elemento da família das perovskitas a ser estudado, pois é o elemento que foi descoberto pelo pesquisador Lev Alekseevich Perovski e por causa dele Gustave Rose o denominou as estruturas semelhantes de Perovskitas, que apresentam a seguinte forma ABX<sub>3</sub>. Na posição *A* o cálcio exibe carga +2 e na posição *B* o titânio exibe carga +4. A figura 2.1 **a** e **b** a seguir mostra a estrutura do titanato de cálcio em dois modelos diferentes[41].

Figura 2.1: Estrutura do titanato de cálcio



Fonte: Próprio autor

A simetria do CTO pode ser cúbica, trigonal ou ortorrômbica, pois depende da temperatura de síntese que o material foi submetido. Apresenta características importantes como permissividade elétrica entre 90 a 160, dependendo da rota e do método escolhido para a obtenção da estrutura. As perdas dielétricas são muito baixas cerca de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  na região de micro-ondas.

O CTO não é um material termoestável, seu coeficiente de temperatura da frequência ressonante é em torno de 600 ppm/°C, por isso pode ser misturado a um elemento que apresenta coeficiente de temperatura com frequência ressonante negativo criando um material termoestável.

Na literatura o CTO é bastante explorado como material para fotocatalise, formando composto para estabilidade térmica, antena ressoadora dielétrica (DRA), caracterização do CTO como filme fino, capacitor [31][30].

### 2.3 Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub>

A perovskita dupla Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> é uma das estruturas mais amplamente estudadas em geologia, ciências dos materiais, física do estado sólido e química. Sendo uma perovskita complexa cuja fórmula geral é AMM'O<sub>6</sub>, onde *A* é um cátion grande com baixo estado de oxidação, *M* e *M'* são pequenos cátions, sendo metais de transição ou lantanídeos, apresenta simetria cúbica com grupo espacial pm3m[42]. O octaedro MO<sub>6</sub> compartilhado nos vértices forma uma rede tridimensional similar a estrutura ReO<sub>3</sub>.

O cátion *A* reside em doze octaédricos cúbicos. Nessas perovskitas dois ou mais cátions de diferentes valências estão localizadas em posições cristalográficas que frequentemente resultam em perovskitas duplas, que apresentam propriedades físicas interessantes como supercondutividade, dieletricidade e magnetoresistividade. O estado ordenado é estabelecido principalmente pela diferença dos dois cátions *M* e *M'*, bem como diferenças entre os raios iônicos. Os parâmetros que governam as propriedades estruturais e físicas desta perovskita são a carga, o tamanho e configurações eletrônica dos cátions MM', bem como a relação *A/M*.

Alguns trabalhos na literatura reportam a interação magnética e o transporte eletrônico, que foram descoberta pelo trabalho realizado na estrutura Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>, o ferromagnetismo decorrem do mecanismo de dupla troca, os cátions 3d, 4d e 5d podem resultar no chamado antiferromagnetismo semimetálico (HMAF), onde a condução polarizada ocorre em magnetização zero, portanto há relatos de trabalho retratando o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo[43].

A estrutura do cristal Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> tem sido amplamente estudada, tanto em baixas temperaturas, temperatura ambiente e altas temperaturas, a ocupação aleatória dos íons Co<sup>3+</sup> e Nb<sup>5+</sup> na mesma posição cristalográfica. A temperatura em relação a susceptibilidade DC exibiram fraca transição ferromagnética em torno de 43K até 47K. A transição se torna menos acentuada quando o campo aplicado é de 5.10<sup>4</sup> Oe [22]. Em trabalhos recentes Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> foi sintetizado por estado reação em sólido e a difração de raio-X foi realizada e pelo refinamento de Rietveld foi confirmado fase única, sendo as propriedades elétricas e dielétricas medidas em altas temperaturas.

A técnica de Hakki-Coleman foi utilizada para medir a permissividade elétrica do material e compostos formados. A técnica SFS foi aplicada para analisar a estabilidade térmica do material, indicando a possibilidade de ser aplicado em circuitos

de radiofrequência/micro-ondas e dispositivos eletrônicos. Testes de antenas foram realizados com a estrutura  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  e os parâmetros de campo distante apresentaram bons resultados[44].

### 3 ESTUDO DA LITERATURA

#### 3.1 Raios – X

A radiação de raio-X é uma ferramenta experimental poderosa, pois é o resultado da radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Pode ser usada para se determinar a estrutura de um novo material ou a estrutura conhecida de um material comum, podendo ainda ser usada como fonte de identificação química [45].

A radiação é o resultado do espalhamento da luz por um conjunto regular de centros de difusão cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. A grade de difração faz com que a luz seja espalhada com uma intensidade forte em algumas direções específicas. A direção exata do espalhamento observado é uma função do espaçamento exato entre as ranhuras da grade de difração em relação ao comprimento de luz incidente [46].

A estrutura cristalina se apresenta como redes de difração em uma escala sub-nanométrica, a parte do espectro eletromagnético com um comprimento de onda nesse intervalo é a radiação X. Como resultado, a difração de raio-X é capaz de caracterizar a estrutura cristalina. Os átomos são os centros de espalhamento. O mecanismo específico de espalhamento é a interação de um fóton de radiação eletromagnética com um elétron orbital no átomo. Um cristal atua como uma grade de difração tridimensional [47].

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

$$nd = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

Onde  $d$  é o espaçamento entre planos cristalinos adjacentes e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento, normalmente é conhecido como ângulo de Bragg e o  $2\theta$  é conhecido como ângulo de difração. O espaçamento interplanar é uma função dos índices de Miller (hkl) para o plano. Para um sistema cúbico a relação é mais simples e o espaçamento entre os planos hkl é visto na Equação 3.2

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

A lei de Bragg é uma condição necessária, porém insuficiente, para a difração. Ela define a condição de difração para células unitárias primitivas, ou seja, aquelas redes de Bravais com sítios apenas nos vértices das células unitárias, como a cúbica e a tetragonal simples. Estruturas cristalinas com células não primitivas possuem átomos em locais adicionais da rede, localizados ao longo de uma aresta, dentro de uma face ou no interior de uma célula unitária. Os centros de difração extra podem ocasionar difração fora de fase em certos ângulos de Bragg, por isso regras de reflexão para estruturas de metais comum são estabelecidas. O uso da lei da Bragg em conjunto das regras de reflexão permite uma medição precisa dos espaçamentos interplanares na estrutura cristalina. Materiais monocristalinos ou policristalinos ou em pó podem ser analisados dessa maneira [48][49].

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

O tratamento dos dados consistiu em identificar possíveis fases cerâmicas que melhor adequassem às medidas obtidas. A identificação foi realizada através do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Identificada a fase pura trabalhou-se no sentido de explicar a estrutura das amostras adicionadas.

A fase de refinamento consiste em comparar a medida obtida experimentalmente com um padrão gerado através de uma simulação numérica fornecida pelo laboratório onde se realizou a medida da difração de raio-X. O refinamento nos orienta sobre qual fase é a mais adequada para a medida experimental. O programa utilizado para o refinamento foi DBWSTools 2.4, cuja simulação numérica é baseada no método de Rietveld. Os parâmetros refinado para a amostra pura foram U, V e W, que da a largura total a meia altura máxima, parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros térmicos (isotrópicos e anisotrópicos)[50][30].

Com respeito ao método de Rietveld, os requisitos básicos para o refinamento são: medidas precisas de intensidade dadas no intervalo  $2\theta$  e um modelo próximo a

estrutura real do cristal obtido pela Equação 3.3[47].

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

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

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

Onde  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura medida  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura devido ao instrumento (largura instrumental). Os picos de difração são aproximados a uma distribuição gaussiana. O parâmetro  $\beta_{\text{inst}}$  foi obtido utilizando a Equação 3.5[53]:

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

Onde  $U$ ,  $V$  e  $W$  podem ser obtidos a partir do refinamento de Rietveld de uma amostra padrão LaB<sub>6</sub> (SRM660 – National Institute of Standard Technology) O erro residual ( $R_{wp}$ ), que é um fator de confiança do refinamento é determinada pela Equação 3.6.

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

Onde  $Y_i^{Obs}$  e  $Y_i^{Calc}$  são as intensidade observadas e calculadas para cada ponto e

$w_i = \frac{1}{Y_i^{Obs}}$  é peso médio (ponderação) para cada ponto.  $R_{wp}$  é o peso residual . O fator  $R$  esperado ( $R_{Exp}$ ) determina se o modelo é ideal para um dado padrão de difração observado, ou seja, para um bom refinamento o fator  $R_{Exp}$  deve sempre se aproximar do  $R_{wp}$  como mostra a Equação 3.7 [54][55].

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

Outro conceito importante para o refinamento é o  $\chi^2$  conhecido como “Goodness of fit” conhecido como parâmetro G ou S<sub>GOF</sub>. Pela Equação 3.8 temos:

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



Um bom refinamento pelo método de Rietveld depende de condições relacionadas ao método e de condições não relacionadas ao método como preparação da amostra, contaminações com outros agentes, que podem afetar diretamente o refinamento. Esta análise como mostra algumas equações pretende-se dar uma visão geral no entendimento do que é a difração de raio-X e o refinamento Rietveld, que em conjunto podem caracterizar estruturalmente um material fornecendo todos os parâmetros necessários para classificarmos qual tipo de estrutura tem-se em mãos para se trabalhar[56].

### 3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Em microscopia eletrônica de varredura os elétrons são acelerados com uma quantidade de energia de 5–50KeV e direcionados para pequenos pontos de 50Å - 500Å de diâmetro na superfície da amostra. O feixe de elétrons primários incide sobre a amostra produzindo elétrons secundários que são canalizados em um detector. A profundidade de penetração do feixe de elétron é tipicamente até 1µm. A profundidade de escape de vários elétrons e radiações depende de sua energia. Elétrons retro espalhados (BSE) são capazes de escapar de uma região mais espessa da amostra desde que evitem colisões após o evento inicial de espalhamento [57].

A profundidade de escape para os elétrons ionizados secundários ou radiação emitida (raio-X, luz visível etc.) é mais superficial por que esses apresentam muito menos energia do que o feixe incidente. Os elétrons incidentes que penetram mais profundamente na amostra perdem energia por vibrações reticular ou danos à radiação e não conseguem escapar da amostra. No MEV os elétrons incidentes são incapazes de escapar da amostra completamente ao contrário da microscopia de transmissão (TEM) e microscopia de transmissão de varredura (STEM). Os limites inferiores de resolução com o MEV é de aproximadamente 100 Å.

No bombardeamento de uma amostra com elétrons no MEV, partículas e radiações com amplas faixas de energia surgem de um grande número de processos que podem ser detectados. Estes incluem surgimento de elétrons secundários, absorção e processos de remissão; elétrons retro espalhados, sem apreciável perda de energia, elasticamente espalhados ou difratados [57].

A principal aplicação do MEV é para pesquisas de ampliação de materiais e fornecimento de informações sobre determinadas áreas, formas e composições vistos

em superfícies sólidas. Os resultados complementam os obtidos a partir de microscopia óptica, fornecendo informações sobre partículas de tamanhos nanométricas, mas também podem se estender até centenas de micros. As imagens podem ser gravadas utilizando elétrons secundários e elétrons retro-espalhados com condições instrumentais otimizadas para um bom contraste topográfico

Figura 3.1 Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Central Analítica

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

### 3.3 Picnometria

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

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

A densidade absoluta é uma propriedade específica e medida pelo método de Arquimedes, onde colocamos um objeto dentro de um recipiente e medimos a massa do recipiente com o objeto e água, levando-se em conta que sabemos a massa do objeto e do recipiente, isto é, cada substância pura tem uma densidade própria, que a identifica e

a diferencia das outras substâncias. A densidade relativa de um material é a relação entre a sua densidade absoluta e a densidade absoluta de uma substância estabelecida como padrão. O padrão estabelecido é a densidade absoluta da água que é igual a  $1\text{gcm}^{-3}$  a  $4^\circ\text{C}$ . A densidade de um sólido é função da sua temperatura, e principalmente da sua estrutura cristalina, haja vista, que os diferentes polimorfos de um composto exibem diferentes densidades.

O princípio de Arquimedes afirma que “um fluido em equilíbrio age sobre um corpo nele imerso com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de um fluido deslocado, cuja a intensidade é igual ao peso do volume de fluido deslocado” [58]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Onde  $V_C$  e  $d_C$  são, respectivamente, o volume e a densidade do corpo. O volume do líquido deslocado é igual ao volume do corpo sólido  $V_C = V_L = V$ . Assim nas Equações

3.13 e 3.14 substituindo  $V_L$  e  $V_C$  por  $V$  e combinando teremos a Equação 3.15:

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

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

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

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

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

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

Sendo:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

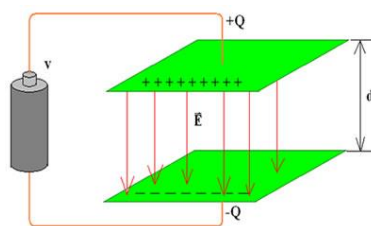
As análises das densidades das cerâmicas obtidas neste trabalho foram realizadas pela técnica da picnometria, em cilindros cerâmicos com altura e raio de 8 mm aproximadamente. O picnômetro utilizado apresenta volume de 75 mL, com água destilada em temperatura ambiente em conjunto com uma balança analítica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

### 3.4 Espectroscopia de Impedância e modelos

A técnica de espectroscopia de impedância foi desenvolvida para o estudo dos processos elétricos e se constitui em um método de caracterização elétrica aplicada em materiais, circuitos dispositivos eletrônicos, processos eletroquímicos entre outros [59]. É uma medida não destrutiva e é bastante adequado para o estudo de materiais e dispositivos. As medidas se estendem de 0.1MHz até 10MHz, sendo bastante simples de serem feitas neste intervalo. Ela pode ser automatizada controlando a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização e a precisão de medida. [7,60]. As funções dielétricas no domínio do tempo  $f(t)$  e no domínio da frequência  $f(\omega)$  representam a forma mais básica de informação sobre as propriedades dielétricas e formam uma base da interpretação de dados em análise experimental. Os dados dielétricos possuem uma característica muito particular comparada com outros dados físicos relacionados a situações de estados estacionários, pois envolvem variáveis de tempo ou frequência que, além disso, envolve variáveis tais como temperatura, pressão,

composição etc, que se aplica em todas as medidas de materiais [61].

Figura 3.2: Capacitor de placas paralelas



Fonte: Moulson e Herbert, 2003

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

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

A carga total é dada por 3.27:

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

e

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

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

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

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

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

Desta maneira a medida da capacitância é facilmente realizada em termos das medidas das quantidades físicas de carga e de voltagem leva-nos diretamente para

determinação da permissividade dielétrica. Se a voltagem aplicada é uma voltagem estável, a capacitância assim obtida é uma capacitância estável. Se a voltagem aplicada é um sinal alternado na frequência  $\omega$ , então a capacitância medida é uma quantidade complexa cuja parte real e imaginária corresponde diretamente as componentes real e imaginária da permissividade complexa como observado na Equação 3.31[62].

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

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

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

O significado prático de  $tg \delta$  é que representa a relação da energia dissipada por ciclo no dielétrico pela energia armazenada no pico da polarização. Ele fornece uma indicação direta da sensibilidade necessária do sistema de medição para avaliação de qualquer material. Em materiais de baixa perda, onde a dispersão da parte real da permissividade é desprezível é evidente que a frequência dependente da  $tg \delta$  é a mesma que a de  $\varepsilon''(\omega)$ , embora em valores absolutos sejam diferentes [7].

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

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

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

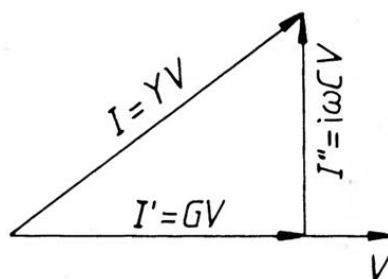
$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_o} = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_o} \quad (3.34)$$

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

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

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

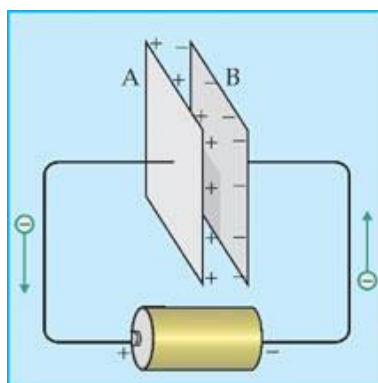
Figura 3.3: Relação entre a corrente e a tensão



Fonte: Moulson e Herbert, 2003

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

Figura 3.4: Capacitor apresentando condutância  $G$  e capacitância  $C$ .



Fonte: Moulson e Herbert, 2003

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

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

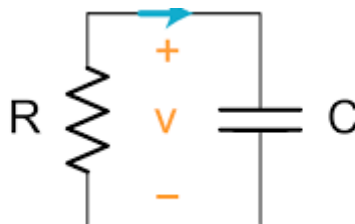


Onde a condutância e a capacitância são assumidas ser ideal ou frequência independente ou puramente real. Não existe perda dielétrica associada, assim alguma perda que pode estar presente em um capacitor pode ser representada pela condutância  $G$ . Portanto um capacitor ideal tem a admitância do vetor de pointing em certos ângulos, a corrente está em completa quadratura com a direção do campo e a tensão de condução. Para capacitores não ideal a corrente de perda é muito menor que a corrente de deslocamento  $G_o \ll \omega C_o$  e observa-se que  $\delta = \pi/2 - \phi$ . Isto é importante, pois a partir do seu recíproco conhece-se a impedância dada pela Equação 3.37.

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

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

Figura 3.5: Circuito Resistor-Capacitor



Fonte: Moulson e Herbert, 2003

assim pode-se escrever a Equação 3.38;

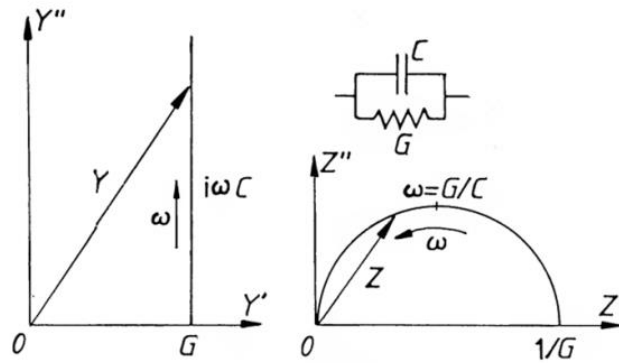
$$V(\omega) = \left\{ R_0 + \frac{1}{i\omega C_0} \right\} I(\omega) \equiv Z(\omega) I(\omega) \quad (3.38)$$

A admitância é um caminho natural para descrever fenômenos físicos em que dois mecanismos existem em paralelo e a mesma voltagem ou campo conduz dois componentes de correntes através do sistema, enquanto a representação da impedância é adequada para duas diferentes regiões fisicamente diferentes que estão em série com outra. Assim a mesma corrente de referência causa duas quedas de tensão em regiões separadas.

Um exemplo típico da situação anterior é a presença de um mecanismo de condução finita DC em paralelo com a polarização dielétrica que inevitavelmente está presente em todos os materiais. O segundo exemplo seria a combinação em série que é encontrada em todos os sistemas onde uma região de barreira está presente em um “bulk” ou em um material semiconductor.

A barreira está vazia de portadores de carga e aparece como um capacitor, enquanto o “bulk” funciona como uma resistência em série [7]. Assim  $Z(\omega)$  é o inverso de  $Y(\omega)$ . Deste modo a Equação 3.39 é representada no diagrama complexo Y parte a, enquanto a sua inversão é portanto um semicírculo de diâmetro  $1/G_0$  no plano complexo Z, veja a Figura 3.6. Similarmente os circuitos em série da Equação 3.40

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



Fonte: Moulson e Herbert, 2003

As expressões analíticas são dadas por

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

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

Que corresponde a uma linha direta no plano complexo Z e sua inversão no semicírculo no plano Y, veja Figura 3.6. Definimos uma capacitância complexa pela Equação 3.41;

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

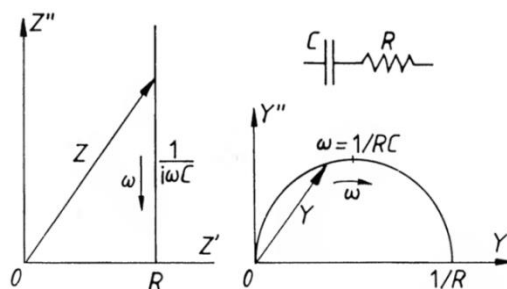
Tal que a corrente é dada por 3.42.

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

Que fica de acordo com a Equação 3.43.

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

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



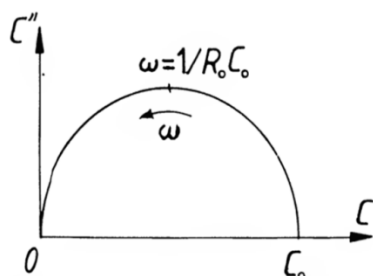
Fonte: Herbert e Moulson, 2003

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

$$C^* = C_0 \frac{1}{1 + i\omega\tau} = C_0 \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\tau = R_0C_0) \quad (3.44)$$

O significado deste resultado torna-se claro no contexto dos modelos físicos. É bem conhecida que a expressão representa no plano complexo um contorno semicircular como mostrado na Figura 3.7 que dá a parte real contra a parte imaginária da capacitância complexa. A literatura apresenta vários modelos e equações empíricas para se estudar a relaxação dielétrica do material. O modelo de Debye [60,63–65], Cole–Cole [66], Cole–Davidson [67] e Havriliak-Negami [68] propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais

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



Fonte: Herbert e Moulson, 2003

O primeiro modelo de relaxação foi proposto por [64] que assumiu que as moléculas dipolares possuíam a forma esférica e se encontravam num solvente não

polar. As esferas são sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. A permissividade dielétrica  $\mathcal{E}^*$  obtida pelo modelo de Debye apresenta a forma da Equação 3.45

$$\mathcal{E}^* = \mathcal{E}' - j\mathcal{E}'' = \mathcal{E}_\infty + \frac{\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3.45)$$

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

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

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

Os gráficos são apresentados na Figura 3.8 e a frequência de relaxação é  $\omega_r = 1/\tau$ . O processo de polarização ocorre pelo mesmo processo de difusão ativado pela temperatura. O tempo de relaxação depende da temperatura através de um fator exponencial dado na Equação 3.48[7].

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

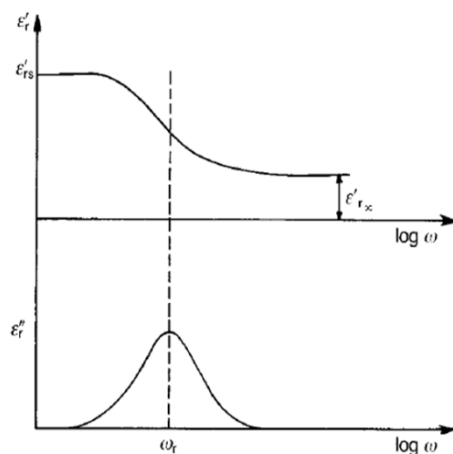
A permissividade real decresce do valor estático até o valor de alta frequência e a curva da permissividade imaginária apresenta um pico de formato simétrico em relação ao seu máximo da qual chamamos de pico de relaxação dielétrica e a sua posição é determinada por  $\omega\tau = 1$ . Eliminando-se 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

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

Que corresponde a uma equação de um círculo com raio  $R = \frac{\mathcal{E}_S - \mathcal{E}_\infty}{2}$  e centro

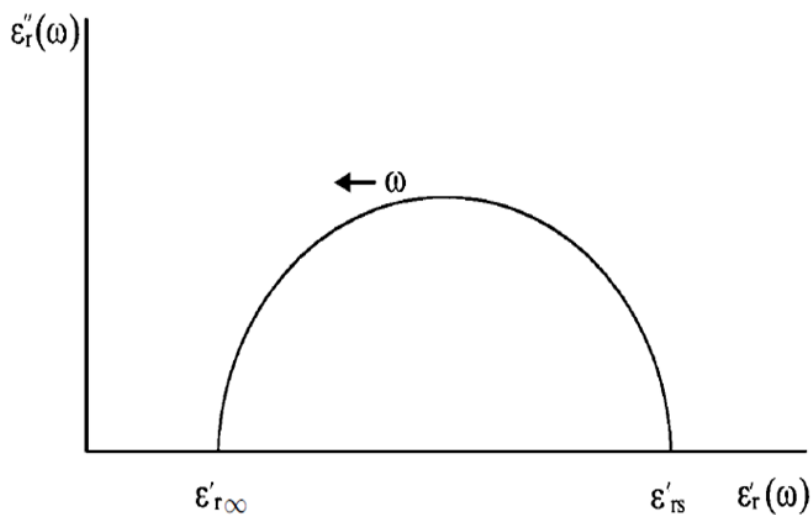
localizado nas coordenadas  $\mathcal{E}' = \frac{\mathcal{E}_S + \mathcal{E}_\infty}{2}$  e  $\mathcal{E}'' = 0$ , como mostrado na Figura 3.9.

Figura 3.9: Permissividade Real e Imaginária



Fonte: Herbert e Moulson, 2003

Figura 3.10: Permissividade Real contra a Permissividade Imaginária



Fonte: Herbert e Moulson, 2003

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

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

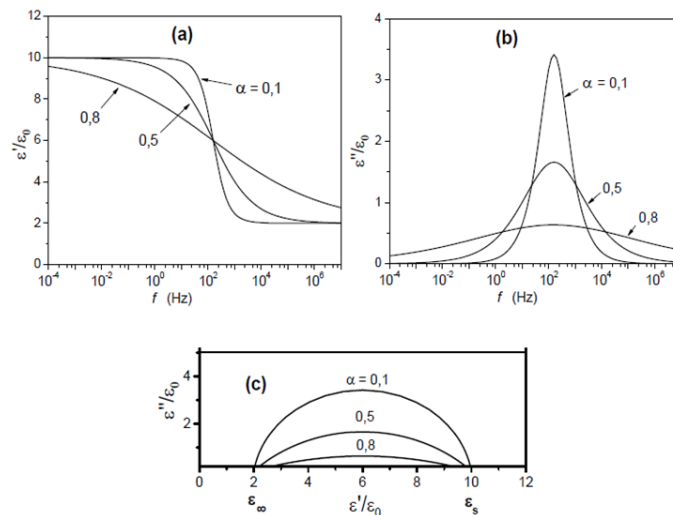
Cuja parte real é escrita em 3.51;

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

E a parte imaginária é dada em 3.52;

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

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



Fonte: Herbert e Moulson, 2003

Na Figura 3.11 Na parte a) são mostradas as curvas de permissividade real e na parte b) as curvas de permissividade imaginária em função da frequência. As diferenças entre as curvas de Cole–Cole e Debye são que o pico da curva imaginária alarga quando  $\alpha$  aumenta e a curva da permissividade real decresce mais suavemente com a frequência. Na figura 3.10 c obtém-se um arco de círculo para  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$ , mas o centro do círculo está localizado em  $\varepsilon'' = -\frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{2} \operatorname{tg} \frac{\pi\alpha}{2}$  e  $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$  e seu raio é

igual a  $R = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \operatorname{sec} \frac{\pi\alpha}{2}$ .

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

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (3.53)$$

a parte real da permissividade elétrica é dada em 3.54:

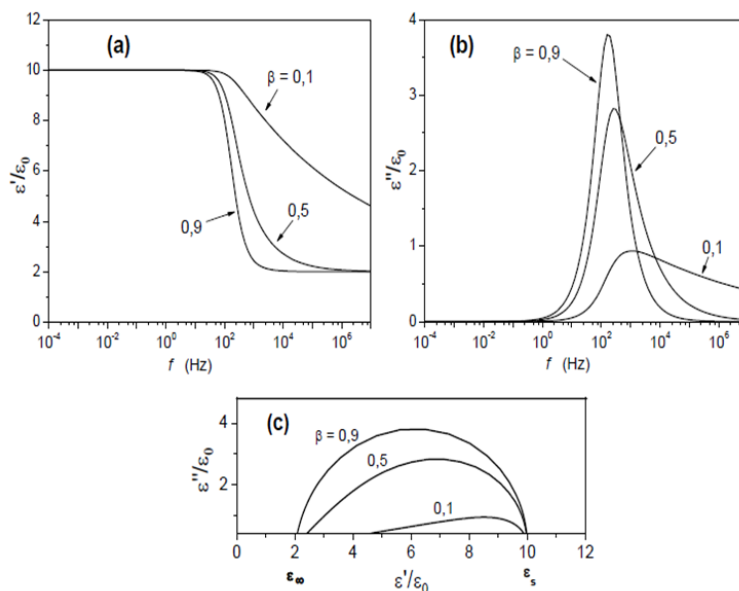
$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi \beta \quad (3.54)$$

E a parte imaginária é dada em 3.55.

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \sin \varphi \beta \quad (3.55)$$

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

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



Fonte: Herbert e Moulson, 2003

Outra modificação na equação de Debye foi proposta por Havriliak–Negami, que propôs uma equação empírica mais geral que incorporou as equações de Cole–Cole

e Cole–Davidson. Esta equação está escrita em 3.56;

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

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

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

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

Onde  $M$  é mostrado na Equação 3.59:

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

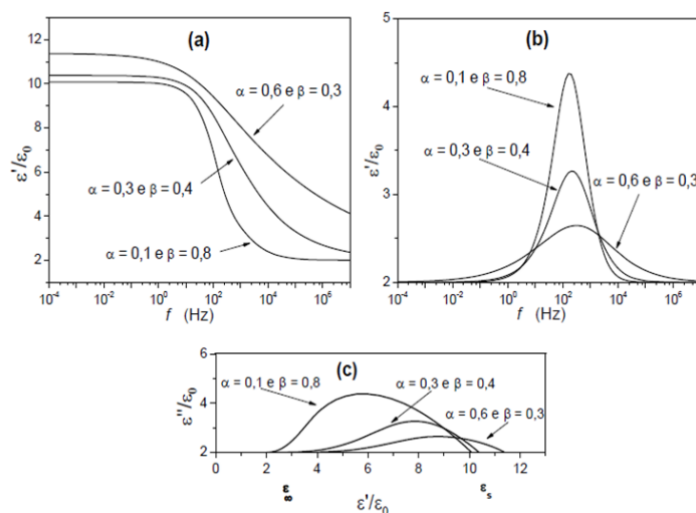
Onde o ângulo  $\phi$  é dado em 3.60:

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

as curvas da Figura 3.2 parte a) e b) mostram as impedâncias real e imaginária em função da frequência, enquanto a parte c) mostra a curva  $\mathcal{E}''$  x  $\mathcal{E}'$  que dependem dos valores de  $\alpha$  e  $\beta$ .



Figura 3.13: a) Permissividade real b) Permissividade imaginária c)  $\mathcal{E}''$  x  $\mathcal{E}'$



Fonte: Moulson e Herbert, 2003

### 3.5 Caracterização dielétrica na faixa de micro-ondas

As propriedades elétricas e dielétricas estudadas de um material tem grande relevância no desenvolvimento de novas tecnologias, pois com o conhecimento de determinadas propriedades permite o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos. Diversas técnicas podem ser utilizadas para medir as propriedades elétricas e dielétricas de um material. Estas técnicas contemplam vários fatores como estados físico do material analisado, faixas de temperatura, faixas de frequências trabalhadas etc [69].

As técnicas mais comuns de medidas das propriedades elétricas e dielétricas consistem em métodos ressoantes e métodos não ressoantes, que apresentam características distintas e uma completando a outra. Podemos afirmar que são métodos complementares entre si. Técnicas para medir propriedades em micro-ondas foram bastante revisadas por Courtney [70,71]. Os métodos são subdivididos em: métodos que dependem de ondas estacionárias dentro do dielétrico, métodos que dependem de uma onda refletida pelo dielétrico, métodos que dependem de uma onda transmitida e métodos ressoantes[72].

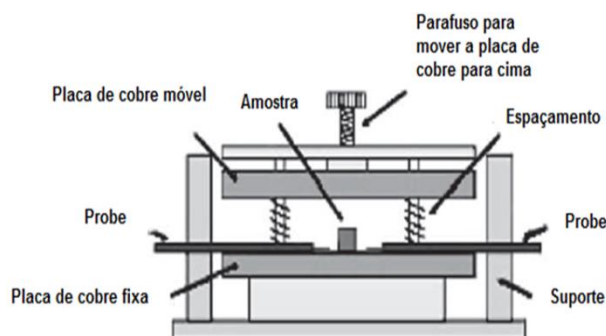
A escolha do método ou combinação entre eles dependerá da frequência ressonante, dos valores da permissividade e da tangente de perda dielétrica, da quantidade e do material a ser avaliado e da precisão requerida. Os métodos que dependem de ondas estacionárias dentro do dielétrico somente se aplicavam a líquidos,

enquanto os métodos que dependem de uma onda refletida pelo dielétrico levam a erros grosseiros nas medidas de permissividade e os métodos que dependem de uma onda transmitida requerem muito cuidado no preparo das amostras apesar de ser adequados para medir grandes valores de permissividades, a dificuldade estava em produzir amostras perfeitas que evitassem os espaços de ar. Os métodos ressonantes que usavam a técnica perturbada, em geral são adequados apenas para medidas de constante elétrica menor que 10, é um método que requer amostras preparadas e depende muito dos parâmetros do ressoador. Os métodos dos quais Courtney (1970) considerou mais detalhado que os já detalhados foram: método de Hakki–Coleman [73] e o método ressonante de Cohn–Kelly[74], no entanto ele resolveu utilizar no seu trabalho o método de Hakki–Coleman.

O método desenvolvido por Hakki-Coleman e modificado por Courtney consiste em um material na forma de um cilindro inserido entre duas placas condutoras infinitas matematicamente, como mostrado na Figura 3.13. As placas são bem polidas feitas de cobre e revestidas de ouro. Um cilindro circular de permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ), comprimento  $L$  e diâmetro  $D$  colocado entre as placas de metal. O diâmetro das placas dielétricas deve ser bem maior que o diâmetro dos cilindros. O modo  $TE_{011}$  é normalmente o utilizado para fazer as medidas. A razão do diâmetro em relação a altura deve estar na proporção de 2:1 para haver ampla definição do modo, pois o modo  $TE_{011}$  não é perturbado por outros modos adjacentes. Se o material é isotrópico, então a equação característica para uma estrutura ressonante para o modo  $TE_{0m1}$  é dado por 3.61;

$$\alpha \frac{j_0(\alpha)}{j_1(\alpha)} = -\beta \frac{K_0(\beta)}{K_1(\beta)} \quad (3.6)$$

Figura 3.14: Esquema para medida do Hakki-Coleman



Fonte: Morais, 2018

Onde  $J_0(\alpha)$  e  $J_1(\alpha)$  são as funções de Bessel de primeira ordem.  $K_0(\beta)$  e  $K_1(\beta)$  são as funções de Bessel modificadas do primeiro tipo de ordem zero e um. Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  dependem da geometria, do comprimento de onda ressonante dentro do DR e das propriedades dielétricas. Deste modo temos as Equações 3.62 e 3.63[75]:

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

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

Onde  $l$  é a variação longitudinal do campo ao longo da variação do eixo,  $L$  é a altura do DR,  $D$  é o diâmetro do DR e  $\lambda_0$  é o comprimento de onda do espaço livre. Hakki–Coleman utilizou uma solução gráfica para resolver a equação característica. Para cada valor de  $\beta$  existe um número infinito de  $(\alpha_n)$  que satisfaz a equação característica. A parte real da permissividade do ressoador pode ser calculado utilizando os parâmetros  $\alpha_l$  e  $\beta_l$ , a frequência ressonante ( $f$ ) e as dimensões do dielétrico utilizando a Equação 3.64.

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

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

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

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

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

Se a distancia entre as extremidades das placas condutoras é menor que o correspondente a meio comprimento de onda para a frequência ressonante, então os campos eletromagnéticos serão evanescentes fora do dielétrico na região do ar. Isto ocorre quando a relação  $D/L$  da amostra é maior que certos valores mínimos que dependem de  $\varepsilon_r$  da amostra. Quanto menor a  $\varepsilon_r$  da amostra maior deve ser a relação esperada da amostra para evitar as perdas por radiação. Quando as placas estão

separadas por uma distância maior que meio comprimento de onda, então o modo TE<sub>011</sub> tem baixo fator de qualidade devido as perdas por radiação. Para materiais com  $\epsilon_r \geq 10$  a relação esperada D/L = 1.4 – 1.8, não é adequado para medição uma vez que baixo fator de qualidade leva os modos TM<sub>210</sub> e TM<sub>020</sub> muito próximos do modo TE<sub>011</sub>

Para  $\epsilon_r < 10$  as condições de corte requer D/L > 1.55. Os modos quase – TEM e TM não são adequados para medir  $\epsilon_r$ . Isto é devido ao fato que o mínimo espaço entre a amostra e a placa de metal altera a frequência ressonante que afeta a exatidão da  $\epsilon_r$ . O fator de qualidade pode ser medido pelo método de Hakki–Coleman e método em curto – circuito. O fator de qualidade medido por este método será baixo visto que a perda ocorre devido a placa condutora e efeitos de radiação. O fator  $Q_U$  é obtido da frequência ressonante medida a meia potência (- 3dB) largura de banda  $\Delta f$  do modo ressonante TE<sub>011</sub>. A tangente de perda pode ser calculada pela Equação 3.67.

$$\text{Tan} \delta = \frac{A}{Q_U} - BR_S = A \left[ \frac{1}{Q_U} - \frac{R_S}{A/B} \right] = \frac{1}{P_E} \left[ \frac{1}{Q_U} - \frac{1}{Q_C} \right] \quad (3.67)$$

Onde  $Q_C$  é dado pela relação 3.68;

$$\frac{1}{Q_C} = \frac{R_S}{G} \quad (3.68)$$

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

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

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

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

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

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

$\lambda_0$  é o comprimento de onda ressonante,  $\lambda_g = 2L/l$  ( $l = 1, 2, 3, \dots$ ).  $W$  é a razão da energia do campo elétrico armazenado de fora para dentro da haste. Deste modo a

condutividade e a tangente de perda podem ser obtidas. Kobayashi e Tamura tem reportado um método para medir o valor de  $R_s$  usando amostras de uma haste dielétrica que tem o mesmo diâmetro, mas difere em comprimento [76]. Uma das hastes para o modo ressonador  $TE_{01p}$ , enquanto o outro para o  $TE_{011}$ , onde  $p \geq 2$ . Os modos tem quase a mesma frequência ressonante, mas difere em fatores de qualidades não carregados ( $Q_U$ ) por causa das diferentes contribuições das perdas dos condutores nos dois casos. Como as hastes tem as mesmas tangentes de perdas, a Equação 3.73 pode ser obtida:

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

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

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

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

### 3.6 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante( $\tau_f$ )

O coeficiente de temperatura da frequência ressonante é o parâmetro que indica a estabilidade do ressonador. O  $\tau_f$  indica o quanto a frequência ressonante se desloca com a variação de temperatura. Os dispositivos eletrônicos que operam na faixa de micro-ondas requerem que o  $\tau_f$  estejam com valores tão próximos de zero quanto possível. Circuitos de micro-ondas normalmente devem apresentar baixo valores de  $\tau_f$ , pois os componentes que estão presentes nestes circuitos devem compensar o inerente deslocamento da frequência ressonante. A origem do  $\tau_f$  é relacionado ao coeficiente de expansão linear que afeta as dimensões dos ressoadores e sua constantes dielétricas que variam com a temperatura. a relação matemática para o cálculo do  $\tau_f$  é vista na Equação 3.75.[1];

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

onde  $\tau_\epsilon$  é o coeficiente de temperatura da permissividade e  $\alpha_L$  é o coeficiente de expansão térmica linear do material dielétrico, que é usualmente positivo. Na prática esta equação é válida para o armazenamento total da energia elétrica no dielétrico e o

coeficiente de expansão térmico do material é desprezível. Para um ressonador ideal o coeficiente de temperatura da frequência ressonante deve ser próximo de zero, portanto da equação para um  $\tau_f$  zero, o  $\tau_f$  pode ter duas vezes o valor de  $\alpha_L$  e ser negativo. Visto que ressonadores são utilizados em sistemas de comunicações, a estabilidade em relação a temperatura é um importante fator[77]. Para muitos dos materiais cerâmicos eletrônicos,  $\alpha_L$  é cerca de 10 ppm/°C, indicando uma significativa influência de  $\tau_f$  no  $\tau_f$ .

Experimentalmente o  $\tau_f$  é medido seguindo o deslocamento da frequência ressonante do pico com a variação da temperatura. A fim de medir o  $\tau_f$  o ressonador dielétrico é mantido dentro de um forno com temperatura controlada. O ressonador é acoplado ao probe. O modo  $HE_{118}$  é identificado e o esquema montado é aquecido numa faixa de 25°C – 80°C. Quando a temperatura fica estabilizada utilizamos um analisador de rede para verificarmos o deslocamento do pico ressonante[30]. O  $\tau_f$  é calculado pela inclinação da curva usando a Equação 3.76:

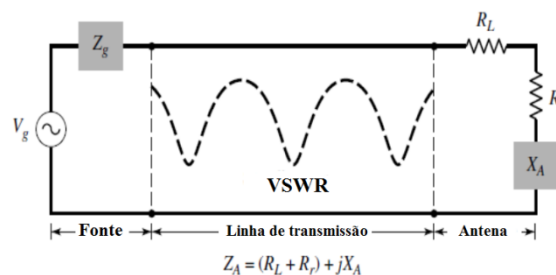
$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \quad (3.76)$$

O  $\tau_f$  é expresso em ppm/°C, ou seja, parte por milhão por graus Célsius.

### 3.7 Antenas

Uma antena é definida usualmente como um dispositivo metálico que pode receber e irradiar ondas de rádio, ou seja a antena é uma estrutura de transição entre o espaço livre e o guia de onda [78,79]. O guia ou linha de transmissão pode tomar a forma de uma linha coaxial ou um tubo oco, que é utilizado para transportar energia das ondas eletromagnéticas da fonte de transmissão para a antena, ou seja temos uma antena para transmitir e uma antena para receber as informações. Uma linha de transmissão representada pelo circuito equivalente em Thevenin de um sistemas de antena é mostrada na figura 3.15.

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



Fonte: Balanis, 2005

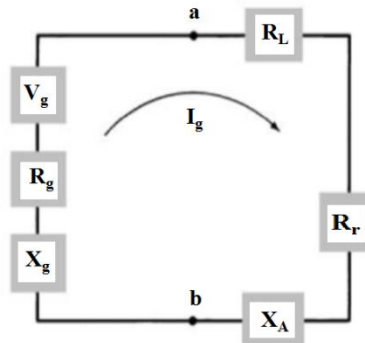
onde a fonte é representada por um gerador ideal, a linha de transmissão é representada por uma linha com características de impedância  $Z_C$  e a antena é representada por uma carga  $Z_A$ , onde  $Z_A$  é definida pela Equação 3.76;

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

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

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

Figura 3.16: Circuito equivalente de Thevenin



Fonte: Morais, 2018

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

e sua magnitude é dada por 3.78;

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

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

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

Enquanto a potência dissipada  $P_L$  na carga é dada por:

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

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

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

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

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

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

Temos:

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

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

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

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

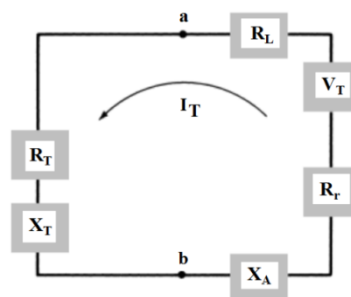
As ondas refletidas da interface criam juntamente com as ondas viajantes da fonte para a antena um padrão de interferência construtivo e destrutivo, referindo-se como ondas “standing waves”, dentro da linha de transmissão que representa concentração de pacotes de energia e armazenados, típicos de dispositivos de ressonância. Um típico “standing waves” é mostrado em linha pontilhada na Figura 3.14.



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

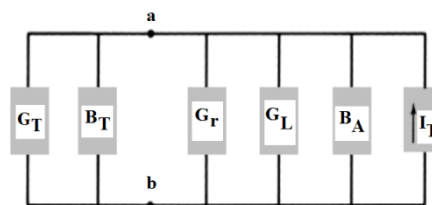
A Figura 3.17 mostra o circuito equivalente Thevenin da antena receptora, enquanto a Figura 3.18 representa o circuito equivalente Norton.

Figura 3.17: Circuito equivalente Thevenin



Fonte: Morais, 2018

Figura 3.18: Circuito Equivalente Norton



Fonte:Morais, 2018

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

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

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

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

e

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

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

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

O VSWR pode ser reduzido e o armazenamento na linha de transmissão minimizada casando a impedância da antena com as características de impedância da linha. A resistência de radiação  $R_r$  é utilizada para representar no modo receptor a transferência de energia da onda no espaço livre para a antena, além disso a energia recebida ou transmitida de uma antena em um sistema wireless avançado e usualmente requerido para acentuar ou otimizar e energia radiada em uma direção e suprimida em outras. Além disso a antena também deve servir como um dispositivo direcional e probe. A antena deve apresentar várias formas para atender as necessidades podendo ser um fio condutor, uma antena de abertura, uma placa, um conjunto de elementos (array), um refletor, uma lente e muitas outras formas. Em sistemas de comunicações wireless a antena é um dos mais críticos componentes. Um bom modelo de antena pode melhorar a performance geral do sistemas[78,80].

### 3.8 Antenas ressoadoras cilíndricas (DRA)

Uma análise simples de uma DRA cilíndrica foi realizada juntamente com coordenadas cilíndrica padrão. Na análise a superfície do DRA são assumidas ser um perfeito condutor magnético e com o probe de alimentação ignorado temporariamente. Para tal cavidade as funções de onda que são transversais elétricos (TE) e transversal magnético todas em relação ao eixo  $z$  podem ser escritas como Equação 3.90 e 3.91.[81]:

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

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

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

Da Equação 3.92 de separação

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

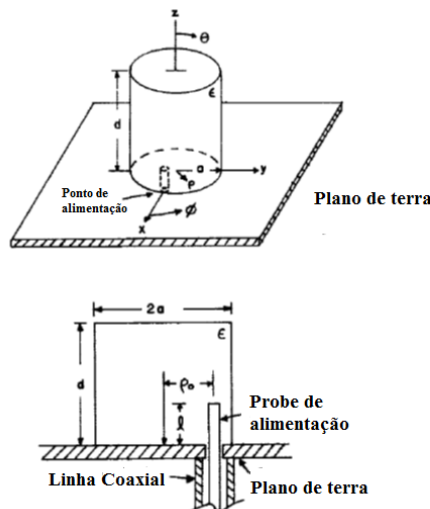
a frequência ressonante do  $npm$  pode ser encontrada como segue na Equação 3.93;

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

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

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

Figura 3.19: Modelo para uma DRA cilíndrica



Fonte Luk, 2003

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

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

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

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

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

1 – Para a parede lateral temos Equação 3.97:

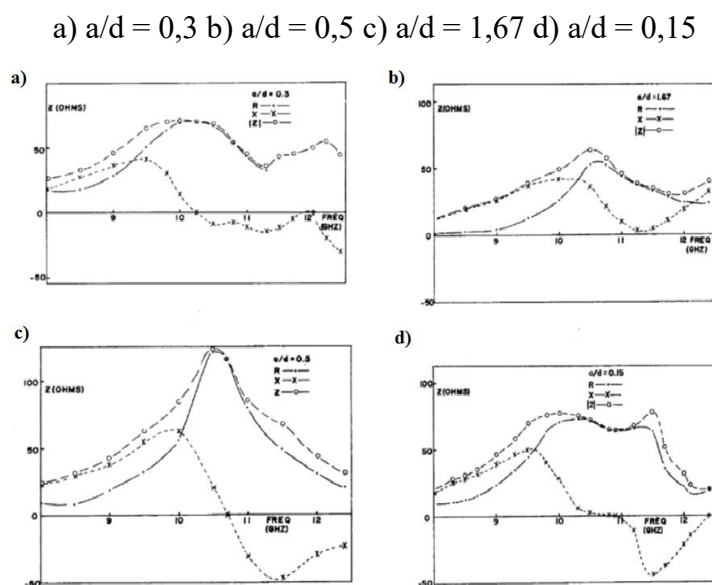
$$M_{z'} = \frac{\pi}{2j\omega\epsilon ad} J_1(X'_{11}) \sin\phi' \sin\frac{\pi z'}{2d} \quad (3.97)$$

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

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

Como a impedância de entrada não pode ser calculada utilizando o modelo das paredes magnéticas a impedância de entrada estudada foi sobretudo experimental. Quatro DRA cilíndricos de constante elétrica  $\epsilon_r = 8.9$  foram fabricadas com relação raio altura  $a/d = 0.3, 0.5, 1.67, \text{ e } 0.15$ .

Cada DRA foi alimentado por um probe de comprimento 0.38 cm. Os resultados são produzidos na figura 3.20 a-d. Os primeiros dois modo  $TM_{110}$  e  $TM_{111}$  estão muito próximos um do outro, correspondendo aos valores de 9.90 GHz e 10.52GHz, respectivamente:

Figura 3.20: Impedância contra frequência para várias razões  $a/d$  e permissividade 8,9

Fonte: Balanis, 2005

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

Tabela 3.1: Comparação entre frequências calculadas e medidas

Amostra	a(cm)	d (cm)	a/d	Freq. Calculada (GHz)	Freq. Medida (GHz)
BCNO05	0,3	1,0	0,3	10,13	~10,1
BCNO12	0,3	0,6	0,5	10,67	~10,5
BCNO20	0,3	0,3	1,67	10,24	~10,5
BCNO37	0,3	2,0	0,15	9,90	~9,9

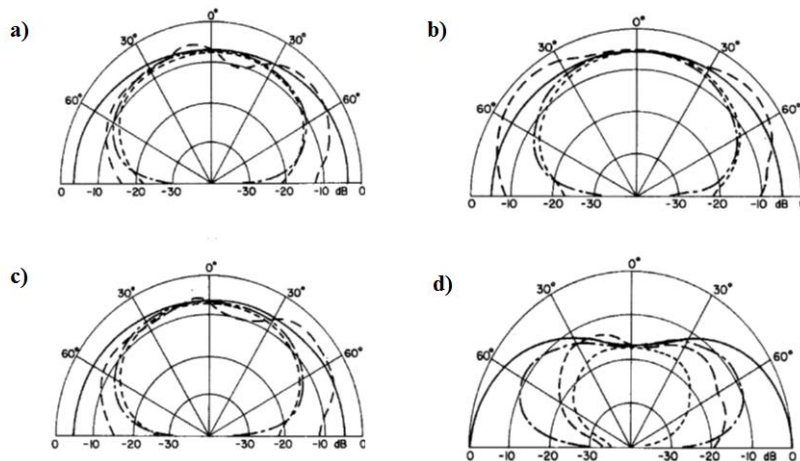
Fonte: Luk, 2003

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

Figura 3.21: Diagrama de radiação para várias razões  $a/d$  e permissividade 8,9

a)  $a/d = 0,3$  b)  $a/d = 0,5$  c)  $a/d = 1,67$  d)  $a/d = 0,15$

$E_{\theta}$ : ————— Teórico       $E_{\theta}$ : - - - - - Experimental  
 $E_{\phi}$ : ..... Teórico       $E_{\phi}$ : ..... Experimental



Fonte: Balanis, 2005

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

### 3.9 Banda C

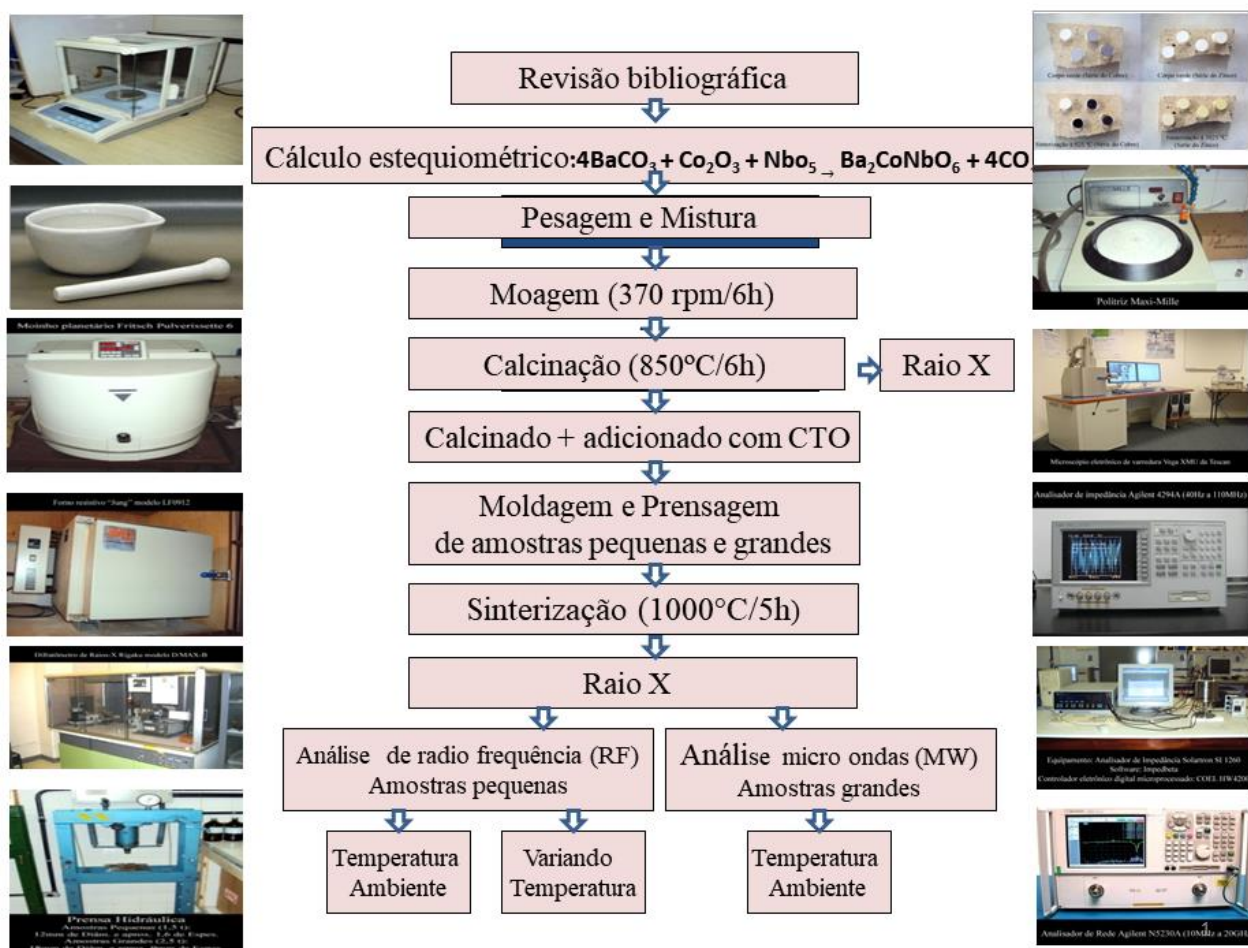
As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com comprimentos de ondas bem maiores que o comprimento de ondas dos infravermelhos e menores que o comprimento de ondas de rádio variando de 1m, cuja frequência corresponde a 0,3GHz e até 1mm, cuja frequência corresponde a 300GHz. Neste intervalo podemos localizar a Banda C cuja variação da frequência, segundo o IEEE vai de 3,9 GHz até 6,2 GHz, mas comercialmente o espectro se estende de 3,7GHz até 6,425GHz. No sentido terra satélite é utilizado um sinal de frequência de 6GHz e no sentido satélite terra utiliza-se a frequência de 4GHz. A banda C é uma faixa de frequência muito utilizada nas comunicações com satélites, também muito utilizada em sistemas analógicos e digitais via satélites e conexões com dados. Neste trabalho as antenas ressoadoras dielétricas (DRA) ressoam na faixa da banda C, portanto tem grande importância para as aplicações citadas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste tópico são descritos os procedimentos experimentais, materiais, equipamentos e métodos empregados para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos investigados, a preparação de amostras para cada tipo de medida e técnica empregada. A Figura 4.1 mostra as etapas da metodologia experimental utilizada na confecção desta Tese, para obtenção das matrizes cerâmicas  $Ba_2CoNbO_6$ , (BCNO) adicionadas com  $CaTiO_3$  (CTO) nas proporções de 5%, 12%, 20% e 37 % em massa.

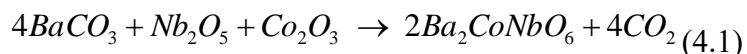
Figura 4.1: Plano de trabalho para o procedimento experimental



Fonte: Próprio autor

## 4.2 Confeção das amostras

A síntese das amostras cerâmicas  $Ba_2CoNbO_6$  (BCNO) foi realizada através do método de estado sólido e seguindo as seguintes proporções estequiométricas dos reagentes em pó  $BaCO_3$  (Vetec, 99% pureza),  $Nb_2O_5$  (Aldrich, 99%),  $Co_2O_3$  (Vetec, 99%), como precursores para a formação na síntese do BCNO, como mostrado na Equação 4.1.



De acordo com a estequiometria uma quantidade da amostra foi medida em uma balança analítica, cuja precisão é 0,1 mg. Os óxidos foram pesados estequiometricamente e homogeneizados por 6h, em moinho planetário de alta energia, Fritsch Pulverisette 5, dentro de reatores de poliacetal com esferas de zircônia ( $ZrO_2$ ) e tendo uma capacidade de 10g do material, que suporta 97,7 g de esferas de zircônia. O objetivo da moagem é diminuir o tamanho das partículas e realizar a homogeneidade dos pós. Após a moagem o pó foi retirado e separado das esferas. O volume do material retirado foi colocado dentro de cadinhos cerâmicos e colocado em fornos programáveis. Nos fornos foi iniciado o processo de calcinação com temperatura ambiente e levado até a uma temperatura  $850^\circ C$ , na qual permaneceu por 6 h. O pó é macerado em almofariz com pistilo cerâmico e colocado em moldes de aço inoxidável e prensado em prensa uniaxial com pressão de 200MPa para formação dos cilindros cerâmicos ressoadores.

Os compósitos formados  $Ba_2CoNbO_6$  adicionados com CTO foram estequiometricamente pesados, a fim de se obter os compósitos  $[(Ba_2CoNbO_6)(BCNO)_{(1-x)}] - (CTO)_x$ , que x representa a porcentagem em massa do titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ). Inicialmente foram feitos 80 g do material, pois ainda busca-se a fase e nesta busca foram gastos mais ou menos 20 g do material. O objetivo inicial do trabalho foi obter um compósito cuja taxa de variação do coeficiente da temperatura da frequência ressonante fosse zero. As amostras foram nomeadas de acordo com a concentração de CTO, sendo BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37.

Na produção das amostras foram produzidos cilindros cerâmicos (pastilhas) e cilindros maiores(bulks). Para a produção dos cilindros cerâmicos a altura média foi de 1,36 mm e diâmetro médio de 12,13 mm, onde foi empregado a pressão de 200 MPa. Para a produção de cilindros maiores a altura média foi de 7,32 mm e diâmetros médio



de 14,64 mm nessas peças foram utilizadas uma pressão de 200 Mpa. As amostras maiores foram utilizadas nas medidas do Hakki – Coleman, Coeficiente de temperatura da frequência ressonante e simulação de antenas com software estrutural para altas frequências (HFSS)(@), ou seja, todas as medidas estão na faixa de micro-ondas para que a técnica seja utilizada a relação raio/ altura deve ser de 1/1, ou o mais próximo possível. Essa relação é para melhor visualização do modo  $TE_{011}$ . Após prensagem e fabricação das peças, segue-se o processo de sinterização. Nesta fase o pó é tratado termicamente para formar um sólido com boa resistência e densificação com o menor grau de porosidade possível, que irá influenciar nas propriedades dielétricas dessas amostras. Na sinterização convencional algumas variáveis são levadas em conta, como por exemplo a temperatura final do processo, a taxa de aquecimento, o tempo utilizada nas etapas de aquecimento o tamanho e a distribuição das partículas do pó cerâmico. Na produção da matriz cerâmica estudada a sinterização transforma o corpo cru em um material denso por difusão, neste processo a densificação e o crescimento de grãos ocorrem simultaneamente (DE JONGHE; RAHAMAN, 2003; CALLISTER, 2012). As amostras de BCNO adicionadas com CTO nas seguintes proporções 0%, 5%, 12%, 20%, 37% em massa.

Os pós foram misturados e homogeneizados com pistilo em almofariz e seguiu todo o processo descrito acima. Conformados em molde de aço e prensado com prensa uniaxial com 200 MPa de pressão. Os cilindros e peças maiores foram sinterizados em forno com atmosfera de ar a 1000°C durante 5 h a um passo de 5°C/min. Como se observa tentou-se dar a fabricação das peças o mesmo procedimento. As peças retiradas do forno foram lixadas para regularização da superfície. Assim para avaliar os efeitos das adições realizadas, como será discutido posteriormente, toda a série foi obtida nas mesmas condições de síntese. Tais amostra (5 no total) foram submetidas as análises estruturais, elétricas dielétricas e de superfície, ou seja, difração de raio-x, espectroscopia dielétrica em micro-ondas, espectroscopia de impedância na região de radiofrequência e microscopia eletrônica de varredura (MEV). No estudo de espectroscopia de impedância as amostras foram pintadas com tinta prata nas duas faces e colocadas no forno a 500°C para secagem da prata e melhorar o contato entre a peça e os eletrodos promovendo reação de polimerização, deixando-as pronta para as medidas de impedância. Para o MEV as peças são lixadas e recobertas com ouro. Para a difração de raio-x utilizou-se o pó calcinado e macerado com pistilo em almofariz. Para análise

por espectroscopia dielétrica e medidas de antenas na região de micro-ondas foram produzidas peças cilíndricas (BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20, BCNO37).

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

### 4.3 Raios – X

A difratometria de raios-x permite estudo da análise qualitativa e quantitativa de amostras de materiais cristalinos ou amorfos, identificando as fases presentes. O perfil de todas as amostras foram obtidas a temperatura ambiente utilizando um difratômetro da PANalytical modelo Xpert pro MPD com geometria e espelho monocromador e radiação Cu – K $\alpha$ , cujo  $\lambda = 1,54056$  nm, composto de um gerador de raio-x, sistemas de lentes e goniômetro vertical com o equipamento operando em 40KV e 25 mA na geometria Bragg-Brentano com precisão de 0,5°/min sobre uma faixa angular que compreende  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . De posse do raio – X a identificação das fases se deu através do programa X'Pert Highscore, onde foram encontrados fichas cristalográficas no banco de dados ICSD (Banco de Dados de Estrutura Cristalinas Inorgânicas - que seriam possíveis candidatos para a confirmação da fase do material – Inorganic Crystal Structure Database). Para a confirmação da fase utilizou-se o programa DBWSTools 2.4 for Windows (BLEICHER; SASAKI; PAIVA SANTOS, 2000). Neste programa é aplicado o método de Rietveld (RIETVELD, 1967) para a determinação da quantidade de fase submetida ao raio–X, onde muitos parâmetros são analisados como  $s$  (goodness off it), que deve estar abaixo de 1,6,  $R_{\text{Bragg}}$ , que é um parâmetro estatístico e indica a qualidade do refinamento e deve estar abaixo de 9 para indicar esta qualidade,  $R_{\text{WP}}$ , que é um parâmetro residual e também indica a efetividade do refinamento.

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

É uma técnica que fornece informações morfológicas do material analisado, ou seja características microestruturais com identificação de elementos químicos que estão presentes na amostra sólida. Apresenta uma alta resolução abrangendo uma pequena área em que pode estar em micrômetro ou nanômetro, com aumento de 500x, 1000x, 5000x, 10000x, 30000, 50000x e mais. Foram obtidas medidas com ampliação de 10000X Para análise do MEV cujo equipamento utilizado foi o microscópio Quanta 450 FEG – FEI, resolução nominal de 1 nm. Análise de superfície de materiais e análise em alto, baixo vácuo e pressão variável, possuindo vários detectores. Metalização por ouro (30 nm) e voltagem utilizada de 30 kV(WEST, 2014).

#### 4.5 Espectroscopia de impedância em radiofrequência

Os discos da matriz cerâmica BCNO e amostras adicionadas foram fabricados e tiveram suas faces polidas e pintadas com tinta prata e em seguida secada a 500°C. Os cilindros foram inseridas em eletrodos em solartron 1260 conectado a um computador, cuja frequência de varredura é de 1Hz a 10MHz e apresenta uma variação de temperatura de 30°C – 360°C. Os cilindros apresentam espessura  $t$  e a área de contato dos eletrodos para o cálculo do valor da permissividade dielétrica  $\epsilon$ . A capacitância foi obtida através da impedância  $Z$ , que apresenta uma parte real e imaginária, que corresponde a impedância complexa, conforme a  $C(\omega) = C'(\omega) - C''(\omega)$  A tangente de perda é dada de acordo com a defasagem do deslocamento do fluxo elétrico pela Equação.4.2

$$Tg \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} \quad (4.2)$$

O valor da energia de ativação foi construído através da relação de Arrhenius e construída através da impedância de 1Hz e pelo pico de impedância da impedância imaginária, Equação 4.3.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Ea}{KT}\right) \quad (4.3)$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação do material,  $K$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura absoluta. O coeficiente da temperatura da capacitância foi calculada pela diferença de temperatura da capacitância entre 30°C e 100°C, dada pela Equação 4.4.

$$TCC = \left( \frac{1}{C_{30}} \frac{\Delta C}{\Delta T} \right) \quad (4.4)$$

Onde  $C_{30}$  é a capacitância a 30°C,  $\Delta C$  é a diferença entre a capacitância entre 30°C e 100°C e  $\Delta T$  é a diferença de temperatura em Kelvin

#### 4.6 Medidas na Região de micro-ondas

Para as medidas na região de micro-ondas foram utilizadas os cilindros maiores que foram fabricados e que cuja a média de diâmetro foi de 14,64 mm e altura foi de 7,32mm. As medidas propriedades dielétricas em micro-ondas foram realizadas por um analisador de rede N5230A da Agilent em pregando o método de Hakki Coleman e Courtney modificado, com base na identificação do módulo  $TE_{011}$ , enquanto as medidas do coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) foram realizadas na faixa de temperatura entre 30°C–80°C, com um tempo inicial de 40 minutos para estabilização do material. Os coeficientes foram calculados a partir da inclinação da curva de regressão linear dos pontos de frequência de ressonância medidos para cada temperatura entre 30°C–80°C pela Equação 4.5

$$\tau_f = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \quad (4.5)$$

Onde  $\Delta f$  é a diferença entre a frequência a 30°C e a frequência 80°C,  $\Delta T$  é a diferença entre a temperatura em ter 30° e 80°C e  $f$  é a frequência a 30°C. Também na faixa de micro–ondas e utilizando um analisador de rede da Agilent HP8719ET com a técnica introduzida por (LONG; MCALLISTER; LIANG SHEN, 1983), na qual as amostras na configuração de ressoador dielétrico são excitadas por um cabo coaxial estando acima de um plano de terra. O cabo é conectado a um plano de terra através de um conector SMA soldado a este plano. (RODRIGUES, 2014). A frequência de ressonância do ressoador na antena ( $f_r = f_0$ ) é o valor de frequência para o qual a perda de retorno ( $S_{11}$ ) é mínima. Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de. Os arquivos serão simulados e parâmetros de campo distante como perda de retorno, coeficiente de

reflexão, ganho, diretividade, largura de banda, diagrama de radiação, bem como carta de Smith serão compactados com os resultados experimentais e analisados.

#### 4.7 Picnometria

A picnometria foi realizada de duas maneiras pelo método de Arquimedes, onde temos a densidade experimental sendo uma medida muito precisa, pois a medida não leva em conta a porosidade do material, enquanto a densidade teórica pode ser diretamente obtida no refinamento de Rietveld ou podemos calcular pela contribuição individual de cada fase. A comparação entre os valores da densidade experimental e teórica, Equação 4.6, podem ser utilizados para se calcular as densidades relativas e a porcentagem de porosidade na matriz cerâmica dos compósitos. Mais detalhes serão discutidos nos resultados.

$$\rho = \frac{100}{\frac{\%BCNO}{\rho_{BCNO}} + \frac{\%CTO}{\rho_{CTO}}} \quad (4.6)$$

$\rho$  : Densidade teórica do monocristal do compósito

%BCNO: Porcentagem em massa do BCNO no compósito

%CTO: Porcentagem em massa de CTO no compósito

$\rho_{BCNO}$ : Densidade teórica do monocristal do BCNO

$\rho_{CTO}$ : Densidade teórica do monocristal do CTO

Os valores de densidades do monocristal do BCNO e CTO foram obtidos através do refinamento Rietveld das medidas de difração de raio-x das fases puras.

## 5 RESULTADOS

Nesta seção são mostrados os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento da pesquisa efetuada, que foram elaboradas tendo como base bibliografia atualizada, trabalho em laboratório com preparação e elaboração das amostras para em seguida aplicação de técnicas para caracterização macroestrutural, morfológica, dielétrica e simulações de antenas e finalizando com discussão dos resultados e perspectivas futuras apresentadas. Começamos com a discussão da caracterização estrutural, morfológica e física dos compósitos cerâmicos produzidos. Na seção 5.1 são apresentadas as amostras produzidas identificando suas características geométricas como diâmetro e altura. Na seção 5.2 descrevemos e discutimos a caracterização estrutural das amostras com a realização da difração de raio X (DRX) e a confirmação da fase através da identificação da estrutura e refinamento de Rietveld para validação. A caracterização morfológica se deu através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) na seção 5.3. A caracterização física do material foi descrita e discutida no tópico 5.4 através da picnometria com o estudo das densidades teórica, experimental e relativas do material.

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

### 5.1 Amostras Produzidas

As amostras fabricadas de acordo com a técnica requerida para a medida. Para a realização do raio-x trabalhou-se com o pó moído e calcinado com maceração em almofariz com pistilo. Para a realização da picnometria, espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas e  $\tau_f$  confeccionamos peças cilíndricas, enquanto técnicas como espectroscopia de impedância em temperatura ambiente e com variação de temperatura, microscopia eletrônica de varredura utilizam-se de cilindros delgados. É necessário

lembrar que no processo de sinterização ocorre a coalescência das partículas com o objetivo de reduzir a porosidade e aumentar a densificação da amostra. Observa-se que o material sinterizado não apresenta sempre as mesmas dimensões da forma utilizada para confeccionar, pois sempre está ocorrendo redução de tamanho de suas medidas geométricas, devido a fatores como tempo e temperatura de sinterização, utilização de ligantes ou aglutinantes, pressão absoluta, taxas de prensagem e aquecimento, prensagem uniaxial ou hidrostática, etc. Portanto para a realização da picnometria, espectroscopia dielétrica na região de micro-ondas e  $\tau_f$  as dimensões geométrica das amostras e a massa estão especificadas na Tabela 5.1, onde na tabela mostra-se a relação raio/altura que deve estar o mais próximo possível da unidade, pois esta é um dos pré requisitos para a técnica de Hakki Coleman e medidas de monopolo, onde isolamos o modo fundamental  $TE_{011}$  para determinação da permissividade e tangente de perda do material.

Tabela 5.1: Dimensão geométrica das amostras maiores e massa

<b>Amostras</b>	<b>Raio (R) (mm)</b>	<b>Altura (a) (mm)</b>	<b>Raio/Altura</b>	<b>Massa (g)</b>
BCNO	7,04	5,75	1,22	3,89
BCNO05	7,21	7,36	0,97	4,74
BCNO12	7,42	7,92	0,93	4,81
BCNO20	7,45	8,46	0,88	4,86
BCNO37	7,49	7,03	1,06	3,61

Fonte: Próprio autor

Para técnicas como espectroscopia de impedância em temperatura ambiente e com variação de temperatura, microscopia eletrônica de varredura utilizou-se cilindros cerâmicos que são polidos e pintados com tinta prata e secados a 500°C para a remoção de agentes polimerizantes e melhorar o contato entre os eletrodos e as peças. A Tabela 5.2 apresenta os cilindros cerâmicos fabricadas

Tabela 5.2: Cilindros cerâmicos fabricadas

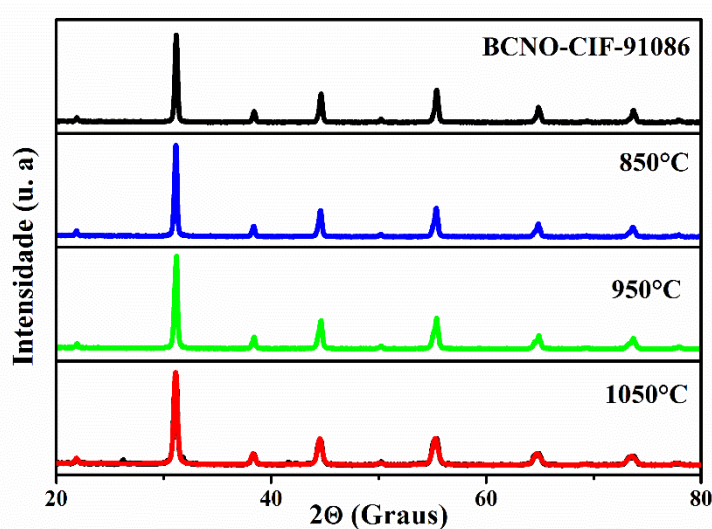
<b>Amostras</b>	<b>Diâmetro (D) (mm)</b>	<b>espessura(a) (mm)</b>
BCNO	11,83	1,60
BCNO05	12,13	1,52
BCNO12	12,36	1,20
BCNO20	12,05	1,23
BCNO37	12,28	1,25

Fonte: Próprio auto

## 5.2 Difração de Raios-X

A confirmação da fase do  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  (BCNO) após a etapa de calcinação foi realizada através da difração de raio X seguida da análise quantitativa analisada pelo método de Rietveld. Com relação a fase pura BCNO a Figura 5.1 mostra a evolução da fase com as temperaturas de 850°, 950° e 1050°. Os resultados mostram que a partir de 850°C e calcinação de 6h há a formação da fase BCNO, como mostra a figura 5.1, o padrão de difração ICSD utilizado foi o 90384 e o PDF : 00 – 052 – 0666. Nos difratogramas apresentados o intervalo angular  $2\theta$  variou entre 20° e 80° e as intensidades são medidas em unidades arbitrárias. Percebe-se que todos os picos estão em concordância.

Figura 5.1 DRX BCNO



Fonte: Próprio autor

A síntese de BCNO foi realizada pela difração de raio X e a confirmação da fase foi realizada pelo método de Rietveld em que todos os picos que estão na medida experimental foram comparados com o padrão ICSD 91086, que mostram simetria cúbica e espaço de grupo  $\text{pm}3\text{m}$ . O refinamento Rietveld foi realizado e os parâmetros revelam boa concordância com o padrão ICSD BCNO, onde o  $R_{\text{WP}} = 9,25\%$ ,  $S = 1,35$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 4,20$  e a densidade do monocristal foi de  $6,42 \text{ gcm}^{-3}$ . Estes valores revelam um bom refinamento porque os parâmetros da rede estão próximos dos valores do padrão ICSD 91086. A análise da difração das amostras é mostrada na Figura 5.2 e Tabela 5.3. Após a obtenção da fase desejada BCNO, foram produzidos compósitos com a adição do óxido de titanato de cálcio (CTO) com o objetivo de combinar características da perovskita com as características do óxido de titanato de cálcio, que



possui, por exemplo coeficiente de temperatura da frequência ressonante positivo ( $\tau_f=620$  ppm/°C). Espera-se com a mistura se obter um  $\tau_f$  próximo de zero, que é um dos objetivos deste material. Os compósitos foram misturados em almofariz e homogeneizados com pistilo e em seguida colocados no forno para sinterização, que ocorreu a 1200°C.

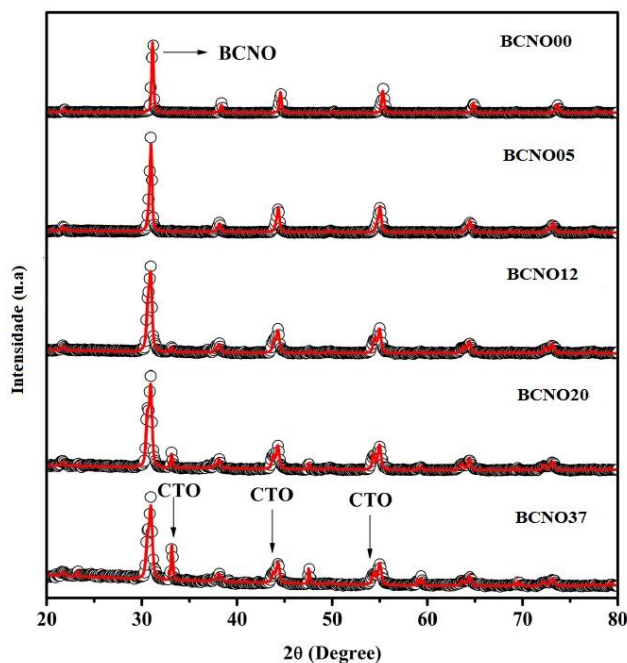
Tabela 5.3: Refinamento das amostras BCNO-CTO

Amostra	R <sub>Exp</sub> (%)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>Wp</sub> (%)	S
BCNO	6,84	7,13	9,25	1,35
BCNO05	2,78	3,45	4,48	1,61
BCNO12	2,85	4,02	5,41	1,89
BCNO20	2,89	4,19	9,61	1,93
BCNO37	3,23	4,20	5,93	1,83

Fonte: Próprio autor

Os difratogramas mostram a evolução do BCNO e picos do CTO com aumento da adição de CTO. Os picos do CTO aparecem mais intensamente com aumento da adição de CTO e não existe fase extra importante encontrada durante o processo de refinamento.

Figura 5.2: Difração de raios-x BCNO-CTO



Fonte: Próprio autor

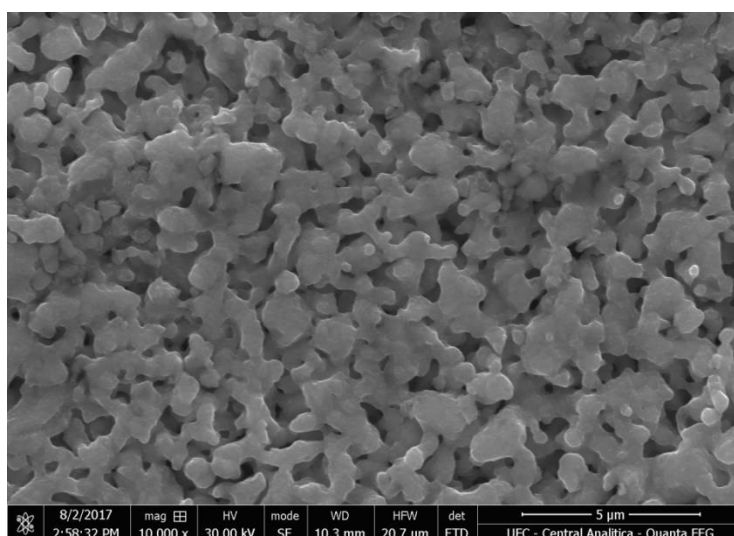
### 5.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A seguir são apresentados os resultados da microscopia eletrônica de varredura. A melhor resolução observada em todas as medidas é a de  $5\mu\text{m}$ . A voltagem utilizada foi de 30 kV e o aumento escolhido foi o de 10.000 x pela qualidade das micrografias apresentadas.

Nas Figuras 5.3 a 5.9 observa-se com detalhes as micrografias das amostras BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20, SCNO37, respectivamente a microscopia da fase pura revela que há uma boa homogeneidade do material com certo grau de porosidade, mas quando comparado a outros compostos apresenta boa densificação como mostra a picnometria no tópico 5.4. Com o aumento da adição de CTO percebe-se em conjunto com a picnometria uma diminuição da densidade. Isto era esperado, pois o CTO apresenta menor valor de densidade que o BCNO. As figuras mostram a evolução com a adição de CTO

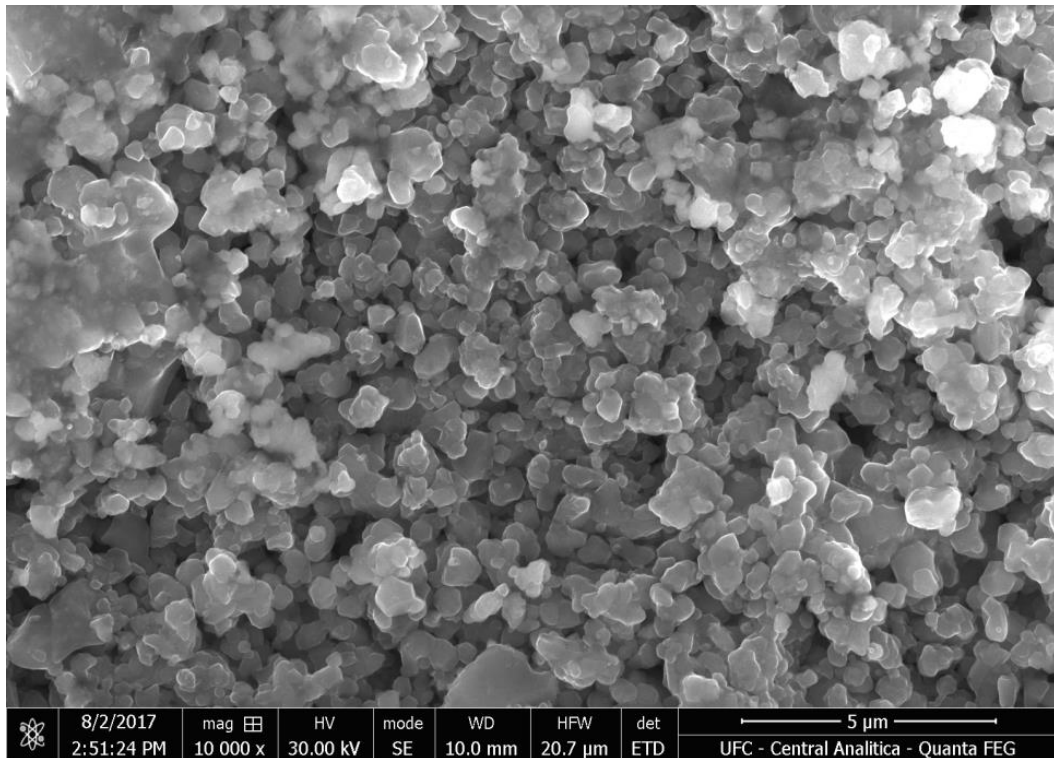
Para a micrografia BCNO revela-se porosidade com a presença de fases distintas e com grãos crescidos. A figura BCNO05 revela-se a muitos poros mostrando a formação de granulados, não se percebendo a presença de grãos nítidos. A figura BCNO12 percebe-se a presença de muitos granulados com poros, indicando a influência do CTO. As figuras BCNO20 e BCNO37 apresentam as menores densidades confirmado pelo de alto grau de porosidade e influência do CTO, pela grande quantidade em mol.

Figura 5.3: MEV BCNO



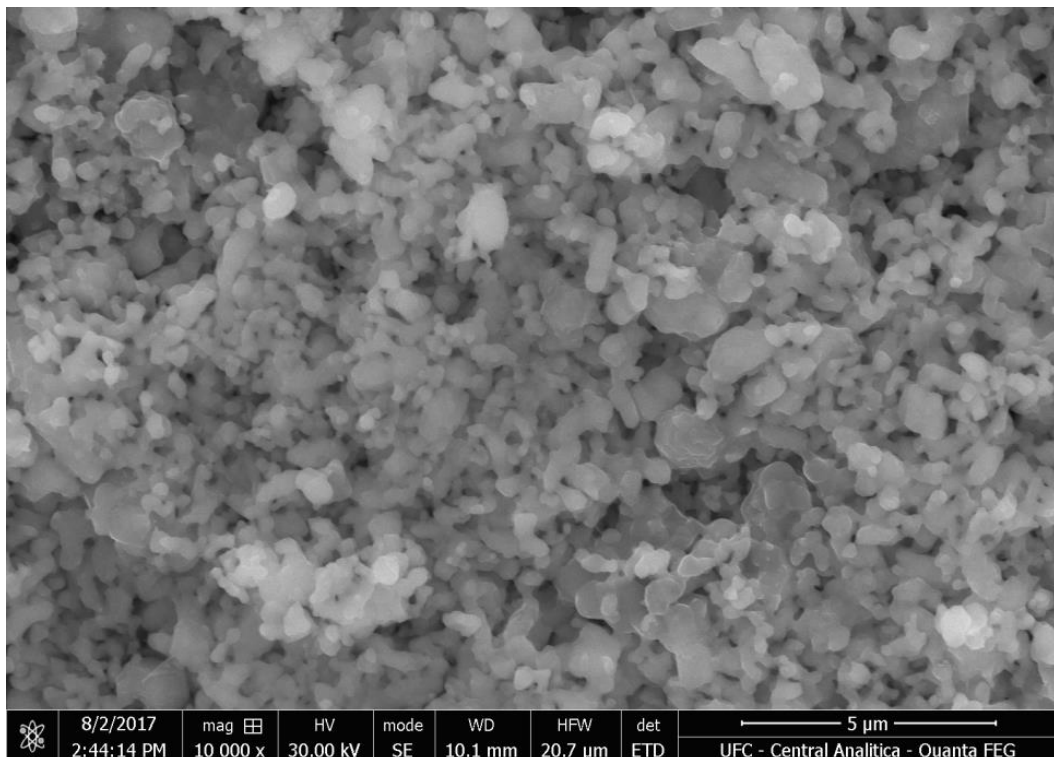
Fonte: Próprio autor

Figura 5.4: MEV BCNO05



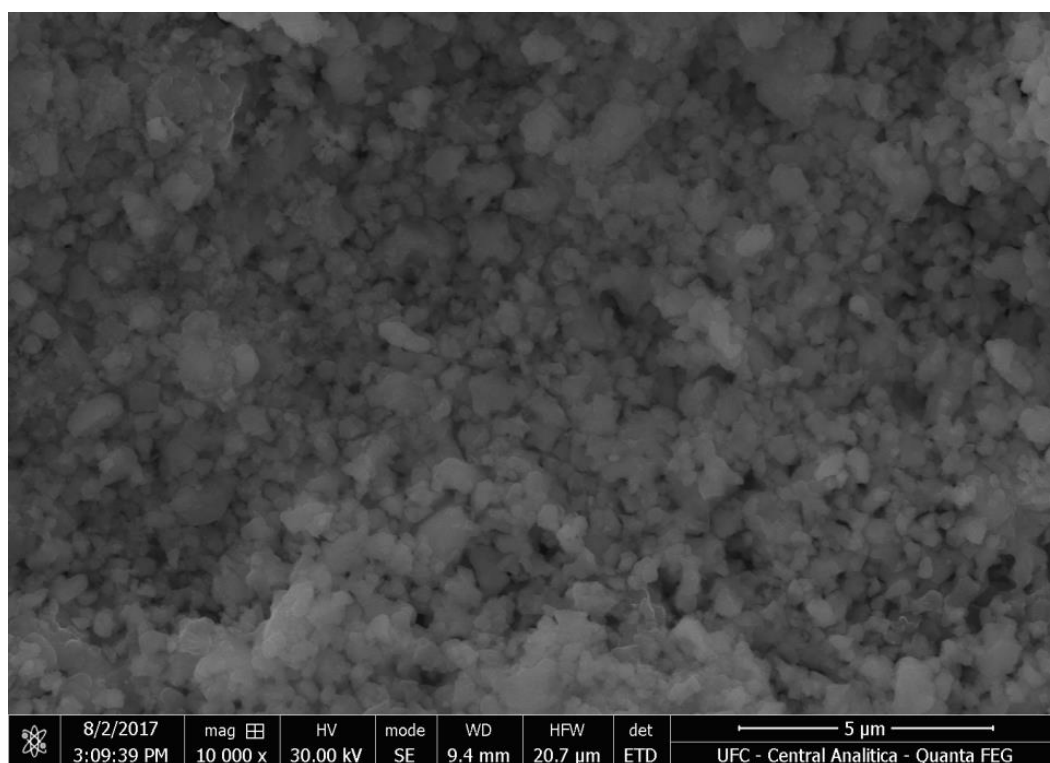
Fonte: Próprio autor

Figura 5.5: MEV BCNO12



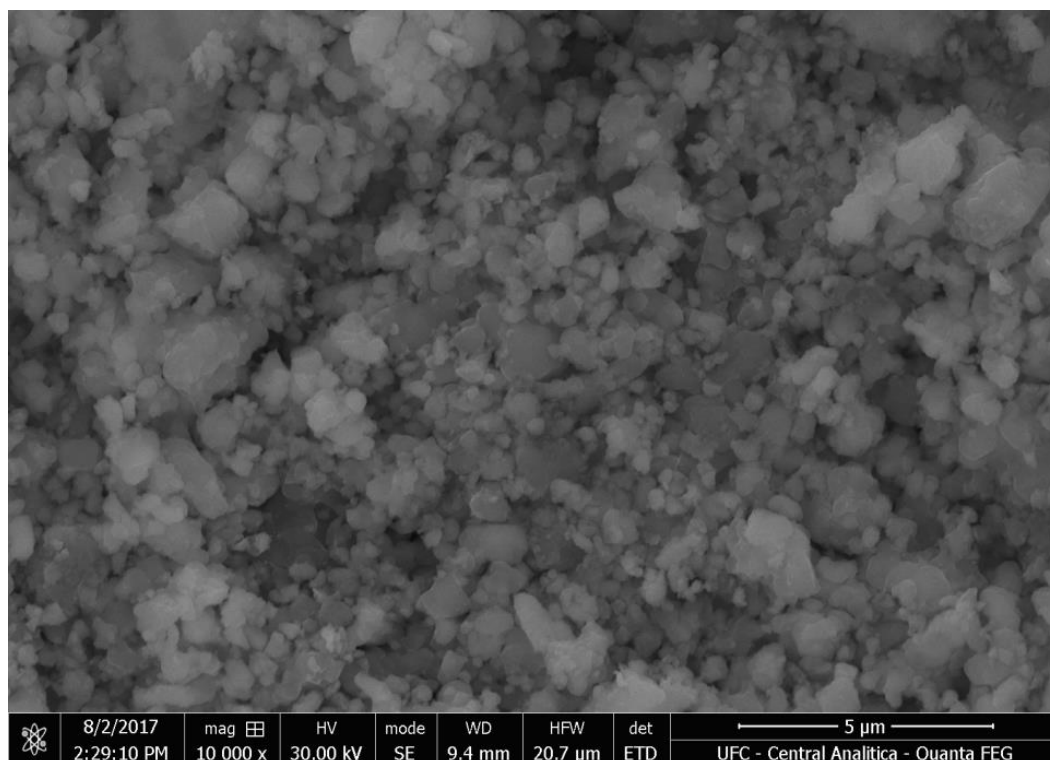
Fonte: Próprio autor

Figura 5.6: MEV BCNO20



Fonte : Próprio autor

Figura 5.7: MEV BCNO37



Fonte: Próprio autor

## 5.4 Picnometria

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

A densidade teórica dos compósitos foi obtida pela Equação 5.1, em conjunto com as densidades dos monocristais do BCNO e CTO obtidas através do refinamento de Ritveld.

$$\rho_{comp.} = \frac{100}{\frac{\%BCNO}{\rho_{BCNO}} + \frac{\%CTO}{\rho_{CTO}}} \quad (5.1)$$

onde  $\rho_{comp.}$  é a densidade do compósito,  $\%BCNO$  é a porcentagem em massa do BCNO no compósito,  $\%CTO$  é a porcentagem em massa do  $CaTiO_3$  no compósito,  $\rho_{BCNO}$  é a densidade teórica do monocristal do BCNO, enquanto  $\rho_{CTO}$  é a densidade teórica do monocristal de  $CaTiO_3$  (CTO). As densidades mencionadas tem como unidade  $g.cm^{-3}$ . A Tabela 5.4 mostra as densidades experimentais, teóricas e relativas dos compósitos analisados. Como mostrado na Tabela as densidades estão diminuindo com o aumento da adição de CTO, portanto pode-se atribuir como fator principal para esta diminuição a sinterização do material que é de  $1000^{\circ}C$ , não atingindo a temperatura de sinterização ideal para se ter uma maior e melhor densificação.

Tabela 5.4 Densidades experimentais, teóricas e relativa das amostras BCNO-CTO

Amostras	$\rho_{Experimental} (g.cm^{-3})$	$\rho_{Teórico} (g.cm^{-3})$	$\rho_{Relativa} (\%)$
<b>BCNO</b>	4,47	6,47	69,09
<b>BCNO05</b>	3,88	6,23	62,23
<b>BCNO12</b>	3,56	5,99	59,43
<b>BCNO20</b>	3,33	5,73	58,11
<b>BCNO37</b>	3,03	5,26	57,60

Fonte: Próprio autor

### 5.5 Espectroscopia de impedância em temperatura ambiente

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da técnica de espectroscopia de impedância (EI) na região de radiofrequência do espectro eletromagnético. Temos como objetivo caracterizar as amostras cerâmicas com fase principal  $Ba_2CoNbO_6$  (BCNO) com as adições de  $CaTiO_3$  (CTO), que foram denominadas BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37. Através da impedância complexa busca-se obter informações da permissividade do material, das perdas dielétricas associadas ao material, da condutividade da amostra, do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) e da energia de ativação ( $E_a$ ) responsável por realinhar os dipolos elétricos a medida que a temperatura está variando. Todos esses parâmetros podem ajudar a fornecer uma interpretação das características do material estudado, que intimamente está relacionada com sua microestrutura. Os valores da permissividade  $\epsilon'$  e tangente de perda dielétrica são listadas na Tabela 5.5 nas frequências de 100Hz, 1kHz, 10KHz, 100kHz e 1MHz para a temperatura ambiente de 30°C.

Tabela 5.5 Permissividade e tangente de perda a temperatura ambiente das amostras BCNO-CTO

Amostra	100Hz		1KHz		10KHz		100KHz		1MHz	
	$\epsilon'$	Tg $\delta$	$\epsilon'$	Tg $\delta$	$\epsilon'$	Tg $\delta$	$\epsilon'$	Tg $\delta$	$\epsilon'$	Tg $\delta$
<b>BCNO</b>	3780	326	3350	34,9	3060	4,19	1550	1,56	121	4,15
<b>BCNO05</b>	896	419	491	76,9	231	16,8	119	3,67	55	1,23
<b>BCNO12</b>	351	7,25	164	1,98	85,5	0,70	55,4	0,30	44,5	0,14
<b>BCNO20</b>	236	3,41	114	1,11	63,3	0,48	44	0,23	36,8	0,10
<b>BCNO37</b>	936	3,65	406	1,28	221	0,51	1550	0,23	130	0,11

Fonte: Próprio autor

O maior valor de permissividade dielétrica foi para o BCNO00 que apresenta propriedades colossais, conforme a literatura. As menores perdas são para o composto BCNO20 e BCNO37 nas frequências de 1MHz, apresentado valores respectivos de 0,10 e 0,11. Para porcentagens de titânio acima de 20% tem-se uma grande concentração de titânio em mol. Como em nossa teoria há formação do titanato de estrôncio, que eleva

novamente a permissividade dielétrica do material em questão. Com o aumento da adição de titânio percebe-se que a tangente de perda diminui, sendo que acima da porcentagem de 20% a tangente de perda fica entre  $10^{-1}$  e  $10^{-3}$ , como estes valores de perda são pequenos este material pode ser utilizado como dispositivos que trabalham em RF. A Figura 5.13 mostra a variação da permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras analisadas: BCNO, CNO05, BCNO12, SCNO20, SCNO37.

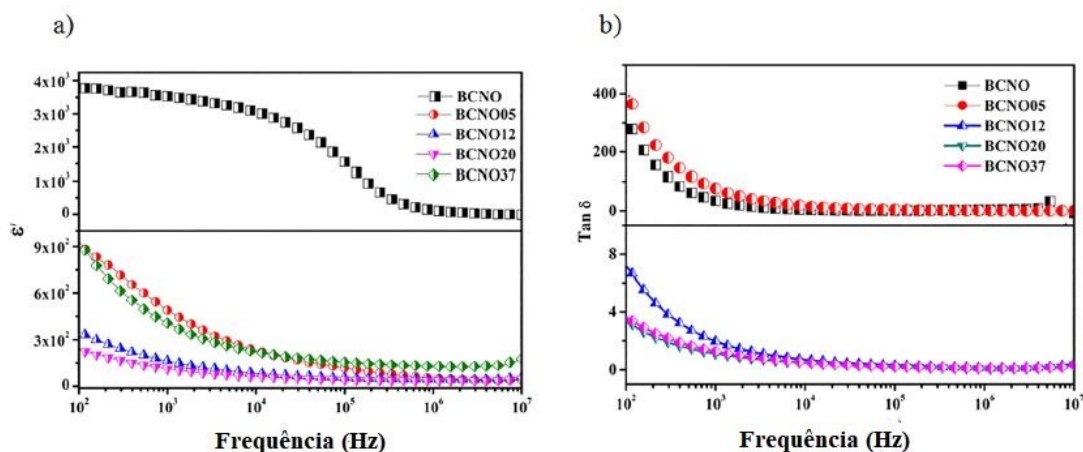
Pode-se observar para todas as amostras que os valores da permissividade dielétrica real ou constante dielétrica diminuem com o aumento da frequência e aumenta com valores maiores de temperatura. Este comportamento influencia a condutividade ac e mostra-se em toda a faixa de frequência. As mudanças com a frequência são devido aos processos de relaxação dielétrica, que ocorre devido ao atraso da polarização com respeito ao campo elétrico aplicado, sendo que a dispersão da constante real da permissividade com a frequência é característica de uma relaxação dielétrica. [60].

A figura 5.8 mostra a permissividade como função da frequência na faixa de 1Hz até 10MHz. A permissividade dielétrica do BCNO com a adição do CTO diminui com o aumento da frequência conforme mostra a Figura 5.8a, indicando um fenômeno de relaxação enquanto que os dipolos não seguem o campo elétrico em altas frequências ou efeitos de eletrodo.

Em baixas frequências as perdas dielétricas são mais altas para o BCNO e BCNO05, sendo explicado porque as perdas do BCNO são bem maiores que as perdas do CTO presente na amostra BCNO05. Para o BCNO05 a presença em mol do BCNO é muito maior que a presença em mol do CTO, ou seja, a concentração molar de BCNO é muito maior do que nas outras amostras, deste modo isto explica as proximidades das curvas nas Figura 5.8(a-b).

Para as amostras BCNO12, BCNO20 e BCNO37 a fração molar de CTO é muito maior que a fração molar de BCNO. As perdas dielétricas seguem uma tendência de queda devido ao CTO, como visto na Figura 5.8b, o maior valor de permissividade ocorre para a amostra a 100Hz, enquanto que a menor perda dielétrica ocorre para a amostra BCNO37 a 1MHz, conforme mostrado na Tabela 5.5.

Figura 5.8: a) Permissividade do BCNO-CTO e b) Tangente de perda das amostras BCNO-CTO



Fonte: Próprio autor

O diagrama de impedância ou diagrama de Nyquist do BCNO com adição de CTO em temperatura ambiente é mostrado na Figura 5.9, este diagrama é típico de material cerâmico e para o melhor ajuste das simulações foi utilizado dois circuitos RC em série, embora os resultados apresentem um semicírculo os circuitos estão associados com o grão e contorno de grão das cerâmicas. Nós utilizamos o elemento de fase constante (CPE), em vez da capacitância, pois o CPR é um elemento generalizado, vários fatores podem contribuir para o CPE, sendo um dos principais fatores a irregularidade da superfície dos eletrodos.

Tabela 5.6 Ajustes dos parâmetros dos circuitos equivalente para BCNO-CTO

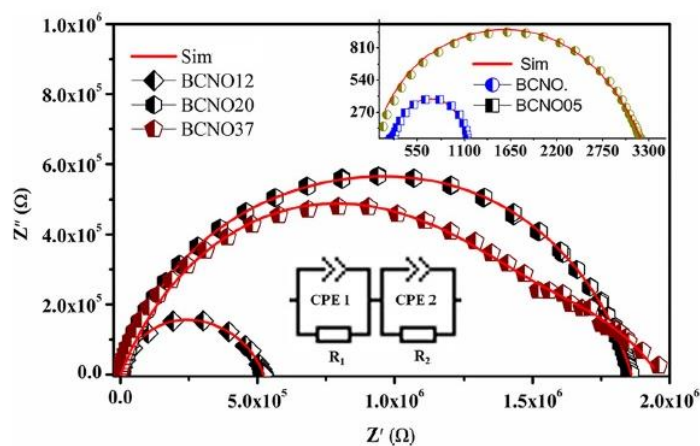
Amostra	Grão			Contorno de grão		
	$R_1(\Omega)$	$P_1$	$n_1$	$R_2(\Omega)$	$P_2$	$n_2$
BCNO	$3.01 \cdot 10^2$	$4.14 \cdot 10^{-6}$	0.400	$8.40 \cdot 10^2$	$1.45 \cdot 10^{-8}$	0.923
BCNO05	$3.00 \cdot 10^3$	$1.18 \cdot 10^{-8}$	0.696	$2.25 \cdot 10^2$	$4.19 \cdot 10^{-10}$	1,000
BCNO12	$2.72 \cdot 10^5$	$1.11 \cdot 10^{-8}$	0.702	$2.51 \cdot 10^5$	$4.51 \cdot 10^{-9}$	0.803
BCNO20	$1.22 \cdot 10^6$	$3.15 \cdot 10^{-9}$	0.764	$6.43 \cdot 10^5$	$1.24 \cdot 10^{-9}$	0.796
BCNO37	$1,35 \cdot 10^6$	$1.76 \cdot 10^{-9}$	0.726	$6.08 \cdot 10^5$	$1.28 \cdot 10^{-7}$	0.545

Fonte: Próprio autor



A adição de CTO aumentam consideravelmente a impedância do BCNO, como se percebe pela Tabela 5.6, que mostra valores crescentes para a resistência  $R_1$  e  $R_2$ . Os valores de  $n$  para o grão estão na faixa de 0,4 – 0,7, indicando que o CPE é relacionado a difusão de cargas relativa a segunda lei de Fick. Para o contorno de grão  $n$  é próximo de 1 para o BCNO e BCNO05, indicando que o CPE representado é muito mais capacitivo, enquanto para o BCNO12, BCNO20 e BCNO37 diminui para 0.545.

Figura 5.9 Diagrama de impedâncias complexas em temperatura ambiente BCNO-CTO.



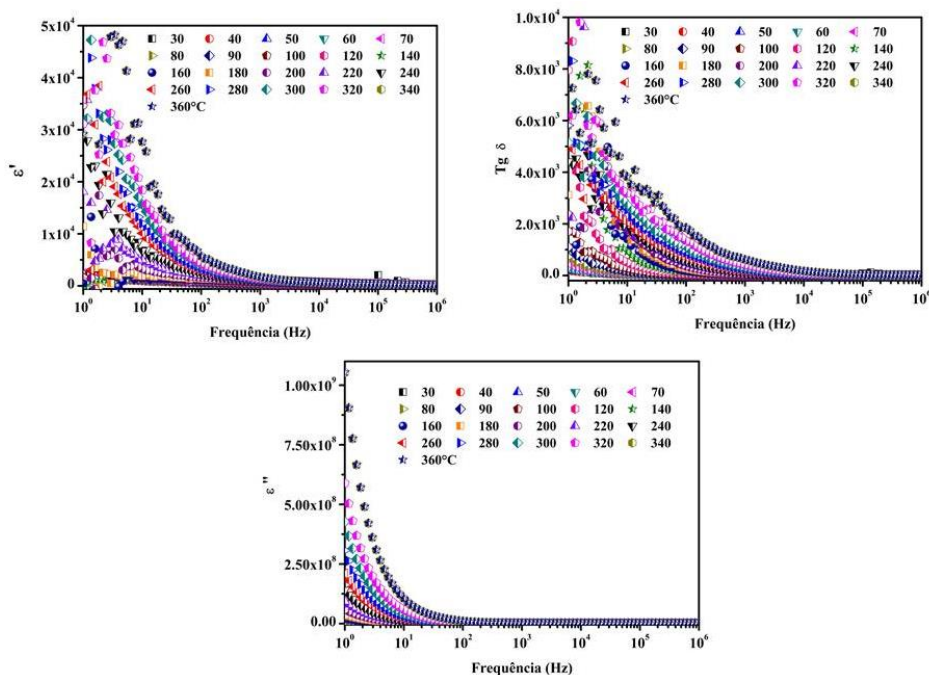
Fonte: Próprio autor

## 5.6 Espectroscopia de impedância com variação de temperatura

A Figura 5.10 mostra a variação da permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras analisadas: BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20, BCNO37. Pode-se observar para todas as amostras que os valores da permissividade dielétrica real ou constante dielétrica diminuem com o aumento da frequência e aumenta com valores maiores de temperatura. Este comportamento influencia a condutividade AC e mostra-se em toda a faixa de frequência. As mudanças com a frequência são devido aos processos de relaxação, segundo (JONSCHER, 1999) a dispersão da constante real da permissividade com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica explicado qualitativamente por suposição que o mecanismo no processo de polarização das eletrocerâmicas é similar ao do processo de condução

Figura 5.10: a) Variação da permissividade dielétrica, b) Tangente de perda dielétrica, c) Permissividade imaginária em função da frequência e temperatura das amostras

### BCNO-CTO



Fonte: Próprio autor

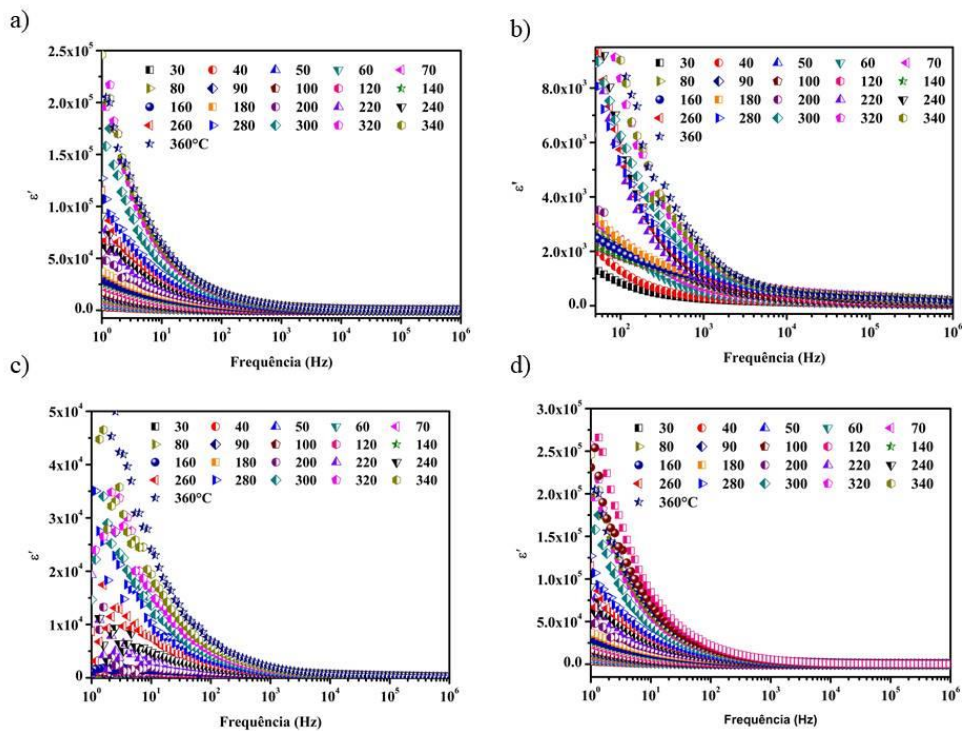
A dependência da parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) em relação a frequência é mostrada na Figura 5.9a, que é observado que o BCNO exibe altos valores para constante dielétrica em baixa frequência e os valores com o aumento da frequência e temperatura diminuem, alto valor da permissividade real é característica de material dielétrico, em baixa frequência os dipolos seguem o campo e  $\epsilon'$  é igual a  $\epsilon_s$ , que é o valor da constante dielétrica em campo quase estático. Como a frequência aumenta os dipolos começam a ficar atrasados, ou seja, não conseguem seguir o campo diminuindo assim a permissividade real, portanto  $\epsilon' = \epsilon_\infty$ . Observe pela figura que a permissividade dielétrica cai rapidamente. A perda dielétrica é afetada por fatores intrínsecos como estrutura do cristal e fatores como porosidade, sinterização e outros. Pela figura 5.9b percebe-se que a perda dielétrica em temperatura ambiente é muito alta e em baixa frequência é muito dispersa, isso pode ser explicado pela alta concentração de dipolos e portadores de cargas com grande mobilidade e também pelo alto grau de porosidade apresentado na picnometria. A medida que a frequência aumenta a perda vai caindo

acentuadamente, pois esses dipolos que estavam dispersos começam a se alinhar com o campo elétrico e se desalinham rapidamente, neste momento há uma queda da perda havendo um aumento do fator de qualidade do material. A Figura 5.9c mostra a parte imaginária da permissividade, ou seja, a permissividade imaginária, percebe-se que diminui acentuadamente com o aumento da temperatura e frequência. Jonscher afirma que a permissividade imaginária depende inteiramente do meio material, na Figura 5.9c, a permissividade imaginária dependente da frequência e temperatura representa tipicamente um material cerâmico, onde o material analisado apresenta mecanismo de polarização que coexiste e interagem entre eles somente com a presença do campo elétrico, sendo a permissividade imaginária mostrada como a soma das contribuições dos mecanismos individuais. Os valores da permissividade imaginária para baixas frequências apresentam-se bastante altos e diminui com o aumento da frequência e temperatura, devido a isso os valores da tangente de perda dielétrica também são elevados ( $Tg\delta = \epsilon''/\epsilon'$ ). É interessante notar que outros trabalhos sobre perovskitas contendo Cobalto e Nióbio também apresentam valores altos de constante dielétrica, tangente de perda dielétrica e constante dielétrica imaginária. Trabalhos como o de Yanez-Vilal et al. mostram que o tamanho da partícula mostram um papel importante na explicação para altos valores de constante dielétrica, ou seja, quanto maior o tamanho da partícula maior sua constante dielétrica.

A Figura 5.11(a-d) mostram as permissividades imaginárias em relação a frequência e temperatura para as amostras BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37, respectivamente. A Figura 5.10 a) e d) mostram que com a adição de CTO houve um aumento significativo para a permissividade do material, o interessante que nessas proporções foram encontradas as maiores densidades relativas e na figura 5.11b e c foram encontrados os menores valores na ordem da permissividade, que foram nessas amostras que encontramos os menores valores de densidades relativas e as maiores porosidades. A Figura 5.11b mostra uma grande dispersão em baixas frequência, essa dispersão foi ocasionada pelo intervalo de medidas, ou seja apenas erro de medida, nas demais figuras observa-se um comportamento típico de matérias cerâmicos, onde com o aumento da frequência e temperatura há o aumento da permissividade dielétrica. As figuras mostram um relaxamento que é observado em toda a faixa de temperatura com diminuição gradual da permissividade real com o aumento da frequência. A natureza da permissividade em um campo alternado em baixa frequência, que é verificada em todas as adições de CTO, obedece a relação  $f \ll 1/2\pi\tau$ , onde  $\tau$  é o tempo de relaxação, dipolos

seguem o campo e  $\epsilon_R$  aproximadamente igual a  $\epsilon_s$ . Como a frequência aumenta os dipolos não conseguem alcançar o campo e a permissividade real levemente diminui. Quando a frequência alcança a frequência característica  $f = 1/2\pi\tau$ , os dipolos não seguem mais o campo, então se aproximadamente igual a  $\epsilon_\infty$ , qualitativamente esse é o comportamento observado em todas as adições da Figura 5.11.

Figura 5.11: Permissividade real em função da temperatura e frequência para as amostras a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37

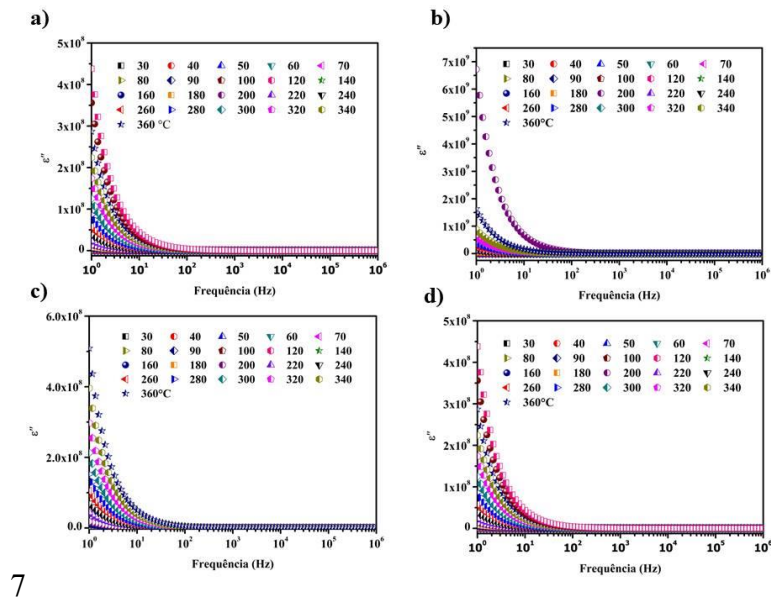


Fonte: Próprio autor

A Figura 5.12(a-d) mostram a permissividade imaginária para as amostras BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37. Em todas as amostras temos um comportamento típico de cerâmicas, pois temos um aumento dos valores da impedância imaginária com o aumento da temperatura e frequência, as figuras mostram valores menores na sua magnitude em relação a amostra BCNO, Figura 5.12(a-d). Altos valores na permissividade imaginária está diretamente relacionada com a tangente de perda dielétrica, Figura 5.13(a-d), pois percebemos uma dispersão em baixa frequência com o aumento da temperatura, sendo mais acentuada na Figura 5.12b, que provavelmente apresenta medidas desconexas ou pode ser atribuído a cargas espaciais. As curvas da

tangente de perda para as amostras adicionadas apresentam o mesmo comportamento da amostra BCNO, Figura 5.10b, praticamente a adição de CTO não alterou a tangente de perda do material.

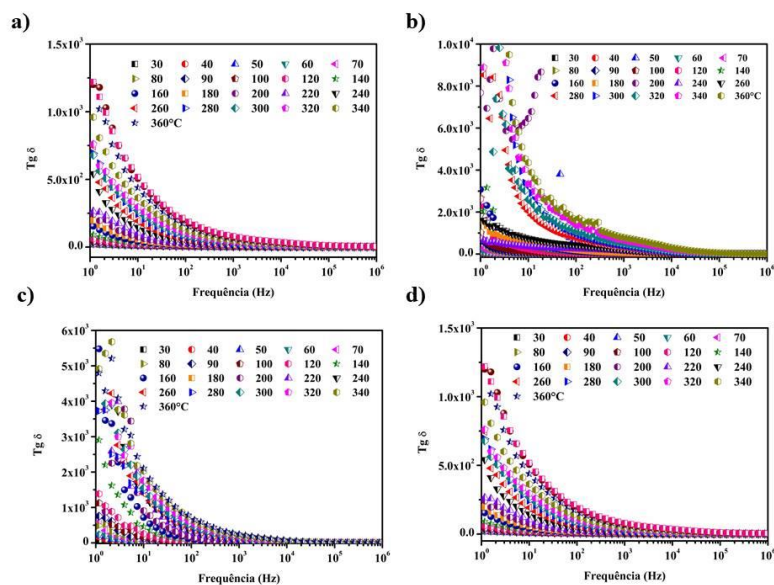
Figura 5.12: Permissividade imaginária para as amostra a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37



7

Fonte: Próprio autor

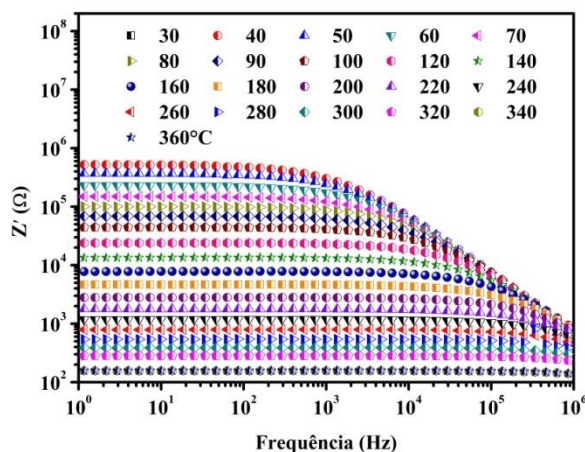
Figura 5.13: Tangente de perda dielétrica para a amostra a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37



Fonte: Próprio autor

A análise de espectroscopia de impedância complexa é uma poderosa técnica para a caracterização do comportamento elétrico de materiais cerâmicos, onde uma onda sinusoidal é aplicada e a resposta em corrente alternada é analisada. A Figura 5.14 e a Figura 5.15(a-d) mostram a impedância real medida como função da frequência em diversas temperaturas, que fornece importante detalhes sobre o comportamento de condução dos materiais. As figuras mostram a faixa de frequência de 1Hz até 1MHz e variação de temperatura de 30°C até 360°C. A Figura 5.14 mostra claramente com a ajuda das curvas traçadas em log que a magnitude da impedância real, que representa a resistência elétrica diminui com o aumento da frequência e da temperatura, ainda analisando esta figura pode-se perceber que a região independente da frequência aumenta com o aumento da temperatura indo de  $10^3$ , onde a impedância é de  $4 \cdot 10^5 \Omega$ , para baixas frequências até o limite de  $10^6$ , onde a impedância é de  $50 \Omega$ , para altas frequências. Altos valores da impedância real em baixa frequência indicam predomínio dos efeitos de polarização, para a Figura 5.15(a-d) que apresentam as amostras BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37 adicionadas com CTO pode-se perceber claramente que a magnitude da impedância em relação a amostra pura é levemente maior, indicando que o CTO adicionado apresentou pouca influência para a impedância real quando adicionada ao BCNO. Percebe-se que a região independente da frequência é praticamente a mesma ou seja, vai de  $10^3$  Hz, onde a impedância real é de  $1 \cdot 10^6 \Omega$ , até 1MHz, onde a impedância real é de  $200 \Omega$ . Todas as amostras apresentam o mesmo comportamento.

Figura 5.14: Impedância real da amostra BCNO com variação de temperatura e frequência.

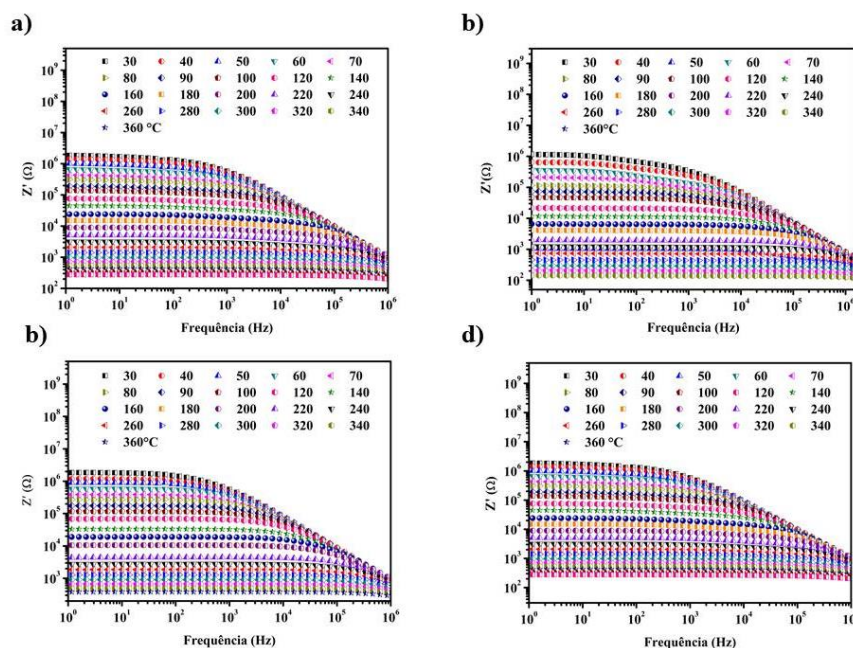


Fonte: Próprio autor



Observando com mais detalhes percebe-se que em todas as amostras da Figura 5.15, há pelo menos um processo de coalescência, que vai reduzindo da região de baixa frequência para uma região de alta frequência. A impedância de todas as amostras convergem para um ponto como se percebe, isso é devido a diminuição da barreira de energia com possível liberação de cargas espaciais. Este fenômeno tem sido notado para todas as temperaturas medidas.

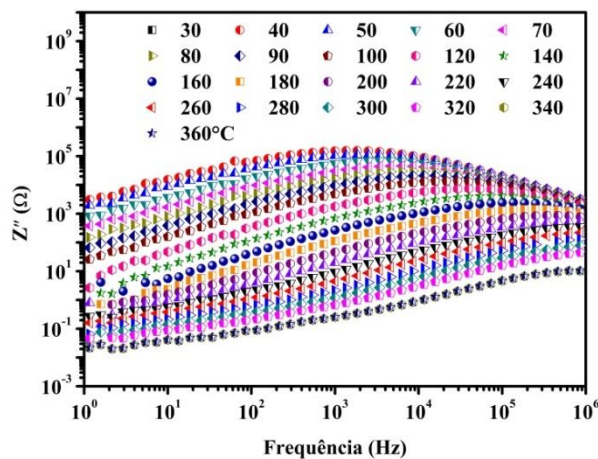
Figura 5.15: Impedância real com variação de temperatura e frequência para as amostras a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37



Fonte : Próprio autor

É sabido que o comportamento das cargas espaciais dos portadores depende da frequência, conseqüentemente, a fim de aprofundar compreensão deste efeito e dos processos de relaxação, a dependência da frequência da parte imaginária da impedância com frequência em diferentes temperaturas foram analisadas para todas as amostras e os resultados mostrados na Figura 5.16 e Figura 5.17(a-d). Na Figura 5.16 temos um pico que vai se deslocando para altas frequências com o aumento da temperatura. Pode-se observar um máximo em todas as temperaturas. O deslocamento se dá para frequência que vai de  $10^3$  até 1MHz, e indica um processo de condução ativo sempre com reorientação dos dipolos, que são característicos de materiais que apresentam permissividade elevada, bem com o processo de condução devido ao efeito de grão, contorno de grão e eletrodo em menor escala. Todos os picos estão se deslocando para altas frequências.

Figura 5.16: Impedância imaginária com variação de temperatura e frequência para amostra BCNO



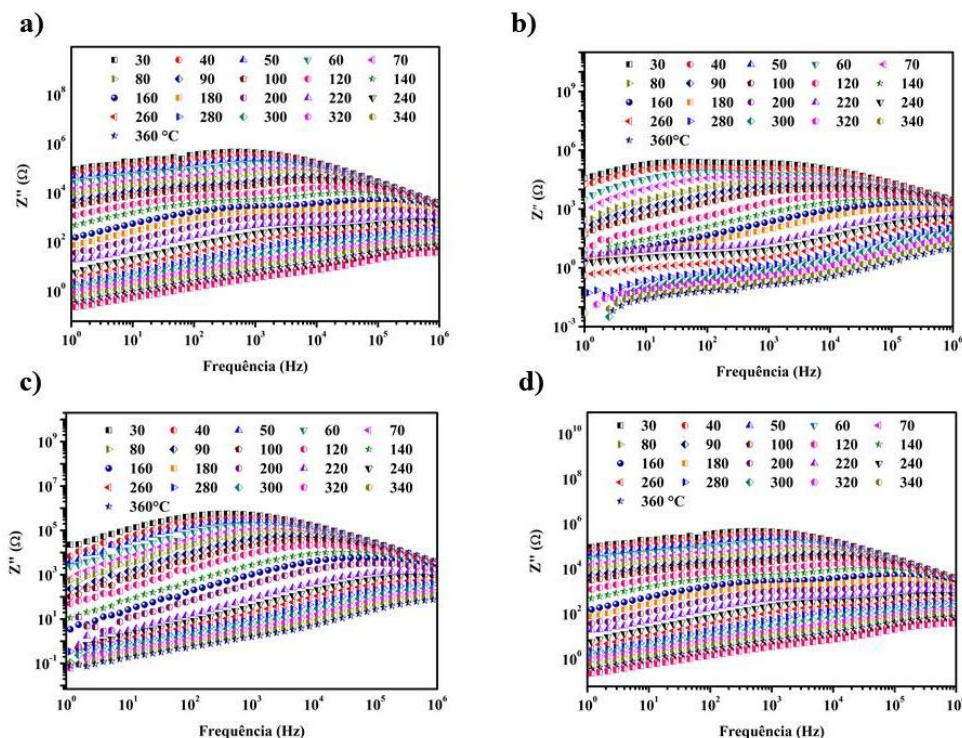
Fonte: Próprio autor

Na Figura 5.17(a-d), observa-se o aumento da magnitude dos valores de impedância imaginária em relação ao BCNO, em todas as amostras há o deslocamento da frequência de pico em relação ao aumento de temperatura. O pico de impedância levemente diminui com o aumento da temperatura, isto pode ser atribuído a reorientação dos dipolos em temperatura mais elevadas com um aumento da impedância complexa momentaneamente, após um processo de relaxação uma condução ativa que dá como resultante uma diminuição nos valores de impedância complexa, observando ainda com mais detalhe as figuras da impedância imaginária percebe-se uma distribuição e um alargamento simétrico em todas as adições de CTO nas frequências que vão de  $10^2$  Hz a  $10^6$  Hz, sugerindo uma relação, sendo que o CTO contribuiu fortemente para essa simetria e distribuição, sendo consistente com o caráter difuso das duas fases BCNO e CTO, associados com diferentes ordenamentos dos íons.

A equação  $\omega RC = 1$  é satisfeita, onde R é a resistência e C é a capacitância correspondente ao circuito RC correspondendo ao processo, em todos os gráficos  $Z''$  versus a frequência com grandes valores de R são dominantes.



Figura 5.17: Impedância imaginária das amostras adicionadas a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37

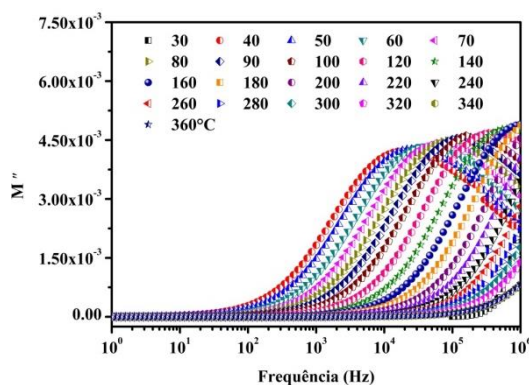


Fonte Próprio autor

A Figura 5.18 mostra o gráfico do módulo elétrico imaginário em relação a frequência. Com o aumento da temperatura e frequência há um visível deslocamento do pico do módulo elétrico em relação a frequência, como já mencionado anteriormente em altas frequências a variação do campo elétrico é muito rápido, consequentemente os dipolos não conseguem se alinhar com o campo aplicado, sendo a contribuição para a polarização de pouca relevância, portanto as regiões que estão abaixo do pico do módulo elétrico imaginário mostra a região onde os portadores de carga se movem a longa distância, que representa o contorno do grão, acima do pico de máximo os portadores de carga estão confinados em poços de potencial, consequentemente movendo-se a pequenas distâncias, sendo este processo ocorrendo no interior do grão. Observa-se na figura 5.19(a-d) que os picos se movem para maiores frequências com o aumento da temperatura, o mesmo ocorrendo para as Figura 5.18, ou seja os picos também estão se deslocando com aumento da temperatura para o lado de maior frequência. Os espalhamento dos picos indicam um tempo de relaxação e que os processos de condução e polarização são termicamente ativados. Todas as figuras do modulo elétrico imaginário pura e adicionada mostram apenas um processo de

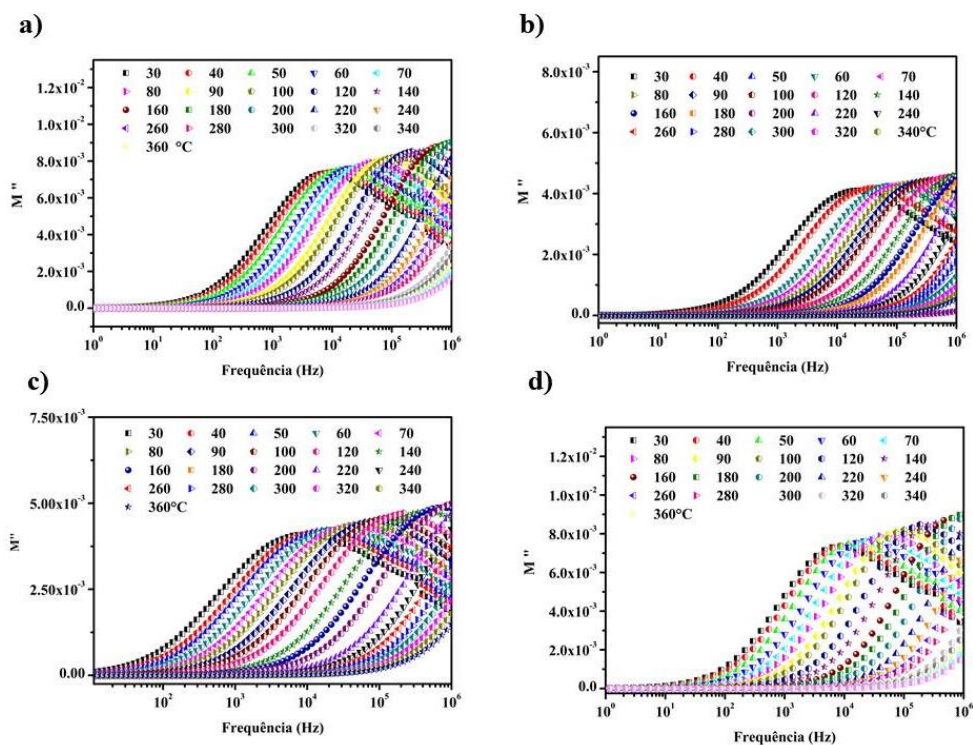
relaxação. Essa distribuição dos tempos de relaxação implica numa ampla distribuição de resistividade e/ou permissividade dielétrica relativa nas amostras. O deslocamento dos picos de  $Z''$  e  $M''$  movimentando-se para altas frequências na amostra pura e adicionadas mostram uma longa faixa de condutividade, isso é indicativo de sistemas com alta permissividade.

Figura 5.18: Módulo elétrico imaginário como função da temperatura e frequência



Fonte: Próprio autor

Figura 5.19: Módulo imaginário elétrico com variação de temperatura para as amostras adicionadas com CTO a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.



Fonte: Próprio autor

A Figura 5.20 e Figura 5.21(a-d) mostra o módulo elétrico real da amostra BCNO e amostras adicionadas com CTO. A análise do módulo complexo representa um bom estudo e aproximação na análise da polarização, onde se verifica os processos de portadores no material, ou seja, a nível de volume no grão. As curvas do módulo dielétrico são mais expressivas para sistemas dielétricos que apresentam menor valor de capacitância, sendo representada pelas Equações 5.3, 5.4 e 5.5

$$M' = \frac{\varepsilon'_r}{a} \quad (5.3)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{a} \quad (5.4)$$

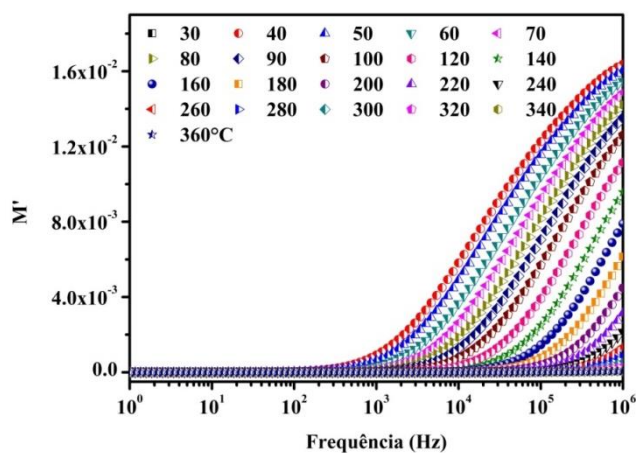
$$a = \varepsilon'^2 + \varepsilon''^2 \quad (5.5)$$

Analisando a Figura 5.20 e Figura 5.21(a-d) , ou seja, em todas as amostras até a frequência de  $2 \cdot 10^2$  Hz, ou seja, em baixa frequência o valor do módulo real é praticamente nulo, e a medida que a frequência vai aumentando ele alcança um valor máximo, Equação 5.6

$$M_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty} \quad (5.6)$$

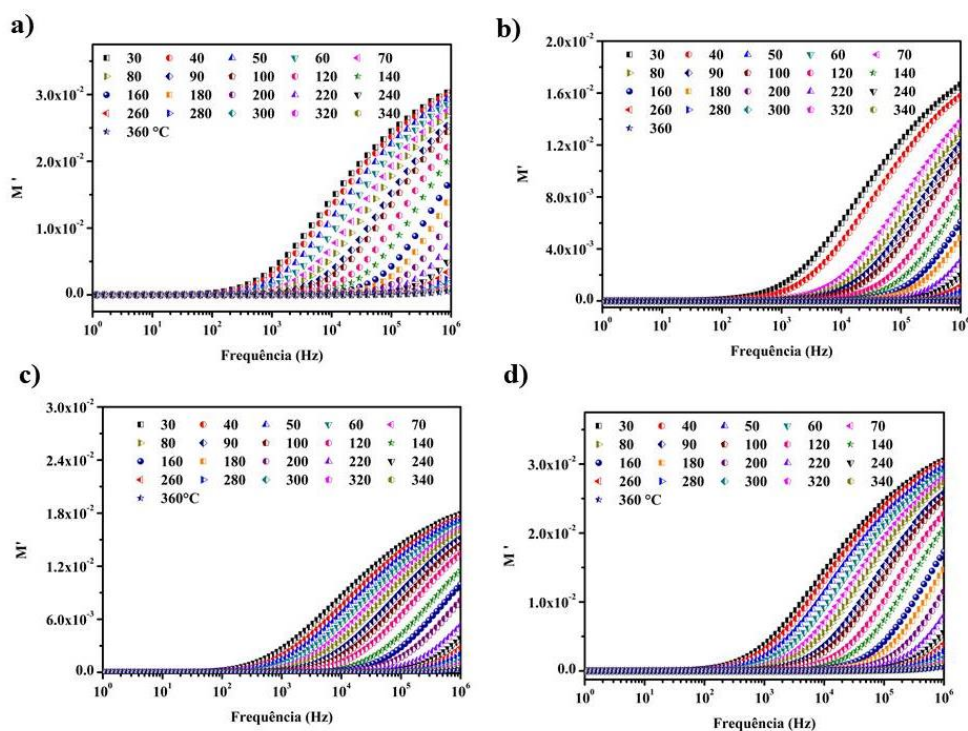
Para todas as amostras este valor máximo vai de  $10^4$ Hz até  $10^6$ Hz, nessa faixa esta contido todos os pontos de máximo do módulo real. Após este valor máximo se observarmos atentamente tem-se uma queda no módulo, pose-se atribuir este efeito a forças restauradoras dominando a mobilidade dos portadores de carga sob ação do campo elétrico induzido. Essas características podem indicar que a polarização de eletrodos podem ser desprezadas no material e esse tipo de comportamento reforça os fenômenos condutivos devido ao longo tempo que os portadores de cargas estão se movimentando. Percebe-se ainda que para a amostra pura e as adicionadas com CTO não houve influencia direta do CTO nas amostras, mesmo percebendo a grande quantidade em massa de CTO misturada a fase BCNO, que no caso foi 5%, 12%, 20% e 37% de CTO.

Figura 5.20: Módulo dielétrico real como função da temperatura e frequência



Fonte: Próprio autor

Figura 5.21: Módulo dielétrico imaginário como função da temperatura e frequência das amostras adicionadas com CTO a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37



Fonte: Próprio autor

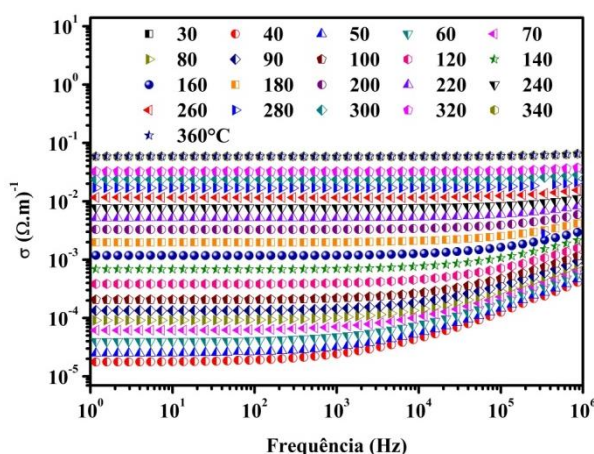
A figura 5.22 e Figura 5.23(a-d) investiga a condutividade AC da amostra BCNO e amostras adicionadas com CTO com aumento da frequência e variação da temperatura. A faixa de frequência estudada foi de 1Hz até 1MHz, que verificou o aumento da condutividade com o aumento da temperatura, e estes valores podem ser

explicados pela impedância real que na mesma faixa de frequência apresentam altos valores. O estudo da permissividade em 1Hz para todas as acurvas mostram o comportamento da condutividade DC, e ainda mostram curvas comportadas. Pelo estudo do comportamento da condutividade AC a dispersão observada nas amostras pode ser explicada com base na polarização, pois a estrutura do material não é homogênea e ainda pelos altos valores da impedância real observadas na amostra BCNO e adicionadas com CTO. Dos resultados obtidos pela condutividade DC pode-se afirmar que segue a relação de Arrhenius, Equação 5.7.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (5.7)$$

Onde  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação do material,  $K$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura absoluta. Em relação a amostra pura BCNO a magnitude da condutividade aumenta levemente para as amostras adicionadas. A baixa temperatura há uma região onde curvas contínuas de dispersão da condutividade são observadas para a amostra BCNO e adicionadas, sendo que os padrões de condutividade aproximam-se em alta frequência, convergindo para uma mesma temperatura, ou seja região dependente de cargas espaciais. O aumento da condutividade com a temperatura indica que a condução elétrica é um processo termicamente ativado para todas as amostras

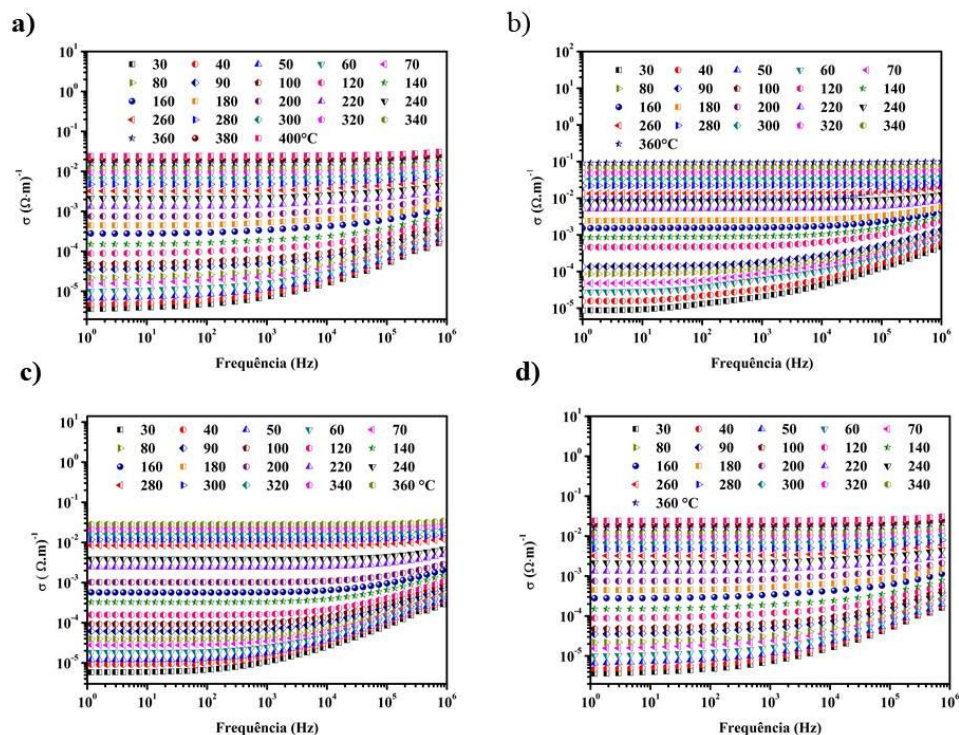
Figura 5.22: Condutividade como função da temperatura e frequência para a amostra BCNO



Fonte: Próprio autor.



Figura 5.23: Condutividade como função da temperatura e frequência para as amostras adicionadas com CTO a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37



Fonte: Próprio autor

As energias de ativação para a amostra BCNO e adicionadas com CTO são mostradas na Figura 5.24 e Figura 5.25(a-d). As matrizes eletrocêramicas são consideradas como capacitor de multicamadas, que consiste de camadas condutivas, que são os grãos que apresentam condutividade, constante dielétrica e separadas por finas camadas resistivas, que são os contornos de grão, que também apresentam condutividade, constante dielétrica, que de acordo com os modelos de Wagner, Maxwell e teoria de Koops, sendo que o inverso da capacitância nos fornece a admitância ( $Z^{-1}=Y$ ), desse capacitor de múltiplas camadas, que aumenta com a frequência. As energias de ativação vistas na Figura 5.24 e Figura 5.25(a-d) foram calculadas pela condutividade a 1Hz e pelo máximo do pico da impedância imaginária, pois é uma região onde há um indicativo de transição de faixa de mobilidade longa para a curta, com o aumento da frequência e temperatura para os portadores de carga envolvidos no processo, neste processo também foi analisado o módulo imaginário dielétrico. Dados obtidos nas Figuras 5.22 e Figura 5.23 para os valores de condutividade DC para todas as temperaturas e dos dados observados nas Figuras 5.18 e 5.19(a-d) (valores de pico máximo), obteve-se a Figura 5.24 e 5.25(a-d) das energias de ativação. A natureza da

variação de  $\sigma_{DC}$  em 1 Hz contra  $10^3/T$  e frequência máximo de pico ( $f_{max}$ ) versus  $10^3/T$  com a temperatura obedece a relação de Arrhenius. A energia de ativação foi calculada pelo pico de máximo da impedância imaginária e comparado ao valor da condutividade em 1Hz da amostra BCNO. Os valores comparados da energia de ativação para ambos os espectros, indicam que nesse processo de condução e relaxação temos os mesmos tipos de portadores de cargas envolvidos. A Tabela 5.7 mostra as energias de ativação calculadas pela condutividade DC em 1Hz e pelo pico máximo da impedância imaginária em diferentes temperaturas para as amostras BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37.

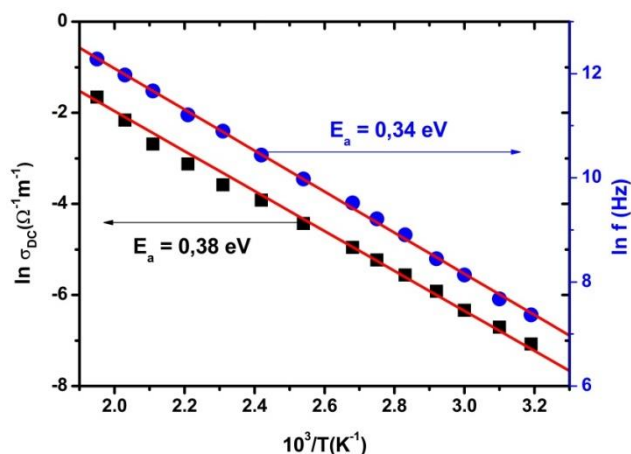
Tabela 5.7: Energia de ativação calculada pela condutividade DC, em 1Hz e pelo máximo do pico da impedância imaginária para as amostras BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37

<b>AMOSTRAS</b>					
	<b>BCNO</b>	<b>BCNO05</b>	<b>BCNO12</b>	<b>BCNO20</b>	<b>BCNO37</b>
<b>Ea (eV)</b>					
<b>Condutividade em 1Hz</b>	0,38	0.45	0.45	0.43	0.45
<b>Ea (eV)</b>					
<b>Frequência de pico Z''</b>	0.34	0.47	0.45	0.43	0.47

Fonte: Próprio autor

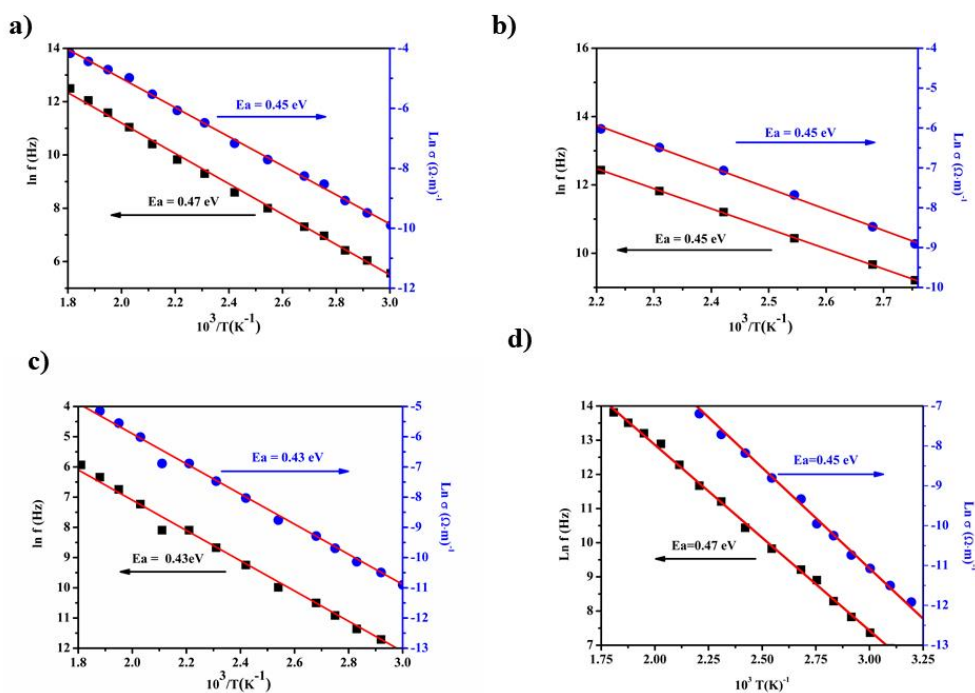
A Figura 5.24 mostra a energia de ativação do BCNO e a Figura 5.25(a-d) mostra a energia de ativação das amostras adicionadas com CTO. Nestas figuras são apresentadas as energias de ativação com contribuição dos grãos e contornos de grãos, que serão vistos com mais detalhes na análise dos diagramas de Nyquist. Percebe-se que com o aumento da adição de óxido de titânio a energia de ativação calculada em cada amostra pela condutividade em 1Hz e pela frequência de pico da impedância imaginária os valores estão muito próximos e permanecem praticamente os mesmo valores apresentados para a amostra pura, em todos os casos o contorno de grão contribuem muito mais para a condução do que os caminhos de fácil condução. (ABRANTES; LABRINCHA; FRADE, 2000; BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; KE; FAN; HUANG, 2009), portanto permanecendo os valores muito próximos nas amostras mencionadas.

Figura 5.24: Energia de ativação da amostra BCNO



Fonte: Próprio autor

Figura 5.25: Energia de ativação das mostras a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 5.8 apresenta os valores calculados do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC), em um intervalo de 30°C a 100°C. Observando a tabela os valores de TCC apresentaram altos valores. O menor valor encontrado para o TCC foi de -3512,47 ppm./°C<sup>-1</sup> para a amostra BCNO na frequência de 1Hz, o que mostra uma determinada instabilidade perante uma variação de temperatura de 30°C. O interessante para o estudo é que o valor de TCC apresentasse valor nulo para minimizar os efeitos da



variação de temperatura ambiente. A tabela ainda nos mostra uma mudança de sinal entre as amostras BCNO e BCNO05 e entre a amostra BCNO12 e BCNO20 na frequência de 1Hz, mostrando que pode-se ter uma região de estabilidade nessas concentrações. Grandes variações na capacitância podem ser interessantes para o projeto de sensores que são sensíveis a variação de temperatura (RODRIGUES, 2014).

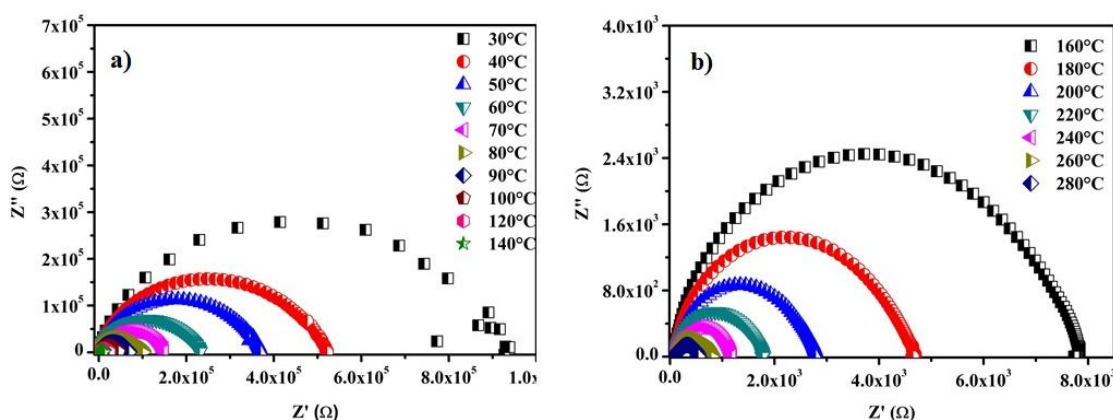
Tabela 5.8: Valores do TCC para os compósitos BCNO-CTO

Frequência	1Hz	10Hz	100Hz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz
Amostra							
BCNO	-3512,47	36664,69	18140,32	20997,29	14969,89	8036,80	3252,70
BCNO05	65617,43	78231,29	57142,86	22234,16	12242,09	5591,28	2380,95
BCNO12	-2397,71	2533,13	18256,75	40349,26	22062,23	10572,16	4644,76
BCNO20	9166,77	7123,83	11975,90	16415,08	12559,33	6210,64	256288
BCNO37	65617,43	78231,29	57142,86	22234,16	12242,09	5591,28	2380,95

Fonte: Próprio autor

A condutividade em baixa frequência para todas as amostras sofre uma grande variação com o aumento da temperatura e da adição do titanato de cálcio, indicando rápida dependência em relação a frequência. Esta clara variação da condutividade com frequência é característico de processos de relaxação de dipolos. O efeito da condutividade de interior de grão contribui para a condutividade resultante da amostra. Os processos de relaxação que ocorrem nas amostras podem ser mais bem avaliados pelos diagramas de Nyquist das amostras estudadas na Figura 5.26 e 5.27. Essas figuras, que constituem a parte real da impedância e a parte imaginária da impedância são obtidas experimentalmente e por simulação numérica para todas as amostras. Os semicírculos de impedância descrevem os efeitos de grão e contorno de grãos. As formas dos picos aparecem nas regiões de alta e baixa frequência. Os semicírculos são combinados por duas combinações em paralelo de resistência  $R$  e capacitância  $C$ , que estão conectados em série. Um lado relaciona-se com o grão e o outro com o contorno de grão para a amostra analisada. Os elementos que serão analisados são a resistência de grão ( $R_g$ ), capacitância de grão ( $C_g$ ), resistência do contorno de grão ( $R_{cg}$ ) e capacitância do contorno de grão ( $C_{cg}$ ). A Figura 5.26(a-b) mostra o diagrama de Nyquist para o BCNO que foi traçado pela impedância imaginária e pela impedância real. A figura mostra os semicírculos da impedância complexa que são típicos de cerâmicas e que exibem algum grau de depressão em vez de um semicírculo centrado na abscissa do eixo x, que é uma evidência de distribuição de tempos de relaxação.

Figura 5.26: Impedância complexa  $Z' \times Z''$  da amostra BCNO em faixas de temperatura diferentes a) 30°C-140°C, b) 160°C-280°C



Fonte: Próprio autor

A Figura 5.27 mostra os ajustes que foram realizados através do programa EIS Spectrum Analyser para o BCNO. Esta figura mostra que os resultados teóricos e experimentais estão concordando, pois a diferença é bem pequena. Nestes ajustes buscou-se observar o processo de condução e explicar de forma sucinta os processos de relaxação. O melhor fit para os dados experimentais foi obtido ajustando dois semicírculos com circuito equivalente compreendido de elemento  $RC$  e elemento constante de fase ( $CPE$ ) conectado em série. O  $CPE$  é um elemento de circuito não intuitivo que foi descoberto em investigações para resposta reais dos sistemas e pode ser calculado pela Equação 5.8.

$$Z_{CPE} = p^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (5.8)$$

Onde  $p$  é um fator de proporcionalidade tendo valores numéricos,  $\omega = 2\pi f$  e  $n$  é um elemento que caracteriza o deslocamento da fase, o  $CPE$  pode representar um resistor, uma resistência ou uma indutância, dependendo de seu valor. Para  $n$  exatamente 0.5 ele dá a impedância Warburg. Para  $n = 1$  o  $CPE$  é um capacitor, para  $n = 0$  o  $CPE$  é um resistor e para  $n = -1$  ele torna-se uma indutância, portanto o  $CPE$  é um elemento generalizado que é influenciado por fatores como espessura da amostra, corrente não uniforme e distribuição de reações não homogêneas na superfície do eletrodo, ou seja deformações. Os parâmetros  $R$ ,  $p$  e  $n$  foram obtidos por software e apresentam valores que são dependentes da temperatura. Para a amostra BCNO as resistências  $R_1$  e  $R_2$  diminuem quando as temperatura aumentam devido ao aumento da

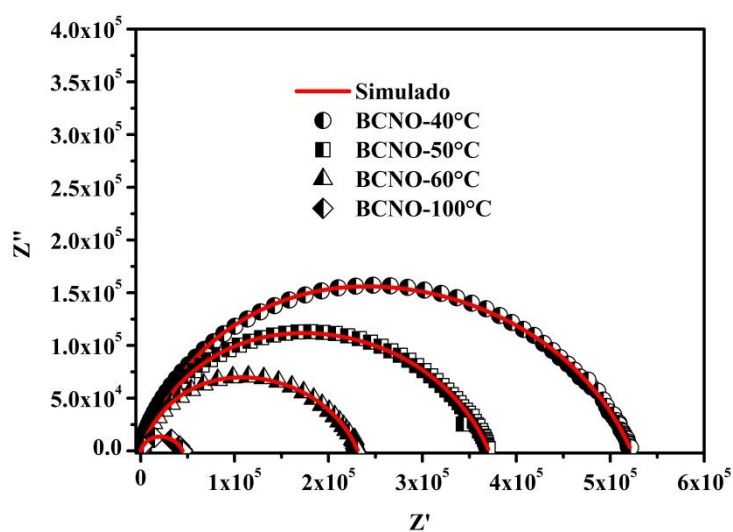
condutividade. O Parâmetro  $n$  durante a evolução dos ajustes que foram realizados no intervalo de  $40^\circ$  a  $260^\circ$  foram sempre decrescentes, ou seja,  $n$  se aproxima de zero para as temperaturas mais altas o que devemos concluir que o grão é um elemento resistivo e o contorno de grão como  $n$  apresenta sempre valores superiores a 0,71 o contorno de grão é bastante capacitivo, com exceção para a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , onde o valor de  $n$  é pequeno e se aproximando de um elemento resistivo. A Figura 5.29 mostra o ajuste realizado para algumas temperatura do BCNO, observa-se que da diferença entre o experimental e teórico é muito pequena mostrando a validade das simulações;

Tabela 5.9: Ajuste dos circuitos equivalentes para a amostra BCNO

BCNO						
Temperatura	Grão			Contorno de Grão		
	$R_1$	$P_1$	$n_1$	$R_2$	$P_2$	$n_2$
$40^\circ\text{C}$	$2,44 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^{-9}$	0,81	$2,78 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^{-8}$	0,25
$50^\circ\text{C}$	$1,52 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^{-9}$	0,82	$2,19 \cdot 10^5$	$9,31 \cdot 10^{-9}$	0,71
$60^\circ\text{C}$	$1,07 \cdot 10^5$	$1,65 \cdot 10^{-9}$	0,81	$1,24 \cdot 10^5$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	0,71
$100^\circ\text{C}$	$2,26 \cdot 10^4$	$2,04 \cdot 10^{-9}$	0,81	$2,20 \cdot 10^4$	$2,08 \cdot 10^{-8}$	0,71
$120^\circ\text{C}$	$1,19 \cdot 10^4$	$2,00 \cdot 10^{-9}$	0,81	$1,22 \cdot 10^4$	$2,08 \cdot 10^{-8}$	0,71
$160^\circ\text{C}$	$7,29 \cdot 10^3$	$4,64 \cdot 10^{-9}$	0,75	$5,36 \cdot 10^2$	$3,89 \cdot 10^{-8}$	0,99
$200^\circ\text{C}$	$2,80 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^{-8}$	0,71	$1,26 \cdot 10^{-13}$	$5,86 \cdot 10^{-9}$	0,96
$220^\circ\text{C}$	$3,60 \cdot 10^1$	$7,05 \cdot 10^{-6}$	0,10	$1,74 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^{-8}$	0,71
$260^\circ\text{C}$	$9,65 \cdot 10^1$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	0,02	$6,97 \cdot 10^2$	$1,16 \cdot 10^{-8}$	0,75

Fonte: Próprio autor

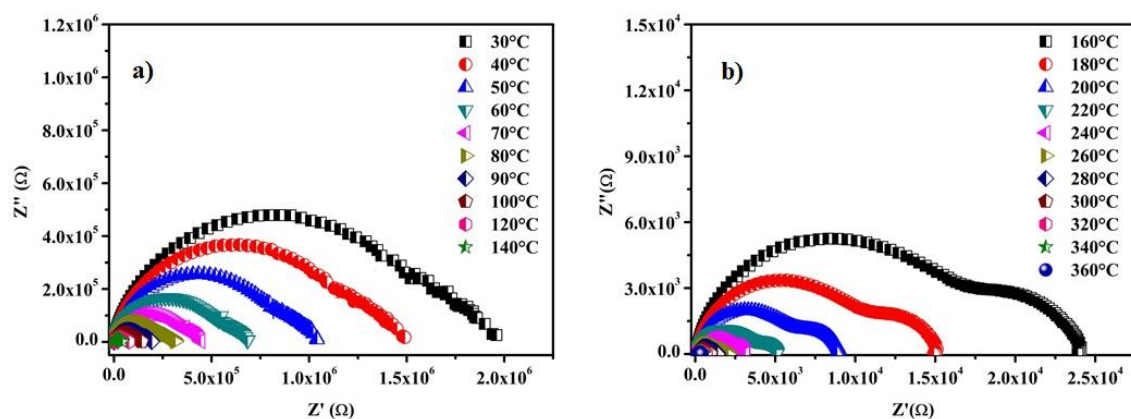
Figura 5.27: Fits dos Diagrama de Nyquist para a amostra BCNO.



Fonte: Próprio autor

Para a amostra BCNO05 a Figura 5.28 mostra o gráfico da impedância real contra a impedância imaginária. Neste gráfico as curvas vão de zero a  $360^\circ$  e mostram contribuição do grão e contorno de grão que também foram ajustadas e estes ajustes foram mostradas na Figura 5.32 parte a com algumas temperatura escolhidas para serem modeladas pelo programa. Se observarmos com mais atenção com o aumento da temperatura fica mais evidente a participação do contorno de grão vistas em temperaturas maiores que  $160^\circ\text{C}$ . A Tabela 5.11 mostra os valores encontrados para R, p e n, e estes valores mostram o comportamento dos portadores de carga no grão e contorno de grão.

Figura 5.28 : Impedância complexa  $Z' \times Z''$  da amostra BCNO05 em faixas de temperatura diferentes a)  $30^\circ\text{C}$ - $140^\circ\text{C}$ , b)  $160^\circ\text{C}$ - $280^\circ\text{C}$



Fonte: Próprio autor

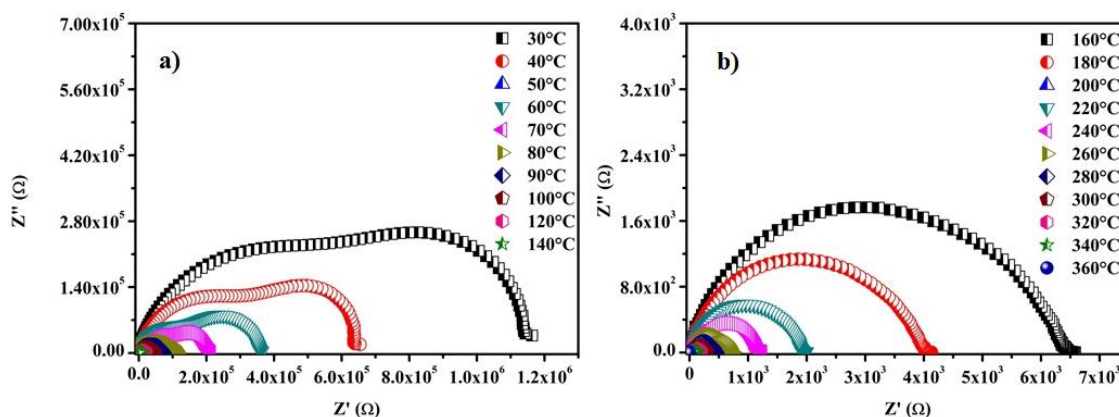
Na Tabela 5.10, os valores da resistência  $R_1$  e  $R_2$  seguem o comportamento esperado diminuindo com o aumento da temperatura, pois há o aumento da condutividade, quando observamos o comportamento do parâmetro n no grão notamos que os valores diminuem de 0,74 para a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  para 0,67 na temperatura de  $269^\circ\text{C}$ , isso mostra que o comportamento do grão sai de um comportamento mais capacitivo para uma difusão de cargas espaciais, enquanto no contorno de grão os valores de n, para uma faixa de temperatura de  $40^\circ\text{C}$  até  $160^\circ\text{C}$  está relacionado a difusão com desvios de cargas espaciais que obedecem a segunda lei de Fick, que podem apresentar como causa a distribuição não uniforme de corrente e apresentando distribuição de reações não homogêneas na superfície do eletrodo.

Tabela 5.10: Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do compósito BCNO05

Temperatura	Grão			Contorno de Grão		
	$R_1$	$P_1$	$n_1$	$R_2$	$P_2$	$n_2$
40°C	$1.10^6$	$1,71.10^{-9}$	0,74	$4,85.10^5$	$1,34.10^{-7}$	0,54
50°C	$7,45.10^5$	$2,05.10^{-9}$	0,73	$3,05.10^5$	$2,25.10^{-7}$	0,55
60°C	$4,77.10^5$	$2,21.10^{-9}$	0,73	$2,15.10^5$	$2,76.10^{-7}$	0,53
100°C	$9,26.10^4$	$2,97.10^{-9}$	0,73	$5,11.10^4$	$6,05.10^{-7}$	0,52
120°C	$4,87.10^4$	$3,24.10^{-9}$	0,74	$2,87.10^4$	$6,88.10^{-7}$	0,53
160°C	$1,5.10^4$	$4,07.10^{-9}$	0,74	$9,30.10^3$	$6,79.10^{-7}$	0,59
200°C	$5,85.10^3$	$5,57.10^{-9}$	0,73	$3,20.10^3$	$7,18.10^{-7}$	0,64
220°C	$3,39.10^3$	$7,80.10^{-9}$	0,72	$1,74.10^3$	$9,51.10^{-7}$	0,64
260°C	$1,62.10^3$	$2,14.10^{-8}$	0,67	$4,70.10^2$	$1,07.10^{-6}$	0,71

Fonte: Próprio autor

A Figura 5.29 mostra  $Z' \times Z''$  para a amostra BCNO12, percebe-se que pela figura que até a temperatura de 100°C temos uma boa definição para as curvas do grão e contorno de grão e que acima de 100°C temos um círculo com eixo um pouco deslocado na abscissa x, isto mostra evidência de materiais cerâmicos e que os processos de condução estudados são processos não Debye. As curvas mostram um comportamento esperado para a resistência, pois há uma diminuição com o aumento da temperatura, ou seja há uma transição dos portadores de carga entre o grão e o contorno de grão.

Figura 5.29: Impedância complexa  $Z' \times Z''$  da amostra BCNO12

Fonte: Próprio autor

Essa transição dos portadores de carga será explicada pelo ajuste sobre algumas curvas escolhidas conforme Figura 5.32 parte b), onde temos as curvas de 40°C, 60°C e 100°C. As resistências mostradas na Tabela 5.12,  $R_1$  e  $R_2$  mostram um certo comportamento, pois com o aumento da temperatura há uma diminuição da resistência

como esperado, mas em algumas temperatura mostram valores que fogem ao padrão, isso pode ser explicado por um ajuste melhor na simulação. Os valores do parâmetro  $n$  para o grão, onde os portadores caem em poços de potenciais e se deslocam em pequenas distâncias, são maiores que 0.59 para a temperatura de 100°C, onde ocorre difusão de cargas espaciais, portanto o grão apresenta comportamento capacitivo, enquanto o contorno de grão também apresenta característica capacitiva, com exceção para as temperaturas de 50°C e 100°C, onde apresentam difusão de cargas espaciais e para a temperatura de 300°C, que apresenta comportamento resistivo.

Tabela 5.11: Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do compósito BCNO12

Temperatura	Grão			Contorno de Grão		
	$R_1$	$P_1$	$n_1$	$R_2$	$P_2$	$n_2$
40°C	$3,33 \cdot 10^5$	$3,43 \cdot 10^{-9}$	0,71	$3,33 \cdot 10^5$	$3,96 \cdot 10^{-8}$	0,78
50°C	$3,55 \cdot 10^2$	$2,23 \cdot 10^{-8}$	0,98	$6,91 \cdot 10^2$	$8,16 \cdot 10^{-7}$	0,46
60°C	$3,96 \cdot 10^8$	$4,47 \cdot 10^{-9}$	0,71	$2,13 \cdot 10^5$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	0,76
100°C	$4,72 \cdot 10^4$	$3,71 \cdot 10^{-8}$	0,59	$9,98 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,53
120°C	$3,30 \cdot 10^3$	$3,29 \cdot 10^{-10}$	1,00	$1,81 \cdot 10^4$	$4,05 \cdot 10^{-8}$	0,62
160°C	$2,04 \cdot 10^3$	$5,22 \cdot 10^{-10}$	0,93	$4,27 \cdot 10^3$	$4,09 \cdot 10^{-8}$	0,68
220°C	$1,93 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	0,71	$4,86 \cdot 10^1$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	0,77
260°C	$7,17 \cdot 10^2$	$1,60 \cdot 10^{-8}$	0,71	$2,40 \cdot 10^1$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,69
300°C	$1,98 \cdot 10^2$	$3,91 \cdot 10^{-9}$	0,85	$1,04 \cdot 10^2$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,12

Fonte: Próprio autor.

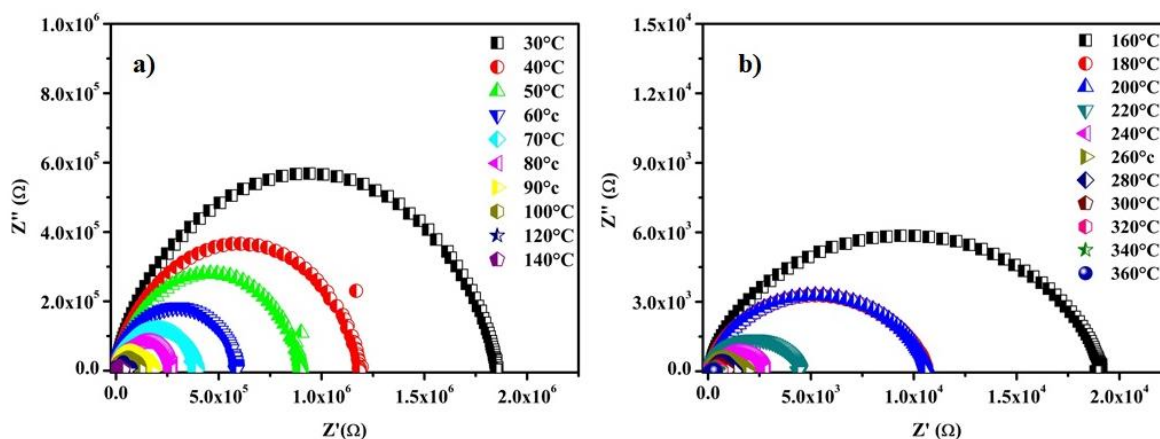
Para as amostras BCNO20 a Figura 5.30 mostra a  $Z' \times Z''$  na temperatura de 30°C a 360°C, os semicírculos descrevendo os efeitos do grão e contorno de grão mostram-se cada vez menores, pois com o aumento da temperatura as resistências estão diminuindo, assim como em todas as amostras os semicírculos mostram relaxação, pois os semicírculos não estão centrados no eixo  $x$  e mostrando relaxação não debye. Os ajustes da figura 5.32 parte c mostram os ajustes experimental e teóricos, sendo que as curvas apresentam-se bastante concordante.

Os ajustes foram realizados para as temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C e 100°C. Os valores das resistências ajustadas encontram-se na Tabela 5.12. As resistências  $R_1$  e  $R_2$  diminuem com o aumento da temperatura, pois a condutividade neste mesmo intervalo de temperatura aumenta.

Para o grão o parâmetro  $n$  em todas as temperaturas são maiores que 0,71, ou seja o grão é bastante capacitivo, enquanto o contorno de grão os valores  $d$ ) em

diminuem até a temperatura de 220°C e para a temperatura de 260°C e 300°C o grão se torna bastante resistivo.

Figura 5.30: Impedância complexa  $Z' \times Z''$  da amostra BCNO20 em faixas de temperatura diferentes a) 30°C-140°C, b) 160°C-360°C



Fonte: Próprio autor

Tabela 5.12: Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do composto BCNO20

Temperatura	Grão			Contorno de Grão		
	$R_1$	$P_1$	$n_1$	$R_2$	$P_2$	$n_2$
40°C	$6,39 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^{-9}$	0,77	$5,53 \cdot 10^5$	$4,32 \cdot 10^{-9}$	0,81
50°C	$4,53 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	0,78	$4,51 \cdot 10^5$	$4,13 \cdot 10^{-9}$	0,81
60°C	$2,85 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^{-9}$	0,78	$3,05 \cdot 10^5$	$4,29 \cdot 10^{-9}$	0,80
100°C	$1,18 \cdot 10^5$	$3,87 \cdot 10^{-9}$	0,71	$9,26 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	1,00
120°C	$6,98 \cdot 10^4$	$4,14 \cdot 10^{-9}$	0,72	$8,06 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,98
160°C	$1,83 \cdot 10^4$	$5,10 \cdot 10^{-9}$	0,73	$1,04 \cdot 10^3$	$2,68 \cdot 10^{-5}$	0,33
220°C	$8,30 \cdot 10^2$	$1,79 \cdot 10^{-8}$	0,87	$3,62 \cdot 10^3$	$4,76 \cdot 10^{-9}$	0,75
260°C	$1,82 \cdot 10^3$	$1,03 \cdot 10^{-8}$	0,72	$6,93 \cdot 10^1$	$2,02 \cdot 10^{-5}$	0,10
300°C	$8,02 \cdot 10^2$	$1,10 \cdot 10^{-8}$	0,75	$1,13 \cdot 10^2$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	0,03

Fonte: Próprio autor

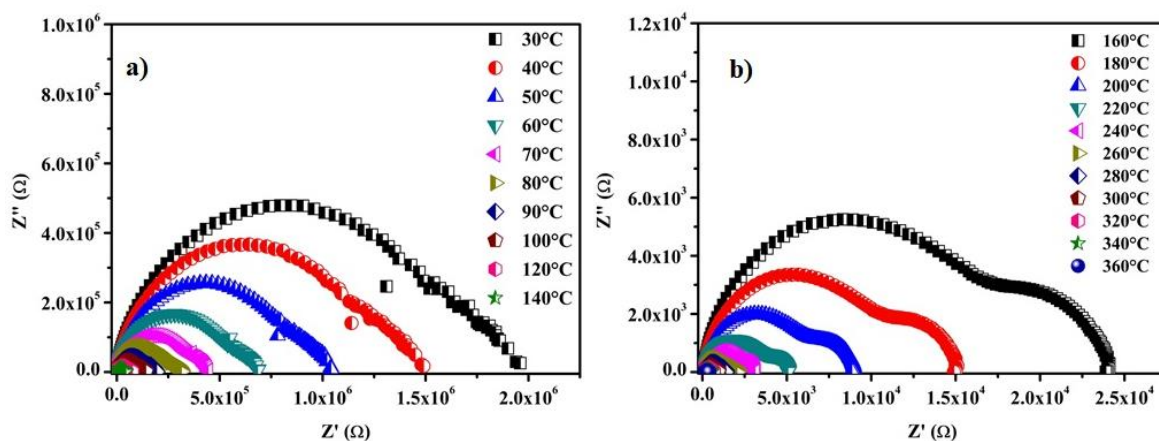
Na Figura 5.31 mostram-se as curvas da impedância complexa para amostra BCNO37, estas curvas mostram o mesmo comportamento das outras amostras em termos de resistência e contribuição do grão e contorno de grão. Percebe-se que o CTO não apresentou influência direta nos processos de condução quando adicionado a matriz cerâmica BCNO.

A Figura 5.32 parte d) mostra os ajustes relacionado em relação aos dados teóricos e experimentais, que são bastante concordantes. A Tabela 5.13 mostra os

valores dos parâmetros  $R$ ,  $n$  e  $p$ . As resistências  $R_1$  e  $R_2$  diminuem com o aumento da temperatura tanto no grão como no contorno de grão, sendo este comportamento esperado.

O parâmetro  $n$  no grão apresentam valores acima de 0,67, sendo este comportamento capacitivo. No contorno de grão os valores de  $n$  variam entre 0,45 para a temperatura de 300°C e 0,71 para a temperatura de 260°C, observando estes valores está ocorrendo difusão de cargas espaciais ocasionadas, provavelmente ocasionadas pela não homogeneidade das reações na superfície dos eletrodos.

Figura 5.31: Impedância complexa  $Z' \times Z''$  da amostra BCNO37 em faixas de temperatura diferentes a) 30°C-140°C, b) 160°C-280°C



Fonte: Próprio autor

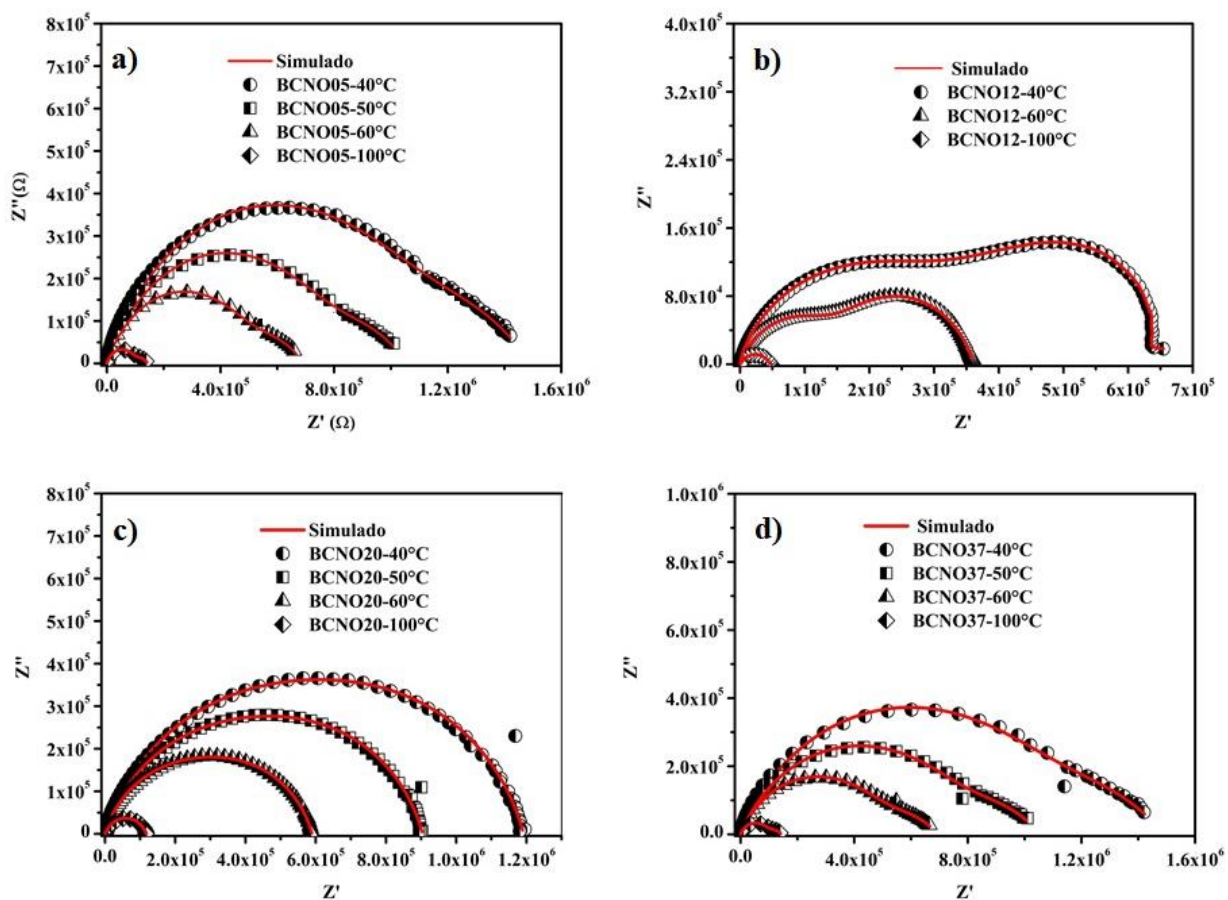
Tabela 5.13: Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente do composto BCNO37

Temperatura	Grão			Contorno de Grão		
	$R_1$	$P_1$	$n_1$	$R_2$	$P_2$	$n_2$
40°C	$1,00 \cdot 10^6$	$1,71 \cdot 10^{-9}$	0,74	$4,85 \cdot 10^5$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	0,54
50°C	$7,45 \cdot 10^5$	$2,05 \cdot 10^{-9}$	0,72	$3,05 \cdot 10^5$	$2,25 \cdot 10^{-5}$	0,55
60°C	$4,77 \cdot 10^5$	$2,21 \cdot 10^{-9}$	0,73	$2,15 \cdot 10^5$	$2,76 \cdot 10^{-7}$	0,53
100°C	$9,26 \cdot 10^4$	$2,97 \cdot 10^{-9}$	0,73	$5,11 \cdot 10^4$	$6,05 \cdot 10^{-7}$	0,52
120°C	$4,87 \cdot 10^4$	$3,24 \cdot 10^{-9}$	0,74	$2,87 \cdot 10^4$	$6,88 \cdot 10^{-7}$	0,53
160°C	$1,50 \cdot 10^4$	$4,07 \cdot 10^{-9}$	0,74	$9,32 \cdot 10^3$	$6,79 \cdot 10^{-7}$	0,59
220°C	$3,39 \cdot 10^3$	$7,80 \cdot 10^{-9}$	0,72	$1,75 \cdot 10^3$	$9,51 \cdot 10^{-7}$	0,64
260°C	$1,62 \cdot 10^3$	$2,14 \cdot 10^{-8}$	0,67	$4,71 \cdot 10^2$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	0,71
300°C	$1,71 \cdot 10^2$	$7,58 \cdot 10^{-10}$	1,00	$8,17 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	0,45

Fonte: Próprio autor



Figura 5.32: Fit dos Diagramas de Nyquist para as amostras adicionadas com CTO  
 a) BCNO05, b) BCNO12, c) BCNO20 e d) BCNO37.

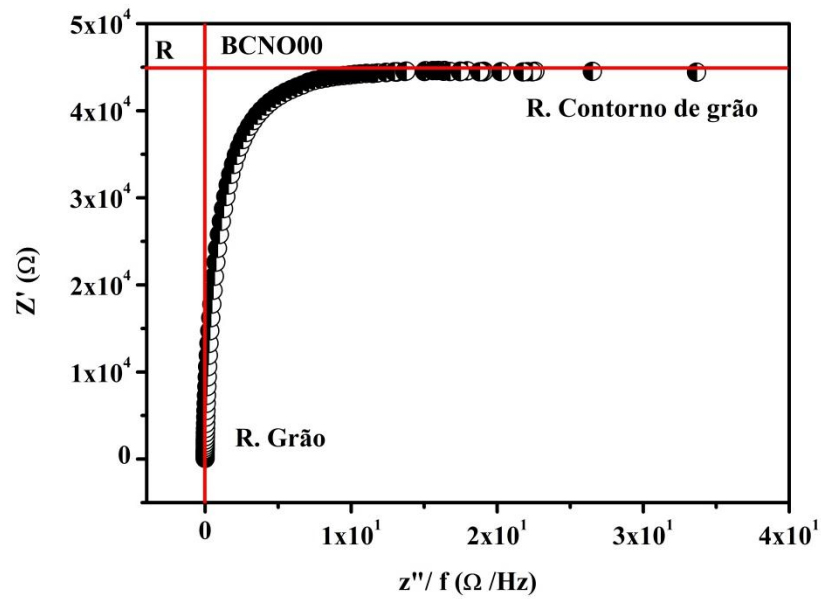


Fonte: Próprio autor

Observando a Figuras 5.33 e Figura 5.34 para a temperatura de 100°C da impedância complexa, percebe-se observando com mais detalhes os gráficos de ( $Z' \times Z''/f$ ) afim de observar o processo de relaxação em cada amostra estudada, concluindo que para o BCNO e todas as amostras adicionadas com CTO apresentam apenas um processo de relaxação, pois não se identifica a transição linear do grão para o contorno de grão, sendo mostrados nas Figuras 5.33.

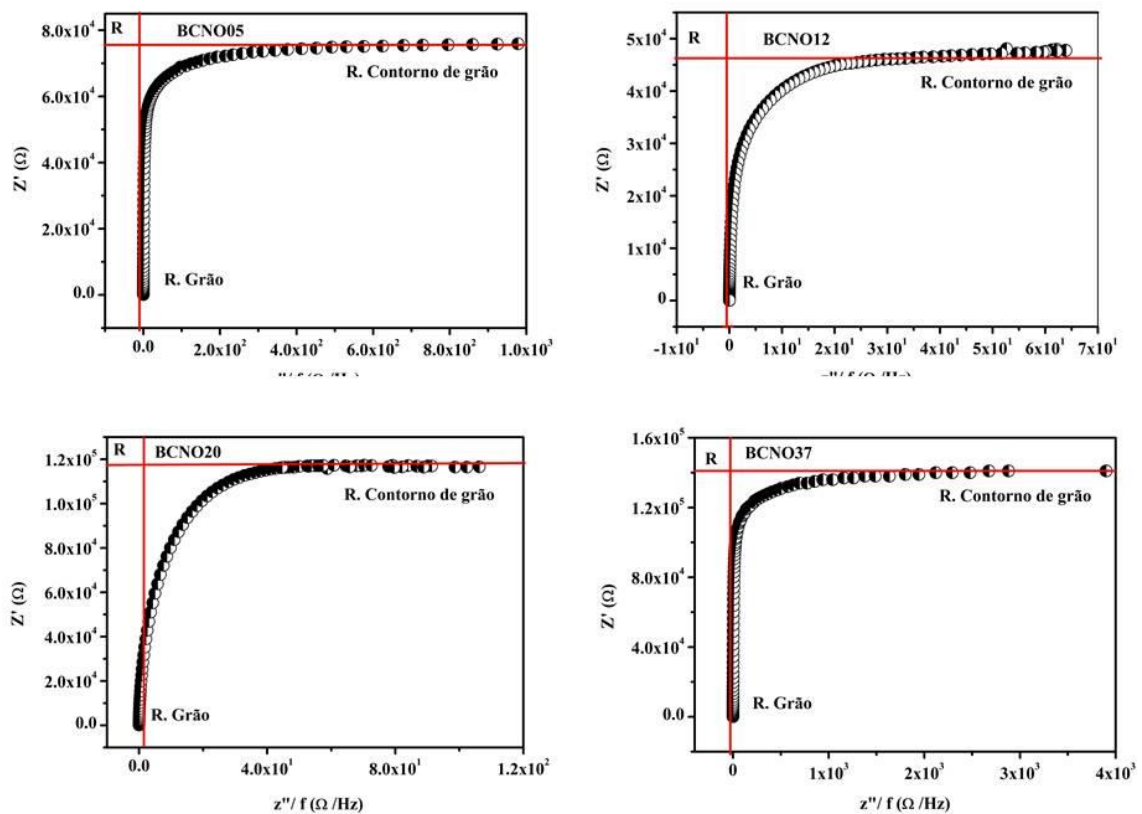
Para a Figura 5.34 BCNO12 temos duas regiões que se mostram não muito definidas, mas a região do contorno de grão se sobrepõe ao efeito de eletrodo, que apresenta pequena resistência, o mesmo ocorrendo para a Figura 5.34 BCNO37, onde temos duas regiões não bem definidas, mas indicando apenas um processo de relaxação a inclinação na resistência do contorno de grão indica sobreposição da pequena resistência do efeito de eletrodo.

Figura 5.33: Gráfico de  $Z' \times Z''/f$  para a amostra BCNO



Fonte: Próprio autor

Figura 5.34: Gráfico de  $Z' \times Z''/f$  para as amostras BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37



Fonte: Próprio autor

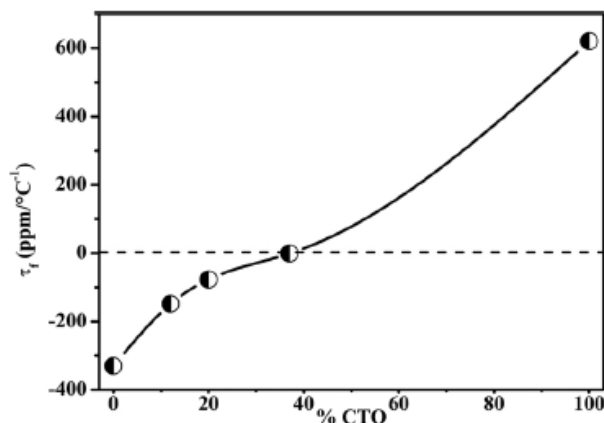
## 5.7 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante

Os resultados das medidas do coeficiente de temperatura da frequência ressonante são apresentados nesta seção. Um dos objetivos de adicionar CTO ao BCNO foi obter uma composição cujo coeficiente de temperatura estivesse na faixa de  $\pm 10$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$  ou o quanto mais próximo de zero quanto possível. Segundo Sebastian, 2008 para um valor próximo de zero o  $\tau_f$  pode apresentar duas vezes o valor de  $\alpha_L$ , e como o valor do coeficiente de expansão é muito pequeno para cerâmicas o coeficiente de temperatura da frequência ressonante dependerá basicamente do  $\tau_f$ , que pode ser negativo, por esse motivo os ressoadores dielétricos podem ser utilizados em circuitos de micro ondas e sistemas de telecomunicações em geral, pois a estabilidade térmica do material será garantida e é um importante fator ser considerado no circuito de micro-ondas. O  $\tau_f$  do BCNO medido foi de -330,45 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ , como se percebe está fora do intervalo considerado de -10 ppm/ $^{\circ}\text{C}$  a +10 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ , portanto é um material que não apresenta estabilidade com variação de temperatura, sendo necessário a adição de um material que apresente  $\tau_f$  positivo, por esse motivo adicionou-se o titanato de cálcio, que apresenta  $\tau_f = +620$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$ , a este material nas proporções de 5%, 12%, 20% e 37% em massa de CTO, neste intervalo foi calculado o  $\tau_f$  próximo de zero em uma proporção entre 20% e 37%.

Para a adição de 5% de CTO o  $\tau_f$  medido foi -159 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ , enquanto que para a adição de 12% de CTO de -148,9 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ , notadamente a adição de CTO diminui o coeficiente de temperatura da frequência ressonante. Para a adição de 20% de CTO o  $\tau_f$  passa a ser de -77,31 ppm/ $^{\circ}\text{C}$  e para 37% de CTO o  $\tau_f$  medido passa a ser de 0,98 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ , verificamos que a influência do CTO na estabilidade térmica do BCNO foi acentuada com o aumento da adição, pois concedeu estabilidade térmica ao BCNO e seus compósitos.

A dição mostrou ainda que o compósito de 37% de CTO pode ser trabalhado como componente de circuito de micro-onda pois apresenta excelente estabilidade térmica atendendo os padrões exigidos para aplicação em circuitos de micro-ondas. A Figura 5.35 mostra o coeficiente de temperatura da frequência ressonante em função da adição de CTO.

Figura 5.35: Coeficiente de temperatura da frequência ressonante dos compósitos BCNO-CTO



Fonte: Próprio autor

### 5.8 Hakki – Coleman

Para caracterização dielétrica utilizando a técnica de Hakki-Coleman foram fabricados amostras com razão raio\altura próximo de 1 para que se tenha uma melhor visualização do modo  $TE_{011}$ .

Ao analisar os resultados das cerâmicas produzidas pode-se observar que os valores da permissividade dielétrica do BCNO foi de 15,73 e sua perda dielétrica ficou em  $2,78 \cdot 10^{-2}$ .

Os resultados para os compósitos construídos estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Propriedades físicas e dielétricas dos compósitos BCNO-CTO

Amostra	Raio(mm)	Altura(mm)	R / h	$\epsilon'$	tg $\delta$	$\tau_f$ (ppm/°C)
<b>BCNO</b>	7,04	5,75	1,22	15,73	$2,78 \cdot 10^{-2}$	-330,45
<b>BCNO05</b>	7,21	7,36	0,97	17,04	$3,54 \cdot 10^{-2}$	-159,00
<b>BCNO12</b>	7,42	7,92	0,93	18,77	$5,20 \cdot 10^{-2}$	-148,9
<b>BCNO20</b>	7,45	8,46	0,88	18,42	$4,11 \cdot 10^{-2}$	-77,31
<b>BCNO37</b>	7,49	7,03	1,06	18,74	$4,28 \cdot 10^{-2}$	0,98

Fonte: Próprio autor

Pela Tabela 5.14 todas as amostras apresentaram razão raio/altura próximo da unidade, que é o exigido pela técnica de Hakki-Coleman para visualização do modo TE<sub>011</sub>. É visível que os compostos apresentaram um aumento da permissividade com o aumento da adição de CTO, mas este aumento não veio como esperado visto que a permissividade do CTO está em torno de 100 ( $\epsilon' = 100$ ).

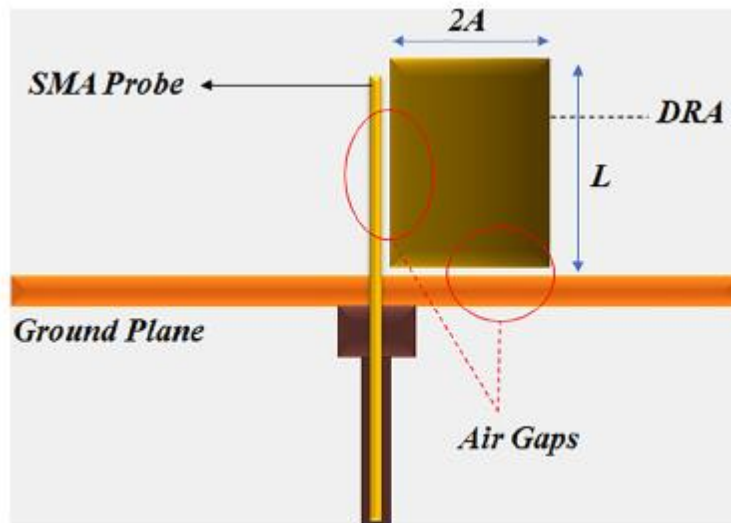
O mais alto valor da permissividade dielétrica foi para o BCNO37, isto é devido as características dielétricas do CTO e adição, pois apresenta valor elevado de CTO em  $\epsilon' = 100$  [1,40]. O valor para esta permissividade dielétrica poderia ter sido maior, mas isto pode ser explicado pelo processo de densificação, que para esta amostra foi uma das menores. A perda dielétrica fica em torno de  $10^{-2}$  e é praticamente constante com adição de CTO.

### 5.9 Simulação de antenas

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

A Figura 5.36 mostra o esquema utilizado nos testes, que consiste no cilindro cerâmico com raio  $A$  e altura  $L$ . Nesta figura visualizamos o plano de terra e a alimentação lateral pelo probe coaxial.

Figura 5.36: Modelo do ressoador dielétrico para medidas de antenas ressoadoras dielétricas (DRA)



Fonte: Próprio autor

No esquema montado para a realização do monopolo o modo dominante é o  $HE_{11\delta}$  e a equação aproximada para a frequência e o fator de qualidade são respectivamente representados na Equação 5.9 e 5.10;

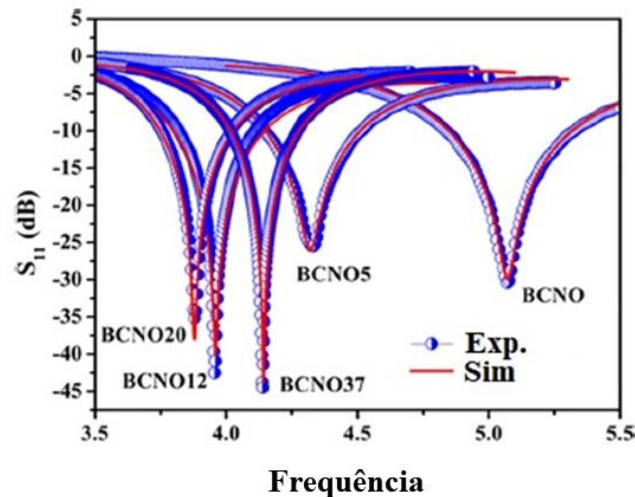
$$Q_{HE_{11\delta}} = 0.01007\epsilon^{1.3} \frac{a}{L} \left\{ 1 + 100e^{-2.05\left(\frac{a}{2h} - \frac{1}{80}\left(\frac{a}{L}\right)^2\right)} \right\} \quad (5.9)$$

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi a\sqrt{\epsilon+2}} \left[ 0.27 + 0.36\left(\frac{a}{2L}\right) + 0.02\left(\frac{a}{2L}\right)^2 \right] \quad (5.10)$$

O principal argumento para aplicação de algum material como DRA é que o protótipo deve apresentar coeficiente de reflexão abaixo de -10 dB, neste valor o VSWR do dispositivo ou antena apresenta uma taxa mínima aceitável de reflexões da linha de transmissão, que está em torno de 1 a 2. A Figura 5.37 mostra o perfil do coeficiente de reflexão do BCNO e o coeficiente de reflexão de todas as amostras fabricadas neste trabalho. Através destas medidas percebe-se que é possível ver que todas as cerâmicas fabricadas estão operando como DRA. Isto é, todas as DRA fabricadas apresentam bom casamento de impedância e coeficiente de reflexão abaixo de -10dB. Na Figura 5.37 o estreitamento da largura de banda das DRA é observado quando há o aumento da concentração de CTO, que é perfeitamente justificável pela análise da Equação 5.10,

onde o fator de qualidade do modo  $HE_{11\delta}$  é uma função das dimensões e permissividade elétrica.

Figura 5.37: Medidas experimentais do coeficiente de reflexão dos compósitos BCNO-CTO



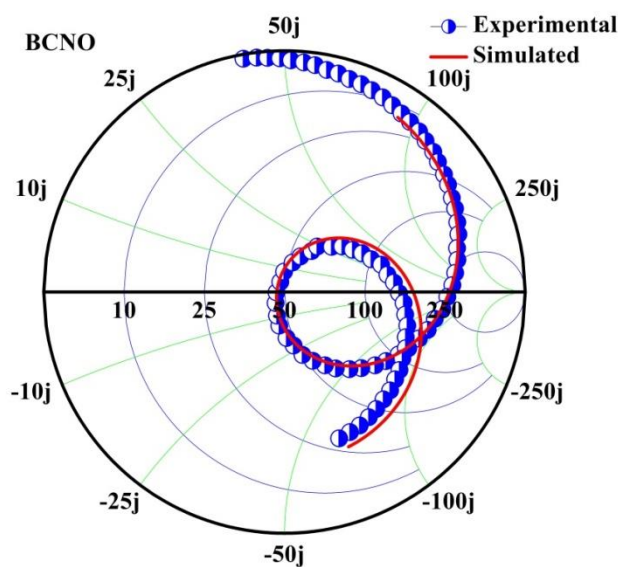
Fonte: Próprio autor

Pode-se constatar que os valores experimentais estão bem ajustados aos valores simulados pelo HFSS com respeito a intensidade e a frequência, que no caso da Figura 5.37 está de acordo com a técnica de Hakki-Coleman. A simulação de antenas indica que os cilindros ressoadores que estão operando como antena estão emitindo mais o sinal eletromagnético do que refletindo de volta para a linha de transmissão. Pela análise feita a quantidade de informação que as amostras podem transmitir como antena, percebe-se notadamente que a largura de banda diminui com a diminuição da frequência e há o respectivo aumento da permissividade, como era esperado, pois com o aumento da permissividade ocorre uma diminuição da largura de banda. As simulações numéricas foram realizadas para obter características de campo distante tais como ganho, eficiência de radiação, diagrama de radiação, que são apresentados na Tabela 5.15 e Tabela 5.16. O modelo utilizado neste trabalho segue a demonstração esquemática na Figura 5.36. Todos os DRA foram simulados em HFSS, e os resultados obtidos mostram que as simulações efetuadas foram adequadas, pois as diferenças entre os resultados teóricos e experimentais são pequenas.

Os parâmetros efetivos de uma antena são obtidos com um bom casamento entre a antena e sua alimentação. A análise da carta de Smith gerada pelo coeficiente de reflexão pode fornecer uma boa estimativa de parâmetros de campo distante. Pelas

medidas do  $S_{11}$  de todas as DRA fabricadas foram geradas carta de Smith e pela análise desses diagramas foi possível calcular as resistências e reatâncias da frequência de operação de cada DRA, adicionalmente foram também calculados o ângulo de fase e a eficiência de radiação, que são mostrados na Tabela 5.12. A Figura 5.38 mostra a carta de Smith da amostra BCNO e a Figura 5.39 mostra a carta de Smith para as amostras, BCNO05, BCNO12, BCNO20, e BCNO37, onde percebe-se que o ajuste entre o experimental e o simulado estão em concordância. Os valores obtidos para a impedância de todas as DRA demonstraram que o melhor casamento de impedância foi obtida para BCNO05 ( $49.59 \Omega$ ) e BCNO10 ( $49.18 \Omega$ ), considerando o ideal a ser atingido de  $50\Omega$ , e ainda é esperado melhores valores de parâmetros de campo distantes para estas amostras. É verdade que somente a análise da carta de Smith não mostra que a DRA apresenta os melhores casamentos de impedância, mas pode-se observar que se tem a melhor oportunidade de demonstrar suas características de campo distante.

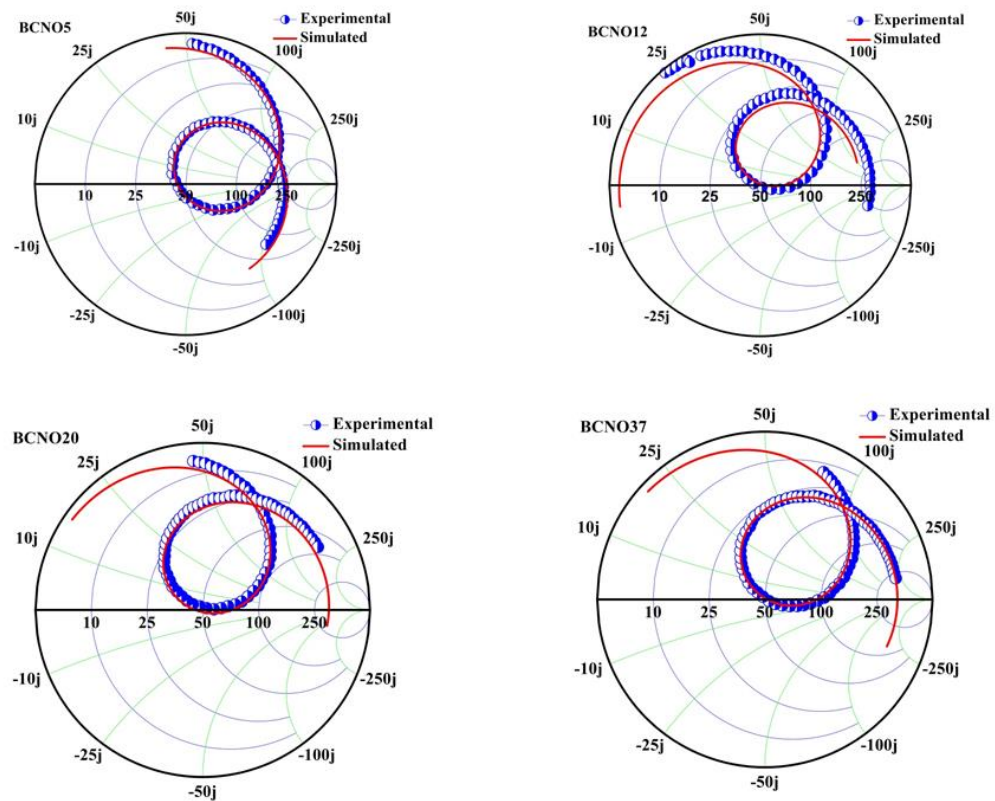
Figura 5.38: Carta de Smith para a amostra BCNO



Fonte: Próprio autor



Figura 5.39: Carta de Smith Para as amostras BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37



Fonte: Próprio autor

Os erros destas simulações em que se compara a frequência de operação, largura de banda, impedância de entrada, impedância máxima e os valores  $S_{11}$  entre os dados experimentais e os dados simulados demonstram boa simulação numérica para as DRA fabricadas. O VSWR, que depende diretamente do coeficiente de reflexão, foi calculado e seu valores ficaram entre 1,05 para a amostra BCNO e 1,53 para a amostra BCNO37, ou seja, os valores ficaram todos menores que 2 [78]. Como o VSWR mede a razão entre as amplitudes das ondas estacionárias incidentes e refletidas na linha de transmissão ocorrendo um máximo de tensão quando a tensão incidente está em fase com a tensão refletida e ocorrendo um mínimo quando estas tensões estão em oposição de fase [84], então para os pequenos valores dos ângulos de diferença de fase entre as ondas refletidas e incidentes na Tabela 5.13, pode-se concluir que há um bom casamento de impedância entre a linha de transmissão e a amostra. A Figura 5.40 mostram boa concordância entre os dados experimentais e numéricos das impedâncias reais e imaginárias das amostras de BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37. Nota-

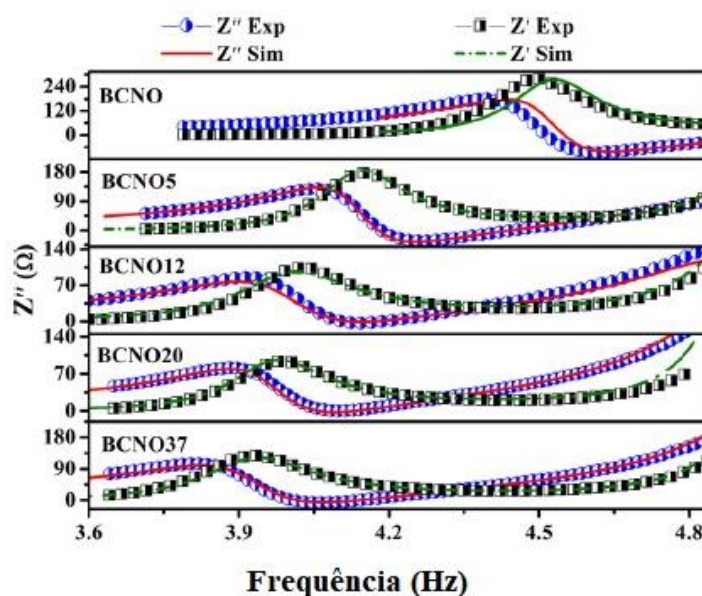
se que o perfil de concordância entre o simulado e o experimental estão bastante próximos. É visível nestas figuras que conforme a porcentagem de CTO vai aumentando nas amostras há um deslocamento da frequência para valores menores, consequentemente houve um aumento da permissividade dielétrica de 19,4 da amostra BCNO para 49,5 da amostra BCNO37.

Esse resultado já era esperado de acordo com a Equação 5 e com resultados da literatura [85], percebe-se ainda que o pico de ressonância diminui bastante da amostra BCNO00 para amostra BCNO37.

Nos gráficos relacionados a impedância imaginária percebe-se que conforme o percentual da adição de CTO varia, diminui a impedância de ressonância e antirressonância, no entanto percebemos que em módulo a ressonância é maior que a antirressonância, isto significa dizer que para amostras com maiores adição de CTO a resposta em micro-ondas diminui a indutividade e fica um pouco mais capacitiva.

Deve-se mais uma vez ressaltar que as impedâncias simuladas e experimentais estão ajustadas dentro de um padrão para uma boa simulação e que a impedância real está bem mais ajustada em relação à simulação que a impedância imaginária, conforme mostra a Figura 5.40 e relacionada com as cartas de Smith Figura 5.38 e 5.39

Figura 5.40: Impedância real e imaginária simulada para os compósitos BCNO-CTO



Fonte: Próprio autor

Para validar as simulações, as características de campo distantes foram calculadas através de simulações numéricas e a Tabela 5.15 mostra o ganho e a

eficiência de radiação para todas as DRA fabricadas. Os melhores valores de ganho foram encontrados para amostra BCNO e BCNO37, que está de acordo com as provisões das análises da carta de Smith, onde o casamento de impedância está em torno de 50 ohms.

Tabela 5.15: Parâmetros dielétricos simulados e parâmetros de campo distante

Amostra	$f_{exp}$ (GHz)	$f_{sim}$ (GHz)	Ganho (dB)	Efic. <sub>Rad</sub> (%)	$\epsilon'_{sim}$	$\tan \delta_{sim}$
BCNO	5,071	5,073	4,51	69,298	17,477	$4,291 \times 10^{-2}$
BCNO05	4,330	4,319	4,24	64,713	16,069	$3,836 \times 10^{-2}$
BCNO12	3,956	3,959	3,81	55,456	17,564	$5,685 \times 10^{-2}$
BCNO20	3,880	3,878	4,39	65,245	18,101	$4,826 \times 10^{-2}$
BCNO37	4,138	4,142	4,56	69,937	17,510	$2,695 \times 10^{-2}$

Fonte: Próprio autor

Esperava-se melhores valores para amostra BCNO05 devido a seu casamento de impedância, mas devido aos valores de permissividade para as amostras mais altas isso não foi possível, conforme visto na Tabela 5.15, mas o maior valor de ganho foi para a amostra BCNO37, que apresenta a maior eficiência de radiação, segundo Tabela 5.15 e a menor perda. A eficiência das antenas segue o mesmo perfil das perdas dielétricas com concentração de CTO, este parâmetro apresenta grande influência sobre a eficiência das antenas e consequentemente o ganho.

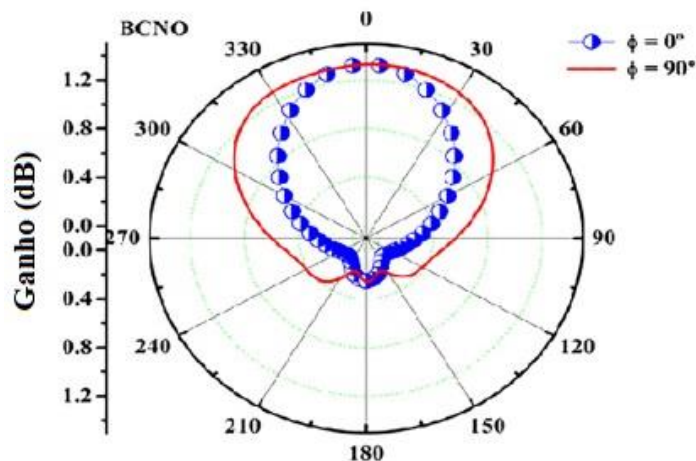
Tabela 5.16: Frequência de pico e largura de banda experimental e simulada.

Amostra	$f_{Exp}$ (GHz)	$BW_{Exp}$ (MHz)	$BW_{Exp}$ (%)	$f_{sim}$ (GHz)	$BW_{Sim}$ (MHz)	$BW_{Exp}$ (%)
BCNO	5,071	489,844	9,65	5,073	468,640	9,23
BCNO05	4,330	365,50	8,46	4,319	360,05	8,33
BCNO12	3,956	287,50	7,26	3,959	348,56	8,80
BCNO20	3,880	262,70	6,77	3,878	278,90	7,19
BCNO37	4,138	256,27	6,19	4,142	261,63	6,31

Fonte: Próprio autor

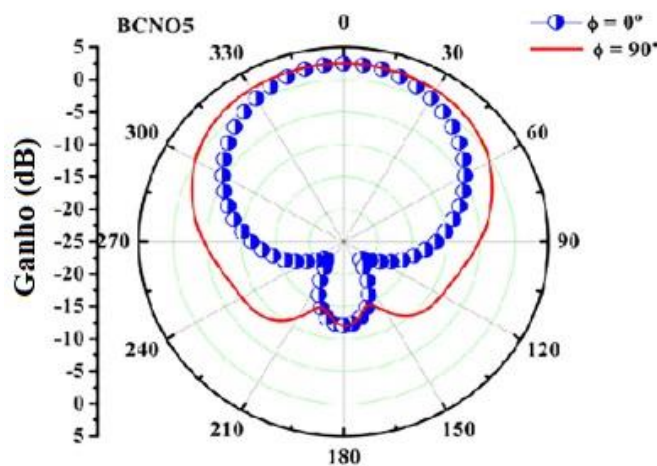
A Figura 5.41 mostra o padrão de radiação do ganho das antenas de BCNO e a Figura 5.42 mostra o padrão de radiação da amostra BCNO05 obtido por simulação numérica, as outras amostras apresentam comportamento similar. O perfil do diagrama nestas figuras mostra um típico DRA cilíndrico, em que é observado a máxima radiação para  $\theta = 0$  com 3,66 dB de ganho e reafirmando o que foi mencionado anteriormente todas as DRA mostram um perfil similar.

Figura 5.41: Diagrama de radiação Para a amostra BCNO



Fonte: Próprio autor

Figura 5.42 Diagrama de radiação para amostra BCNO05



Fonte: Próprio autor

Percebe-se que o ganho aumenta a medida que cresce a proporção de CTO até a amostra de 20%, isto pode ser explicado pelo aumento da eficiência de radiação que também aumenta até a amostra de 20%, a partir desta amostra o ganho decresce novamente para as amostra BCNO12 e BCNO20, onde verificamos uma diminuição da eficiência de radiação. Para a amostra BCNO37 temos um aumento do ganho e consequentemente um aumento da eficiência de radiação, que sofre influência da perda dielétrica. Também nesta análise devemos levar em conta as perdas dielétricas e da porosidade das amostras.

## 6 CONCLUSÕES

O estudo do  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ . (BCNO) se torna bastante promissor diante dos resultados observados das propriedades elétricas desta perovskita dupla. A análise de raio-x apresentou a matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  (BCNO) fase única calcinado a  $850^\circ\text{C}$  por 6h e sinterizado a  $1000^\circ\text{C}$  por 4 h. O tempo de moagem, temperatura de calcinação e sinterização são bem menores que os encontrado nos trabalhos de Yoshii, onde encontramos temperatura de sinterização para o BCNO superior a  $1300^\circ\text{C}$  e tempo de calcinação de 24 horas e moagem de 12 horas com remoagem de mais 12 horas, e bem menor quando comparamos com outras perovskitas duplas. O refinamento Rietveld confirmou a fase com parâmetros adequados para um bom refinamento, sendo  $R_{\text{WP}}$  para a amostra BCNO foi de 9,25%,  $R_{\text{P}} = 7,13\%$ ,  $R_{\text{EXP}} = 6,84\%$  e  $S = 1,35$ . Podemos afirmar que para a fase BCNO que o refinamento pelos parâmetros analisados foi bastante efetivo e compatível com resultados apresentados na literatura.

O estudo morfológico através da Microscopia Eletrônica de Varredura em conjunto com o raio-X ajudou a elucidar o estudo da estrutura e morfologia superficial do BCNO com adição de CTO. As micrografias revelaram que o BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20, BCNO37, apresentam uma boa homogeneidade do material mostrando a presença de poros, mas apresentando uma densificação relativa compreendida entre 57,60 para a amostra BCNO37 e 69,09 para a amostra BCNO, mostrando que a sinterização ainda pode ser melhorada para aplicações mais específicas.

O processo de densificação das amostras BCNO-CTO construídas, influenciou bastante a técnica de Hakki-Coleman, que mostrou para a amostra BCNO permissividade dielétrica de 15,73, enquanto que a permissividade para as amostras adicionadas verificou-se o valor de 17,04 para a amostra BCNO05 e para amostra BCNO37 este valor foi de 18,74, mostrando seu maior valor para amostra BCNO12, cujo valor foi de 18,77. Observando na literatura Bashee, encontrou permissividade 40 e tangente de perda dielétrica que está em torno de  $10^{-3}$ , apresentando valores superiores, pois apresentou temperatura de sinterização de  $1300^\circ\text{C}$  bem maior que em nosso trabalho, que no caso foi de  $1000^\circ\text{C}$ , mas a efetividade dos resultados mostram que nesta temperatura os resultados encontrados são bastante consistentes do que os resultados apresentados em outros trabalhos envolvendo esta estrutura, principalmente no fato que não se encontra trabalho com esta estrutura adicionada com CTO.

A perda dielétrica para a amostra BCNO foi da ordem de  $10^{-2}$ , enquanto para as amostras adicionadas com o CTO não houve mudanças significativas, apesar da perda dielétrica do CTO ser da ordem de  $10^{-4}$ . Eram esperados maiores valores de permissividade para os compósitos, influenciado pela adição do CTO ( $\epsilon' = 92$ ), visto que no refinamento não foram verificadas formação de fase extra. Na literatura os valores de permissividade destes compósitos estão dentro da faixa das perovskitas cúbicas estudadas, conforme Sebastian.

A investigação na faixa de micro-ondas para o estudo do coeficiente de temperatura da frequência ressonante mostrou-se bastante efetivo, pois o BCNO apresenta  $\tau_f = -330,455 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  e o compósito BCNO37 apresentou  $0,98 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , percebe-se que houve mudança de sinal e que para esta composição o valor encontrado está muito próximo de zero, que está no intervalo entre  $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , sendo considerando importante para aplicações em circuitos de micro-ondas pela estabilidade térmica do compósito estudado. Com a adição do CTO pode-se perceber que há um valor de ótima estabilidade térmica, neste caso foi para o compósito BCNO37 quando comparamos com os compósitos baseados em perovskitas de bário e titanatos de cálcio, que na literatura apresentam melhores valores, pois observa-se valores variando de 50 a 1650  $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ , segundo Sebastian, 2008, sendo este foi o primeiro trabalho da literatura aonde o BCNO apresentou estabilidade térmica na faixa de micro-ondas.

Com relação a espectroscopia de impedância deve ser destacado que a adição do titanato de cálcio praticamente não alterou sua ordem de permissividade permanecendo sempre com altos valores para baixas frequências nos compósitos BCNO-CTO, ou seja apresentando valores colossais, como apresenta outras perovskitas complexas, enquanto para a perda dielétrica a ordem de grandeza diminui de  $10^4$  para a amostra BCNO para  $10^3$  para todas as outras amostras em baixa frequência. A impedância real sempre apresentou valores altos em baixa frequência na ordem de  $10^6$ , destaca-se que esse valores são bem superiores aos valores mostrados no trabalho de Bashir, que apresentam valores para o BCNO de  $5 \cdot 10^3 \Omega$ .

O aumento da resistência de contorno de grão visualizada nas simulações efetuadas foi confirmada pelo valor da energia de ativação encontrados para os compósitos BCNO, BCNO05, BCNO12, BCNO20 e BCNO37 que foram calculados pela condutividade em 1Hz e pelo máximo do pico da impedância imaginária, que estão muito próximos, confirmando que os portadores de cargas envolvidos nesses processo de relaxação são os mesmos. Pode-se perceber que com o aumento da adição do CTO

que houve um aumento da energia de ativação dos compósitos. Na literatura os valores apresentados variam de 0,18eV para 0,34 eV no trabalho de Shanming, enquanto neste trabalho os valores estão variando de 0,34eV- 0,45eV.

Com adição de CTO houve uma diminuição significativa na impedância das amostras, sendo verificado na diminuição da resistência do grão e do contorno de grão com o aumento da temperatura. Em todas as amostras podemos verificar facilmente a influência do grão e do contorno de grão. As variações dos diagramas de Nyquist em diferentes temperaturas analisadas evidenciaram um modelo de relaxação não Debye. Os semicírculos foram fitados através de uma combinação de dois circuitos RC em paralelo ligados em série.

As simulações das amostras como DRA foram bastante efetivas pelos resultados encontrados. A faixa de frequência em que as amostras ressoaram ficaram entre 5,071GHz para a amostra BCNO e a menor frequência encontrada foi para a amostra BCNO20, cujo valor foi de 3,88GHz, sendo que as perdas dielétricas simuladas apresentaram valores que ficaram na ordem de  $10^{-2}$ , confirmado os resultados experimentais. Essa faixa de frequência localiza as antenas ressoadoras dielétricas estudadas na banda C, onde apresenta muitas aplicações, desde sistemas de satélites a sistemas de digitais de televisão.

Todas as amostras apresentaram características de antenas, pois ressoaram abaixo de -10dB, obtendo resultados de ganho de 4,51 dBi para amostra BCNO. Para as amostras adicionadas o menor valor de ganho foi para a amostra BCNO12, cujo valor foi de 3,81 dBi, onde houve a menor eficiência de radiação. A largura de banda variou de 468,64GHz para a amostra BCNO e o menor valor foi para a amostra BCNO37, cujo valor foi de 261,63GHz, destaca-se aqui muitas aplicações pela largura de banda e pela frequência de operação da antena estudada.

Pode-se afirmar que os compósitos fabricados BCNO, BCNO12, BCNO20 e BCNO37 possuem aplicações em radiofrequência e em micro-ondas, pois apresentam propriedades e resultados interessantes que possibilitam a utilização deste material e seus compósitos com a inserção do CTO serem aplicados em telefonia móvel, satélites, GPS, miniaturização de componentes, células de combustível, filtros, além de apresentar excelente estabilidade térmica em determinadas porcentagem, podendo assim ser utilizado como componente para circuitos de micro-ondas e atuar como array de antenas em sistemas de satélites, área médica, área militar e telecomunicações.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas para a continuação do estudo do composto  $(\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6)_x - (\text{CTO})_{1-x}$  são bastante diversificadas, pois sua aplicação em radiofrequência e micro-ondas possuem muitas possibilidades, novas aplicações são necessárias para o aperfeiçoamento deste composto.

Para completa análise estrutural faz-se necessário o aprofundamento do raio-x com controle de temperatura e atmosfera controlada, o estudo do Raman em temperatura ambiente e com variação de temperatura. Infravermelho, além disso, um estudo de microdeformação do material. Além de dopagem com terras raras para estudos ópticos e last long Florescence (LLP) e determinação do coeficiente de cromaticidade com aplicação em tintas de segurança

Procurar melhorar a densificação do material com o aumento da temperatura de sinterização, melhorando assim as propriedades dielétricas e comprando com outras perovskitas complexas.

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

Testar outras geometrias fazendo as antenas PIFAS e Microstrip para aplicações mais avançadas.



## **PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO E DE OUTROS DURANTE O DOUTORADO**

### **Artigos completos publicados em periódicos Internacionais**

1 – **DE CASTRO, A.J.N.** ; BESSA, V.L. ; **DE MORAIS, J.E.V.** ; SILVA, L.P. ; OLIVEIRA, R.G.M. ; DO NASCIMENTO, J.P.C. ; SALES, J.C. ; SILVA, M.A.S. ; GOES, J.C. ; GOUVEIA, D.X. ; SOMBRA, A.S.B. . A STUDY OF THE DIELECTRIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE MATRIX COMPOSITE [Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> (BCNO)<sub>1-x</sub> - CaTiO<sub>3</sub>(CTO)<sub>x</sub>]. MATERIALS RESEARCH BULLETIN , v. 113, p. 169-174, 2019.

**2** - MORAIS, J. E. V.; OLIVEIRA, R. G. M.; **CASTRO, A. J. N.**; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. **Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub> Mixtures.** Journal of Electronic Materials, v. 46, p. 5193-5200, Agosto de 2017. DOI: 10.1007/s11664-017-5541-6.

**3** -J. E. V. DE MORAIS; **A. J. N. CASTRO**; R. G. M. OLIVEIRA; F. F. DO CARMO; A. J. M. SALES; J. C. SALES; M. A. S. SILVA; D. X. GOUVEIA; M. M. COSTA; A. R. RODRIGUES; A. S. B. SOMBRA; **MAGNETO TUNING OF A FERRITE DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA BASED ON LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> MATRIX.** Journal of Electronic Materials, DOI: 10.1007/s11664-018-6255-0

## Apresentação de Trabalho em Congressos

1 – J. E. V. DE MORAIS; OLIVEIRA, R. G. M. ; V. L. Bessa ; M. A. S. Silva ; **Castro, A. J. N.** ; FREITAS, D. B. ; SALES, J. C. ; CARNEIRO, F. J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . STUDY OF THE DIELECTRIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE MATRIX [Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> (BCNO)<sub>1-X</sub> - CaTiO<sub>3</sub>(CTO)<sub>X</sub>]. Encontro de Físicos nordeste, 03 a 05 de novembro, SBF, Maceió – Alagoas, 2019.

2 – **MORAIS, J. E. V.**; SALES, J. C. ; **Castro, A. J. N.** ; V. L. Bessa ; OLIVEIRA, R. G. M. ; REIS, W. V. S. ; F. F. do Carmo ; NASCIMENTO, J. P. C. ; M. A. S. Silva ; A. S. B. Sombra . A STUDY OF THE DIELECTRIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF MATRIX COMPOSITE [Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> (BCNO)<sub>1-X</sub> -CaTiO<sub>3</sub>(CTO)<sub>X</sub>]. Encontro de Físicos norte-nordeste, 03 a 05 de novembro, SBF, Maceió – Alagoas, 2019.

3– DE MORAIS, J. E. V.; OLIVEIRA, R. G. M. ; **Castro, A. J. N.** ; M. A. S. Silva ; SALES, J. C. ; SOMBRA, A. S. B. . Dielectric Study in the microwave range for ceramic composites based on Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub> mixtures. 2018. 7º International Congresso on Ceramics & 62 congresso Brasileiro de Cerâmica, 17 a 21 de junho, Foz do Iguaçu, Paraná, 2018

4 NASCIMENTO, J. P. C. ; **Castro, A. J. N.** ; MORAIS, J. E. V. ; SOUSA, D. G. ; ALES, J. C. ; M. A. S. Silva . Study of the effect of addition of Zn on the dielectric properties of the ceramic matrix LaNbO<sub>4</sub>. 2015. Encontro de Físicos norte e Nordeste, 9 a 13 de novembro, SBF, Natal – Rio Grande do Norte, 2015

5 **Castro, A. J. N.** ; MORAIS, J. E. V. ; ALES, J. C. ; M. A. S. Silva ; SOMBRA, A. S. B. . Study of Dielectric Properties and Structural Ceramics Matrix FeNbTiO<sub>6</sub> (ZnO)<sub>x</sub> Application for Radiofrequency Devices (RF) and Microwave (MW). Encontro de Físicos norte e Nordeste, 9 a 13 de novembro, SBF, Natal – Rio Grande do Norte, 2015

6 – SALES, J. C. ; **Castro, A. J. N.** ; MORAIS, J. E. V. ; SOMBRA, A. S. B. . A extração da Argila para Fabricar Cerâmica Vermelha no Ceará. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 17-20 de maio, Barra dos Coais Sergipe – Sergipe, 2015

## Patentes e registros

Pedido de Patente no INPI para **Um novo compósito baseado na matriz cerâmica  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$  adicionado com  $\text{CaTiO}_3$  apresentando ótima estabilidade térmica ( $\tau_f = -0.98\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ) na região de microondas**, Castro, A. J. N., Jose Eduardo Vasconcelos de Moraes, Leandro Portela Silva, Ronaldo Glauber Maia de Oliveira, Marcelo Antônio Santos da Silva, Valeria Lima Bessa, Antônio Sérgio Bezerra Sombra Protocolo BR1020170145263 em 05/07/2017

## REFERÊNCIAS

- [1] M.T. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045330-9.X0001-5>.
- [2] K.M. Luk, K.W. Leung, *Dielectric Resonator Antennas*, Research Studies Press, 2003.
- [3] D. Kajfez, P. Guillon, *Dielectric Resonators*, 2nd ed., Tucker, 1998. <https://doi.org/1-884932-05-3>.
- [4] C. Ming-Hui, J. Da-Peng, Z. Cheng-Jiu, L. Bin, Long-Lasting Phosphorescence Properties of Pyrochlore  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  Phosphor, *Chinese Phys. Lett.* 27 (2010) 047203. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/4/047203>.
- [5] W.D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*, 2012.
- [6] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*. Second edition, Missouti, U.S.A, 2003.
- [7] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*, Wiley, 2003.
- [8] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, 2013. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22199-4>.
- [9] M.T. Sebastian, M.A.S. Silva, A.S.B. Sombra, Measurement of Microwave Dielectric Properties and Factors Affecting Them, in: *Microw. Mater. Appl.* 2V Set, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2017: pp. 1–51. <https://doi.org/10.1002/9781119208549.ch1>.
- [10] G. Blasse, Magnetic Properties of Mixed Metal Oxides Containing Trivalent Cobalt, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 879–883. <https://doi.org/10.1063/1.1714256>.
- [11] G. Blasse, New compounds with perovskite-like structures, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 993–1003. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80409-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80409-2).
- [12] D. Choudhury, S. Mukherjee, P. Mandal, A. Sundaresan, U. V. Waghmare, S. Bhattacharjee, R. Mathieu, P. Lazor, O. Eriksson, B. Sanyal, P. Nordblad, A. Sharma, S. V. Bhat, O. Karis, D.D. Sarma, Tuning of dielectric properties and magnetism of  $\text{SrTiO}_3$  by site-specific doping of Mn, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125124>.
- [13] A.M. Huerta-Flores, L.M. Torres-Martínez, D. Sánchez-Martínez, M.E. Zarazúa-Morín,  $\text{SrZrO}_3$  powders: Alternative synthesis, characterization and application

- as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting, *Fuel*. 158 (2015) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.014>.
- [14] A.M. Glazer, *Perovskites modern and ancient*. By Roger H. Mitchell. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press, 2002. Price USD 70.00. ISBN 0-9689411-0-9, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 58 (2002) 1075–1075. <https://doi.org/10.1107/S0108768102020220>.
- [15] F. Galasso, W. Darby, ORDERING OF THE OCTAHEDRALLY COÖRDINATED CATION POSITION IN THE PEROVSKITE STRUCTURE, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 131–132. <https://doi.org/10.1021/j100807a028>.
- [16] R.J.D. Tilley, *Defects in Solids*, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470862106.ia062>.
- [17] J. Bashir, R. Shaheen, Structural and complex AC impedance spectroscopic studies of  $A_2\text{CoNbO}_6$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) ordered double perovskites, *Solid State Sci.* 13 (2011) 993–999. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.02.003>.
- [18] G.J. Wang, C.C. Wang, S.G. Huang, X.H. Sun, C.M. Lei, T. Li, L.N. Liu, Origin of the colossal dielectric properties in double-perovskite  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ , *AIP Adv.* 3 (2013) 022109. <https://doi.org/10.1063/1.4791763>.
- [19] A.J.N. de Castro, V.L. Bessa, J.E.V. de Moraes, L.P. Silva, R.G.M. Oliveira, J.P.C. do Nascimento, J.C. Sales, M.A.S. Silva, J.C. Goes, D.X. Gouveia, A.S.B. Sombra, A study of the dielectric and electrical properties of the matrix composite  $[\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6 (\text{BCNO})_{1-X} - \text{CaTiO}_3(\text{CTO})_X]$ , *Mater. Res. Bull.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.02.008>.
- [20] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, Magnetic compounds with perovskite structure III. ferromagnetic compounds of cobalt, *Physica.* 19 (1953) 120–130. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(53\)80011-X](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(53)80011-X).
- [21] Y. Tang, E.C. Hunter, P.D. Battle, R.P. Sena, J. Hadermann, M. Avdeev, J.M. Cadogan, Structural chemistry and magnetic properties of the perovskite  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ , *J. Solid State Chem.* 242 (2016) 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.06.024>.
- [22] K. Yoshii, Magnetic Transition in the Perovskite  $\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6$ , *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 294–297. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8656>.
- [23] C. I-Wei, L. Ping, W. Ying, Structural origin of relaxor perovskites, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1525–1536. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(96\)00023-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(96)00023-6).
- [24] O.F. Lopes, V.R. de Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, NIOBIUM

- OXIDES: AN OVERVIEW OF THE SYNTHESIS OF Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> AND ITS APPLICATION IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS, *Quim. Nova.* (2014). <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>.
- [25] C.-B. Wang, H.-K. Lin, C.-W. Tang, Thermal Characterization and Microstructure Change of Cobalt Oxides, *Catal. Letters.* 94 (2004) 69–74. <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000019333.73968.c6>.
- [26] K. Yoshii, Structural and magnetic properties of the perovskites Sr<sub>n+1</sub>(Co<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n=∞, 2 and 1), *J. Alloys Compd.* 307 (2000) 119–123. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00784-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00784-2).
- [27] S. Lanfredi, F. Storti, L.P.M. Simões, E. Djurado, M.A.L. Nobre, Synthesis and structural characterization of calcium titanate by spray pyrolysis method, *Mater. Lett.* 201 (2017) 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.001>.
- [28] A. Navrotsky, D.J. Weidner, eds., *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*, American Geophysical Union, Washington, D. C., 1989. <https://doi.org/10.1029/GM045>.
- [29] W.D. Kingery, Introduction to Ceramics, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 152C. <https://doi.org/10.1149/1.2133296>.
- [30] M.A.S. da Silva, Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas ( $\tau_f$ ) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com  $\tau_f$  próximo de zero, Universidade Federal do Ceará, 2012.
- [31] Y. Konishi, Novel dielectric waveguide components-microwave applications of new ceramic materials, *Proc. IEEE.* 79 (1991) 726–740. <https://doi.org/10.1109/5.90153>.
- [32] M.T. Azcondo, J. Romero de Paz, K. Boulahya, C. Ritter, F. García-Alvarado, U. Amador, Complex magnetic behaviour of Sr<sub>2</sub>CoNb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) as a result of a flexible microstructure, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 3801–3810. <https://doi.org/10.1039/C4DT03112A>.
- [33] R.V.B. Campos, C.L. Bezerra, L.N.L. Oliveira, D.X. Gouveia, M.A.S. Silva, A.S.B. Sombra, A Study of the Dielectric Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> Composite in the Microwave and RF Regions, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 4220–4226. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3958-3>.
- [34] Y.-C. Chen, K.-C. Chen, W.-C. Lee, Effect of sintering temperature and time on microwave dielectric properties of lanthanum tin oxide, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 1878–1882. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-1028-7>.

- [35] F. James, E.J.F. Shackelford, W. Alexander, *MATERIALS SCIENCE ENGINEERING*, 2001. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.08.021>.
- [36] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, High Dielectric Constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  Phases, *J. Solid State Chem.* 151 (2000) 323–325. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8703>.
- [37] B. Carter, G. Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4>.
- [38] J.E. V. de Morais, R.G.M. Oliveira, V.L. Bessa, D.B. Freitas, J.C. Sales, F.F. do Carmo, D.X. Gouveia, M.A.S. Silva, A.S.B. Sombra, Effects of  $\text{TiO}_2$  Addition on the Radio-Frequency Properties of the  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$  Matrix, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 2211–2221. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07918-9>.
- [39] T. Xia, Q. Li, J. Meng, X. Cao, Structural characterization, stability and electrical properties of strontium niobate ceramic, *Mater. Chem. Phys.* 111 (2008) 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.04.021>.
- [40] J.E. V. de Morais, R.G.M. de Oliveira, A.J.N. de Castro, J.C. Sales, M.A.S. Silva, J.C. Goes, M.M. Costa, A.S.B. Sombra, Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$  and  $\text{TiO}_2$  Mixtures, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 5193–5200. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5541-6>.
- [41] A.J.M. Sales, ESTUDO DE ANTENAS DIELÉTRICAS BASEADAS NA MATRIZ DO COMPÓSITO  $(\text{BiNbO}_4)_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$  PARA APLICAÇÕES EM COMUNICAÇÕES, Universidade Federal do Ceará, 2016.
- [42] R. Shaheen, J. Bashir,  $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$ : A new monoclinically distorted double perovskite, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1496–1499. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.06.015>.
- [43] J.-W.G. Bos, J.P. Attfield, Magnetic frustration in  $\text{LaA}_2\text{CoNb}_6\text{O}_{20}$ , *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 174434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.174434>.
- [44] A.J.N. de Castro, V.L. Bessa, J.E.V. de Morais, L.P. Silva, R.G.M. Oliveira, J.P.C. do Nascimento, J.C. Sales, M.A.S. Silva, J.C. Goes, D.X. Gouveia, A.S.B. Sombra, A study of the dielectric and electrical properties of the matrix

- composite [Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> (BCNO) 1-X - CaTiO<sub>3</sub> (CTO) X ], Mater. Res. Bull. 113 (2019) 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.02.008>.
- [45] R.J.D. Tilley, Crystals and crystal structures, 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [46] J.M. Blaicher, L. Sasaki, INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM CRISTAIS, Universidade Federal do Ceará, 2000. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1960.1124749>.
- [47] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>.
- [48] G. Will, Powder Diffraction, 2006. <https://doi.org/10.1007/3-540-27986-5>.
- [49] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, 8<sup>o</sup>, 2006.
- [50] L. Bleicher, J.M. Sasaki, C.O. Paiva Santos, Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS, J. Appl. Crystallogr. 33 (2000) 1189–1189. <https://doi.org/10.1107/S0021889800005410>.
- [51] P. Scherrer, Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen, Math. Klasse. 1918 (1918) 98–100. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2>.
- [52] N.D. gomes de Sousa, Aplicações do Método de Rietveld, 2002.
- [53] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, Nucl. Instruments. 3 (1958) 223–228. [https://doi.org/10.1016/0369-643X\(58\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X).
- [54] R.O. Moyer, S.M. Antao, B.H. Toby, F.G. Morin, D.F.R. Gilson, Neutron powder diffraction and solid-state deuterium NMR studies of Ca<sub>2</sub>RuD<sub>6</sub> and the stability of transition metal hexahydride salts, J. Alloys Compd. 460 (2008) 138–141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.078>.
- [55] C. Pascoal, V.C. Pandolfelli, Bauxitas refratárias: composição química, fases e propriedades - Parte I, Cerâmica. 46 (2000) 76–82. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132000000200005>.
- [56] J.S.O. Dinnebier, R. E; Leineueber, A.; Evans, Rietveld Refinement Practical Pattern Analysis Using Topas, 2018.
- [57] A. West, Solid State Chemistry and its Applications, 2nd Edition, Student Edition, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6830-2>.
- [58] R. Halliday, R. Resnick, Fundamentos de física: gravitação, ondas e




- termodinâmica, Book. 2 (1991) 280.
- [59] G.F.D.M. PIRES JUNIOR, ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DO COMPÓSITO CERÂMICO  $(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$  E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS, (2014) 157.
- [60] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 32 (1999). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>.
- [61] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, 2005. <https://doi.org/10.1002/0471716243>.
- [62] M.Y. Teruya, Espectroscopia de Impedância Em Soluções Iônicas e Mistura de Etanol/Água, (2008).
- [63] C. Grosse, A program for the fitting of Debye, Cole–Cole, Cole–Davidson, and Havriliak–Negami dispersions to dielectric data, *J. Colloid Interface Sci.* 419 (2014) 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.031>.
- [64] P. Debye, Polar molecules, *J. Soc. Chem. Ind.* 48 (1929) 1036–1037. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000484320>.
- [65] D. Bhalla, D. Singh, S. Singh, D. Seth, *Material Processing Technology for Soft Ferrites Manufacturing*, *Am. J. Mater. Sci.* 2 (2013) 165–170. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20120206.01>.
- [66] C. Vastarouchas, G. Tsirimokou, C. Psychalinos, Extraction of Cole-Cole model parameters through low-frequency measurements, *AEU - Int. J. Electron. Commun.* 84 (2018) 355–359. <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2017.11.020>.
- [67] A. Stanislavsky, K. Weron, Subordination scenario of the Cole–Davidson relaxation, *Phys. Lett. A.* 373 (2009) 2520–2524. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.05.027>.
- [68] H. Smaoui, M. Arous, H. Guerhazi, S. Agnel, A. Toureille, Study of relaxations in epoxy polymer by thermally stimulated depolarization current (TSDC) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS), *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.116>.
- [69] S. Gevorgian, *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems*, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-507-9>.
- [70] L.F. Chen, L.F. Chen, C.K. Ong, C.K. Ong, C.P. Neo, C.P. Neo, V. V. Varadan, V. V. Varadan, V.K. Varadan, V.K. Varadan, *Microwave Electronics Measurement and Materials Characterisation*, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470020466>.

- [71] C.C. Courtney, W. Motil, One-port time-domain measurement of the approximate permittivity and permeability of materials, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 47 (1999) 551–555. <https://doi.org/10.1109/22.763154>.
- [72] W.E. Courtney, Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 18 (1970) 476–485. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1970.1127271>.
- [73] B.W. Hakki, P.D. Coleman, A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 8 (1960) 402–410. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1960.1124749>.
- [74] S.B. Cohn, K.C. Kelly, Microwave Measurement of High-Dielectric- Constant Materials, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 14 (1966) 406–410. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1966.1126288>.
- [75] J.E.V. de Morais, ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DA MATRIZ Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> ADICIONADO COM TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÕES EM RESSOADORES DIELÉTRICOS DE ALTA FREQUÊNCIA, Universidade Federal do Ceará, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2017.12.003><http://dx.doi.org/10.1016/j.cirpj.2011.06.007><http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.316><http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.310><https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.03.033><http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.03.033>
- [76] Y. Kobayashi, T. Aoki, Y. Kabe, Influence of Conductor Shields on the Q-Factors of a TE /sub 0/ Dielectric Resonator, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 33 (1985) 1361–1366. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1985.1133226>.
- [77] M.A.S. Silva, T.S.M. Fernandes, A.S.B. Sombra, An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ), *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 074106. <https://doi.org/10.1063/1.4755799>.
- [78] C.E. Balanis, *Antenna Theory: Analysis and Design*, 3rd Edition - Constantine A. Balanis, Book. (2005) 1136. <https://doi.org/10.1049/ep.1982.0113>.
- [79] C.A. Balanis, *Antenna Theory: Analysis and Design*, Wiley, 2012.
- [80] A.R. Mickelson, Active Antennas, in: *Wiley Encycl. Electr. Electron. Eng.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1999. <https://doi.org/10.1002/047134608X.W1201>.
- [81] S. Long, M. McAllister, Liang Shen, The resonant cylindrical dielectric cavity antenna, *IEEE Trans. Antennas Propag.* 31 (1983) 406–412.

- <https://doi.org/10.1109/TAP.1983.1143080>.
- [82] G.P. Junker, A.A. Kishk, A.W. Glisson, Input impedance of dielectric resonator antennas excited by a coaxial probe, *IEEE Trans. Antennas Propag.* 42 (1994) 960–966. <https://doi.org/10.1109/8.299598>.
- [83] K.M. Luk, S.M. Shum, FDTD analysis of probe-fed cylindrical dielectric resonator antenna operating in fundamental broadside mode, *Electron. Lett.* 31 (1995) 1210–1212. <https://doi.org/10.1049/el:19950878>.
- [84] D.G. de Sousa, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CERÂMICAS TiFeNbO<sub>6</sub> COM ADIÇÃO DE Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E ANÁLISE DE APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA, 2014.
- [85] S. Silver, *Microwave antenna theory and design*, 1949. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(49\)90629-8](https://doi.org/10.1016/0016-0032(49)90629-8).



## Magneto Tuning of a Ferrite Dielectric Resonator Antenna Based on $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ Matrix

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

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

$\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (LFO) spinel-like material has been studied for use in ferrite resonator antennas (FRAs). Antenna parameters such as gain and return loss were greatly affected when an external magnetic field was applied to the FRA. The temperature coefficient of the resonant frequency ( $\tau_f$ ) for the FRA presented a value of  $-482.16$  ppm/°C. The magnetic hysteresis results showed that the LFO was a soft ferrite, considering the values of the remanent magnetization ( $M_r = 5.95$  emu  $\text{g}^{-1}$ ), coercive field (0.76 mT), and saturation magnetization (32.15 emu  $\text{g}^{-1}$ ). The magnetodielectric resonator presented a tuning effect in the resonant frequency as a function of the external magnetic field. The antenna bandwidth was also affected by the presence of the magnetic field. LFO is a soft ferrite with applications in microwave circuits, antennas, and devices for operation at microwave frequencies due to its magnetization and demagnetization properties. Impedance study revealed increasing conductivity from room to higher temperature with low activation energy (0.36 eV).

**Key words:** FRA, LFO, hysteresis, spectroscopy impedance,  $\tau_f$

### INTRODUCTION

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


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

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

Published online: 06 April 2018



## Magneto Tuning of a Ferrite Dielectric Resonator Antenna Based on $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ Matrix

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

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

$\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (LFO) spinel-like material has been studied for use in ferrite resonator antennas (FRAs). Antenna parameters such as gain and return loss were greatly affected when an external magnetic field was applied to the FRA. The temperature coefficient of the resonant frequency ( $\tau_f$ ) for the FRA presented a value of  $-482.16$  ppm/ $^\circ\text{C}$ . The magnetic hysteresis results showed that the LFO was a soft ferrite, considering the values of the remanent magnetization ( $M_r = 5.95$  emu  $\text{g}^{-1}$ ), coercive field (0.76 mT), and saturation magnetization (32.15 emu  $\text{g}^{-1}$ ). The magnetodielectric resonator presented a tuning effect in the resonant frequency as a function of the external magnetic field. The antenna bandwidth was also affected by the presence of the magnetic field. LFO is a soft ferrite with applications in microwave circuits, antennas, and devices for operation at microwave frequencies due to its magnetization and demagnetization properties. Impedance study revealed increasing conductivity from room to higher temperature with low activation energy (0.36 eV).

**Key words:** FRA, LFO, hysteresis, spectroscopy impedance,  $\tau_f$

### INTRODUCTION

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

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

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

Published online: 06 April 2018

\