



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

PAULO MARIA DE OLIVEIRA SILVA

**ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE ZnO E Nb₂O₅ NAS PROPRIEDADES
DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBT) E SUAS APLICAÇÕES
EM ANTENAS**

FORTALEZA

2013

PAULO MARIA DE OLIVEIRA SILVA

ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE ZnO E Nb₂O₅ NAS PROPRIEDADES
DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBT) E SUAS APLICAÇÕES EM
ANTENAS

Tese apresentada ao curso de Doutorado em Engenharia de Teleinformática do Departamento de Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

2013

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

-
- S582e Silva, Paulo Maria de Oliveira.
Estudo dos efeitos da adição de ZnO e Nb₂O₅ nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBT) e suas aplicações em antenas / Paulo Maria de Oliveira Silva. – 2013
148 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Teleinformática, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2013.
Concentração: Eletromagnetismo Aplicado.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Teleinformática. 2. Material cerâmico. I. Título.

PAULO MARIA DE OLIVEIRA SILVA

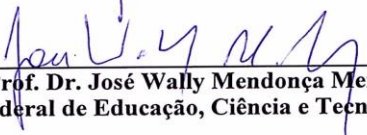
**ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE ZNO E NB2O5 NAS PROPRIEDADES
DIÉLETRICAS DA MATRIZ CERÂMICAS BABI4TI4O15 (BBT) E SUAS
APLICAÇÕES EM ANTENAS**

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

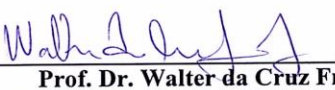
Aprovada em 11/10/2013.


BANCA EXAMINADORA


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



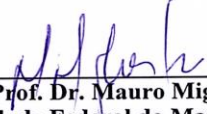
Prof. Dr. José Wally Mendonça Menezes (IFCE)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE



Prof. Dr. Walter da Cruz Freitas
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Dmitriev Victor
Universidade Federal do Pará - UFPA



Prof. Dr. Mauro Miguel Costa
Universidade Federal do Mato Grosso - UFMT

Dedico este trabalho aos meus pais, Aluísio e Rosélia; aos meus irmãos; Nazareno, Aluísio, Vilian e Rosangela e a todos os familiares e amigos que acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Aos colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM/UFC): Guilherme, Herbert, José Silva, Emmanuelle, Marcelo Silva, Tatiana, José Miranda, Cauby, Amarílio, Alisson, Roger, Jefferson, Daniel, Maírton, Marcus Vinicius, Daniel, Ronaldo, Múcio e Djalma, pela colaboração, discussões e ideias para este trabalho.

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

Ao Dr. Júlio César Góes, pela realização da caracterização microestrutural por MEV.

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

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

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

“Fala, e eu esquecerei; Ensine-me, e eu poderei lembrar; Envolve-me, e eu aprenderei.” (Benjamin Franklin)

RESUMO

Com o rápido crescimento das indústrias de telecomunicações criou-se uma forte necessidade por materiais cerâmicos para aplicações em micro-ondas. Devendo estes materiais apresentar alta permissividade dielétrica (ϵ_r), elevado fator de qualidade (Q), boa estabilidade térmica ($\tau_f \leq \pm 10$ ppm/°C) e baixo custo. Com a invenção de telefones celulares portáteis, o campo da comunicação sem fio passou por um crescimento inovador nas últimas décadas. O sucesso da terceira geração (3G) dos serviços de comunicação de telefonia celular, motiva o desenvolvimento de banda larga de quarta geração (4G) de telefones celulares e outros produtos e serviços sem fio, como por exemplo, o *Bluetooth*. Este trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização da cerâmica de titanato de bário-bismuto ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) com adição de óxido de nióbio (Nb_2O_5) ou óxido de zinco (ZnO), visando a diminuição da temperatura de sinterização e possivelmente melhorar a densificação, e posteriormente, verificar as modificações ocorridas nas propriedades do material, como por exemplo, o coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f). As séries cerâmicas foram produzidas usando a reação no estado sólido, com o uso de moagem mecânica de alta energia e tratamento térmico. A caracterização estrutural foi realizada com base na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Picnometria. As densidades relativas das amostras adicionadas com (ZnO) a de maior concentração teve valor de 77% enquanto que o BBT puro o valor foi de 56%. As densidades relativas das amostras adicionadas com (Nb_2O_5) a de maior concentração teve valor de 61% em relação ao BBT puro. Foram realizados experimentos para avaliação do comportamento elétrico e dielétrico das amostras, na faixa de Micro-ondas e Radiofrequência (temperatura ambiente e com variação de temperatura). Por fim, o material foi testado como uma DRA, e posteriormente os resultados obtidos foram simulados através do programa HFSS. As características da DRA da cerâmica pura são 1,12dBi de ganho e 32,51% de eficiência. A DRA que foi adicionada com 2% de (ZnO) apresentou ganho de 1,16dBi com 33,96% de eficiência, enquanto a que foi adicionada com 5% de (Nb_2O_5) apresentou 1,41dBi de ganho com 42,21% de eficiência.

Palavras-chaves: Cerâmica, BBT, Caracterização, Radiofrequências, Micro-ondas, Coeficiente de Temperatura da frequência ressonante (τ_f), Antena, HFSS.

ABSTRACT

With the rapid growth of the telecommunications industry created a strong need for ceramic materials for applications in microwave. These materials should exhibit high dielectric permittivity (ϵ_r), high quality factor (Q), good thermal stability ($\tau_f \leq \pm 10$ ppm/ $^\circ\text{C}$) and low cost. With the invention of mobile phones, the field of wireless communication has undergone a revolutionary growth in recent decades. The success of the third generation (3G) services in mobile communication, motivates the development of broadband fourth generation (4G) of mobile phones and other wireless products and services, such as Bluetooth. Nowadays it is well known the use of tablets, which are increasingly gaining market and encouraging the development of new technologies to improve the flow of information. This work involves the development and characterization of the barium bismuth titanate ceramic, ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) with addition of niobium oxide (Nb_2O_5) or zinc oxide (ZnO) in order to decrease the sintering temperature and possibly improve the densification and subsequently check the modifications on material properties, such as the temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). The series ceramics were produced using the solid state reaction with the use of high energy mechanical milling and heat treatment. The structural characterization was performed based on Scanning Electron Microscopy (SEM) and Measurement by Pycnometer. The relative densities of the samples with added (ZnO) had the highest concentration value of 77% pure BBT while the value was 56%. The relative densities of the samples spiked with (Nb_2O_5) had the highest concentration value of 61% compared to pure BBT. Experiments were conducted to evaluate the electrical and dielectric behavior of the samples in the range of Microwave and Radio Frequency (temperature and temperature variation). Finally, the material was tested as a DRA, and then the results were simulated using the HFSS program. The characteristics of the pure ceramic DRA are 1,12dBi gain and 32,51% efficiency. The DRA added with 2% (ZnO) showed 1.16dBi gain with 33,96% efficiency, while the one that was added with 5% (Nb_2O_5) showed gain of 1.41dBi with 42,21% efficiency.

Keywords: Ceramic, BBT, Radiofrequency, Microwave, Temperature Coefficient of Resonant Frequency (τ_f), Antenna, HFSS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de um óxido do tipo Aurivillius.	27
Figura 2. Diversos óxidos do tipo Aurivillius com diferentes valores de m.	28
Figura 3. Estrutura do BBT Ortorrômbico (a) e estrutura do BBT tetragonal (b).....	29
Figura 4. Modelos ideais de óxidos do tipo perovskita com estrutura ABO_3	29
Figura 5. Esquema de um moinho de bolas em movimento(a) encaixe do reator de moagem que fica dentro do moinho. (b) movimento das esferas. (c) impacto das esferas em uma pequena porção do pó.....	33
Figura 6. Esquema de uma fôrma utilizada na prensagem uniaxial.	34
Figura 7. Mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima em um pó compactado. (a) partículas de pó após a prensagem. (b) coalescência de partículas e formação de poros quando a sinterização começa. (c) Com o decorrer da sinterização, os poros mudam o tamanho e forma.....	35
Figura 8. Diversas geometrias de DRA cerâmicas.	38
Figura 9. Processos de polarização.....	42
Figura 10. Relação entre corrente e tensão em um capacitor real.	45
Figura 11. Esboço das configurações do campo de uma DRA cilíndrica.	48
Figura 12. Tipos de excitação mais utilizados e seus respectivos campos.....	49
Figura 13. Excitação de uma DRA cilíndrica através de sonda.	50
Figura 14. Geometria de uma DRA cilíndrica.....	51
Figura 15. Fluxograma do procedimento experimental empregado.....	57
Figura 16. Picnômetro contendo amostra a ser analisada.....	60
Figura 17. Amostras recobertas com camada ultrafina de ouro.	61

Figura 18. Amostra recoberta com tinta prata e com os eletrodos para medida de 40 Hz a 110 MHz.	62
Figura 19. Amostra coberta com tinta prata para medida com variação de temperatura.	63
Figura 20. Amostra para medida de micro-ondas, τ_f , como antena ressoadora dielétrica e picnometria.....	65
Figura 21. Diagrama esquemático do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman (1960).	66
Figura 22. Sistema de medição com forno acoplado.....	68
Figura 23. Configuração para análise das amostras como antena ressoadora dielétrica.	69
Figura 24. Perda de retorno em função da frequência para uma DRA genérica.	70
Figura 25. Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra.	71
Figura 26. Padrões difratométricos dos reagentes, do BBT e das medidas de difração dos produtos obtidos nos processos de calcinação testados.	75
Figura 27. Resultados do refinamento Rietveld com os difratogramas obtidos nos processos de calcinação testados.	76
Figura 28. Variação do tamanho de cristalito para os produtos obtidos nos processos de calcinação testados.....	79
Figura 29. Espectro Raman para a amostra de BBT sinterizada a 950°C.	82
Figura 30. Micrografias da cerâmica de BBT com ampliação de (a)1.4X e de (b)10000X e microscopia do (c) BBT pó calcinado.....	83
Figura 31. Comportamento da permissividade dielétrica real com a frequência a diversas temperaturas.....	85
Figura 32. Comportamento do ϵ'' com a frequência a diversas temperaturas.	86
Figura 33. Diagrama de Nyquist para o BBT a diversas temperaturas (390-450°C).	87

Figura 34. Comportamento da condutividade do BBT com a frequência em diversas temperaturas (390-450°C).....	88
Figura 35. Variação da permissividade dielétrica do BBT com a temperatura.....	88
Figura 36. Lei de Curie-Weiss para o BBT.....	89
Figura 37. Energia de ativação para o BBT através da Equação de Arrhenius.....	90
Figura 38. Deslocamento do modo HE ₁₁ δ com a variação de temperatura.....	91
Figura 39. Densidade relativa do BBT-ZnO com o aumento da % massa de ZnO.....	95
Figura 40. Densidade relativa do BBT-Nb ₂ O ₅ com o aumento da % massa de Nb ₂ O ₅	95
Figura 41. Micrografias das cerâmicas sinterizadas de BBT dopadas com: (a) 1% ZnO, (b) 5% ZnO, (c) 10% ZnO, (d) BBT, (e) 1% Nb ₂ O ₅ , (f) 5% Nb ₂ O ₅ e (g) 10% Nb ₂ O ₅	97
Figura 42. Efeito da adição de ZnO na permissividade dielétrica do BBT.....	99
Figura 43. Efeito do ZnO na perda dielétrica do BBT.....	99
Figura 44. Efeito da adição de ZnO na condutividade AC das cerâmicas de BBT.....	100
Figura 45. Efeito da adição de Nb ₂ O ₅ na permissividade dielétrica do BBT.....	101
Figura 46. Efeito da adição de Nb ₂ O ₅ na perda dielétrica do BBT.....	101
Figura 47. Efeito da adição de Nb ₂ O ₅ na condutividade do BBT.....	102
Figura 48. Efeito da adição de ZnO na energia de ativação do BBT.....	104
Figura 49. Efeito da adição de Nb ₂ O ₅ na energia de ativação do BBT.....	104
Figura 50. Efeito da adição de ZnO sobre TCC das cerâmicas de BBT em várias frequências.	105
Figura 51. Efeito da adição de Nb ₂ O ₅ no TCC das cerâmicas de BBT.....	107
Figura 52. Efeito da adição de ZnO na temperatura de Curie do BBT.....	109
Figura 53. Efeito da adição de Nb ₂ O ₅ na temperatura de Curie do BBT.....	110
Figura 54. Permissividade dielétrica das cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e Nb ₂ O ₅ obtidas na região de micro-ondas.....	111

Figura 55. Perda dielétrica das cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e Nb ₂ O ₅ obtidas na região de micro-ondas.....	113
Figura 56. Efeito da adição de ZnO e do Nb ₂ O ₅ no τ_f das cerâmica de BBT.....	114
Figura 57. Perda de retorno simulada e experimental para as DRAs de BBT adicionada de ZnO:(a) 1% ZnO, (b) 2% ZnO, (c) BBT puro, (d) 5% ZnO, (e) 10% ZnO.....	119
Figura 58. Impedância de entrada simulada e experimental para as DRAs de BBT adicionada de ZnO:(a) 1% ZnO, (b) 2% ZnO, (c) BBT puro, (d) 5% ZnO, (e) 10% ZnO.....	120
Figura 59. Diagrama de radiação para as DRAs de BBT adicionada de ZnO:(a) 1% ZnO, (b) 2% ZnO, (c) BBT puro, (d) 5% ZnO, (e) 10% ZnO.....	121
Figura 60. Perda de retorno simulada e experimental para as DRAs de BBT adicionada de Nb ₂ O ₅ :(a) 1% Nb ₂ O ₅ , (b) 2% Nb ₂ O ₅ , (c) BBT puro, (d) 5% Nb ₂ O ₅ , (e) 10% Nb ₂ O ₅	124
Figura 61. Impedância de entrada simulada e experimental para as DRAs de BBT adicionada de Nb ₂ O ₅ :(a) 1% Nb ₂ O ₅ , (b) 2% Nb ₂ O ₅ , (c) BBT puro, (d) 5% Nb ₂ O ₅ , (e) 10% Nb ₂ O ₅	125
Figura 62. Diagrama de radiação para as DRAs de BBT adicionada de Nb ₂ O ₅ :(a) 1% Nb ₂ O ₅ , (b) 2% Nb ₂ O ₅ , (c) BBT puro, (d) 5% Nb ₂ O ₅ , (e) 10% Nb ₂ O ₅	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperatura de Curie para óxidos do tipo Aurivillius e do tipo Perovskita	28
Tabela 2. Comparação entre valores experimentais e teóricos dos modos de ressonância de um ressoador com $\epsilon_r = 79$, $a = 0.5145$ cm e $h = 0.2255$ cm.	53
Tabela 3. Comparação entre valores experimentais e teóricos dos modos de ressonância de um ressoador com $\epsilon_r = 38$, $a = 0.6415$ cm e $h = 0.281$ cm.	53
Tabela 4. Identificação das amostras desenvolvidas.	56
Tabela 5. Sequência dos parâmetros refinados nas medidas de difração de Raios-X.	77
Tabela 6. Resultados do refinamento Rietveld para os produtos obtidos nas calcinações testadas.	78
Tabela 7. Modos vibracionais para uma Aurivillius ($m=4$) e modos vibracionais encontrados para o BBT sinterizado neste trabalho.	81
Tabela 8. Propriedade dielétricas na região de micro-ondas.	92
Tabela 9. Densidades teóricas, absolutas e relativas para as cerâmicas de BBT adicionado com ZnO.	94
Tabela 10. Densidades teóricas, absolutas e relativas para as cerâmicas de BBT adicionada com Nb ₂ O ₅	94
Tabela 11. Energia de ativação para as cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e Nb ₂ O ₅ calculadas pelo módulo elétrico.	103
Tabela 12. Valores de TCC para as cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO em diversas frequências.	105
Tabela 13. Valores de TCC para as cerâmicas de BBT adicionadas de Nb ₂ O ₅ em diversas frequências.	107
Tabela 14. Valores da ϵ' , $\text{tg } \delta$ e a relação h/a das cerâmicas adicionadas de ZnO e Nb ₂ O ₅	112

Tabela 15. Valores de τ_f para as cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e de Nb ₂ O ₅	115
Tabela 16. Parâmetros da medida de antena das DRA estudadas.	118
Tabela 17. Parâmetros da medida de antena das DRA estudadas.	123

LISTA DE SIGLAS

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

LISTA DE SÍMBOLOS

h	Altura do Ressorador
A	Área de um capacitor de placas planas paralelas
E	Campo elétrico aplicado
Q	Carga elétrica
τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância
λ	Comprimento de onda
σ_{ac}	Condutividade AC
σ_{dc}	Condutividade DC
k	Constante de Boltzmann
τ	Constante de tempo
I	Corrente elétrica
D	Densidade de fluxo elétrico
D_0	Densidade de fluxo elétrico, no vácuo.
J'_n	Derivada de ordem n da função de Bessel de primeira ordem
h	Distância entre as placas de um capacitor
E_A	Energia de ativação
Q	Fator de qualidade
ω	Frequência angular
f_0	Frequência de ressonância
f_{npm}	Frequência de Ressonância do modo npm
J_n	Função de Bessel de ordem n de primeira ordem
L	Indutância
Δf_0	Largura de banda
S_{11}	Perda de Retorno
ϵ_0	Permissividade elétrica absoluta
ϵ_r	Permissividade elétrica relativa
ϵ_r''	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)

ε'_r	Permissividade elétrica relativa (parte real)
P	Potência Dissipada
$\psi_{TE_{n\pi m}}$	Potencial elétrico do campo do ressoador
$\psi_{TM_{n\pi m}}$	Potencial magnético do campo do ressoador
a	Raio do Ressonador
R	Resistência elétrica
ρ	Resistividade
$\tan \delta$	Tangente de perda dielétrica
T	Temperatura
U	Tensão elétrica
c	Velocidade da luz
\mathbf{P}	Vetor polarização elétrica
Δv	Volume do capacitor
V	Volume do capacitor
s	VSWR na entrada da ARD

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	21
1. INTRODUÇÃO	21
1.1. MOTIVAÇÃO	23
1.2. OBJETIVOS.....	24
1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	25
Capítulo 2.....	26
2. MATERIAIS CERÂMICOS.....	26
2.1. ESTUTURA TIPO AURIVILLIUS	27
2.2. PROCESSAMENTO CERÂMICO	31
2.2.1. PREPARAÇÃO DO PÓ: MISTURA E MOAGEM.....	32
2.2.2. CALCINAÇÃO	33
2.2.3. CONFORMAÇÃO DO PÓ.....	34
2.2.4. SINTERIZAÇÃO	35
2.2.5. QUALIDADE FINAL DOS MATERIAIS CERÂMICOS.....	36
Capítulo 3.....	37
3. ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA (DRA).....	37
3.1. TIPOS DE DRAS	38
3.2. CARACTERÍSTICAS DAS DRAS.....	39
3.3. PROPRIEDADES DIELÉTRICAS.....	41
3.3.1. COMPORTAMENTO DIELÉTRICO NA PRESENÇA DE UM CAMPO UNIFORME	41
3.3.2. COMPORTAMENTO DIELÉTRICO NA PRESENÇA DE UM CAMPO ELÉTRICO ALTERNADO	42
3.3.3. CAPACITÂNCIA.....	42
3.3.4. FATOR DE PERDA	43
3.4. LARGURA DE BANDA (BW).....	45
3.5. CASAMENTO DE IMPEDÂNCIAS	46
3.6. MODOS DE RESSONÂNCIA	46
3.7. ANÁLISE DA DRA CILÍNDRICA.....	48
3.7.1. FORMAS DE EXCITAÇÃO DA DRA CILÍNDRICA	48
3.7.2. FREQUÊNCIAS DE RESSONÂNCIA E FATOR Q DE RADIAÇÃO DOS MODOS FUNDAMENTAIS.....	50
Capítulo 4.....	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	54
4.2. METODOLOGIA.....	55
4.2.1. PROCESSAMENTO CERÂMICO	55
4.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	57

4.3.1. RAIOS-X	58
4.3.2. REFINAMENTO DE RIETVELD	58
4.3.3. PICNOMETRIA	59
4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	60
4.4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELETRICA.....	61
4.4.1. RF A TEMPERATURA AMBIENTE.....	61
4.4.2. RF COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA	62
4.4.2.1. ENERGIA DE ATIVAÇÃO	63
4.4.2.2. Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC).....	64
4.4.3. ESPECTROSCOPIA DIELETRICA EM MICRO-ONDAS	64
4.4.4. COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE.....	66
4.5. CONFIGURAÇÃO DA ANTENA RESSOADORA DIELETRICA.....	68
4.6. SIMULAÇÃO POR HFSS.....	70
Capítulo 5.....	73
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
5.1. AMOSTRAS PRODUZIDAS	73
5.2. $BaBi_4Ti_4O_{15}$	74
5.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	74
5.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	80
5.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA E DENSIDADE	82
5.2.4. MEDIDAS ELÉTRICAS E DIELETRICAS.....	84
5.2.4.1. MEDIDAS NA REGIÃO DE RADIOFREQUÊNCIA	84
5.2.4.2. MEDIDAS NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS	91
5.3. FUNDENTES.....	92
5.3.1. ESTUDO DA DENSIDADE	93
5.3.2. ESTUDO DA MORFOLOGIA	96
5.3.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELETRICAS	98
5.4. ESTUDO DE ANTENA.....	115
Capítulo 6.....	127
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.	127
6.1. CONCLUSÕES.....	127
6.2. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	130
ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS.....	131
ARTIGOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS	132
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	133
TRABALHOS APRESENTADOS ENCONTROS NACIONAIS.....	134
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	135

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Com o decorrer dos anos, os sistemas de telecomunicações sofreram um grande desenvolvimento, resultado do aumento na procura por parte da sociedade por novas tecnologias e, com isso, a busca por materiais que possibilitem atender tais demandas é praticamente incansável, muitas vezes porque, o que hoje é uma inovação tecnológica, amanhã já poderá ser considerado algo obsoleto, uma vez que, a globalização torna tudo acessível mais rapidamente [SEBASTIAN, 2008; COSTA, 2007a; FERNANDES, 2012].

Um dos maiores desafios em engenharia de telecomunicações foi e ainda é a revolução na telefonia móvel e sistemas de comunicação por satélite usando ondas eletromagnéticas na região de micro-ondas. A pesquisa e o desenvolvimento no campo da miniaturização dos dispositivos continuarão sendo um dos maiores gargalos para a engenharia de telecomunicações [SEBASTIAN, 2008; OHSATO, 2005; HUANG, 2006; REANEY; IDDLES, 2006; FERNANDES, 2012].

Percebe-se o quanto as comunicações sem fio já fazem parte do cotidiano da maior parte das pessoas, muitas destas não conseguem “viver” sem o uso de um aparelho (telefone celular, computador, tablet, etc). E para poder manter um nível de informação que tem que ser transmitida, surge à necessidade de um rápido desenvolvimento das tecnologias 3G e 4G (sistemas de comunicação sem fio de terceira e quarta gerações). Atualmente, já surgiram os primeiros celulares com a tecnologia 4G (WIMAX e a LTE Advanced) no Brasil, este tipo de rede tem alta velocidade de acesso móvel sem fios com elevada taxa de transmissão de dados, pois fornece maior largura de banda. Assim, para atender os requisitos de novos e melhores serviços, é necessário buscar soluções técnicas e com isso, possibilita o surgimento de um mercado mais amplo para materiais e equipamentos que tornem mais eficaz em qualidade e com capacidade de serviços necessários para sustentar tal demanda [VASCONCELOS, 2006; SEBASTIAN, 2008; FERNANDES, 2012].

O aumento da procura por ressoadores dielétricos (DRs), de baixa perda dielétrica usada principalmente em dispositivos de comunicação sem fio, é resultado do progresso na telecomunicação de micro-ondas, transmissão via satélite e sistemas de transporte inteligente (ITS) [SEBASTIAN, 2008].

Durante vários anos o Ressorador Dielétrico (DR) foi usado principalmente em circuitos de micro-ondas, como oscilador e filtro, para aplicações tradicionais de armazenamento de energia e não como um radiador [LUK; LEUNG, 2003]. O DR é um componente eletromagnético que exibe ressonância com propriedades úteis para uma estreita faixa de frequências, e são geralmente constituídos por um sólido cerâmico de diversas geometrias e que tem uma permissividade elevada e um baixo fator de dissipação [LUK; LEUNG, 2003; SEBASTIAN, 2008; FERNANDES, 2012].

As principais propriedades necessárias para um DR são o alto fator de qualidade (Q), a permissividade relativa elevada (ϵ_r) e o coeficiente de temperatura da frequência ressonante próximo de zero (τ_f). No entanto, um ótimo DR que satisfaz estas três propriedades simultaneamente é difícil de conseguir num único material particular [SEBASTIAN, 2008].

Somente com a publicação do artigo sobre Antena Ressoradora Dielétrica (DRA) Cilíndrica [LONG, 1983] é que o uso do DR foi aceito como antena, pois foi mostrado que o mesmo era capaz de proporcionar radiação eficiente na direção normal, mantendo várias características necessárias e desejáveis para futuras aplicações na região de frequência de onda milimétrica. O desenvolvimento de modelos que atendem uma ampla gama de requerimentos físicos e elétricos para variadas aplicações de comunicações, só é possível devido ao alto grau de flexibilidade e versatilidade da DRA [LUK; LEUNG, 2003; PETOSA, 2007; FERNANDES, 2012].

1.1. MOTIVAÇÃO

Uma vez que o campo da comunicação sem fio vem passando por várias transformações nas últimas décadas, existe a necessidade de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais dielétricos para miniaturização e aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas, como por exemplo: filtros, osciladores, telefones celulares, transmissores e receptores com alto desempenho e redes sem fio [OHSATO, 2005; HUANG, 2006; REANEY; IDDLES, 2006; COSTA, 2007; LUK; LEUNG, 2003; FERNANDES, 2012].

Atualmente, um fator que é bastante importante no setor industrial é o desenvolvimento de componentes de pequeno tamanho, que apresentem baixas perdas dielétricas e boa estabilidade térmica [LEE *et al.*, 2005; PETOSA, 2007; COSTA, 2007].

Um dos requisitos necessários na área de aplicação de telecomunicação móvel é o desenvolvimento de equipamentos portáteis mais leves e com alto desempenho, sendo que para alcançar estas características é preciso fazer melhorias na forma de fabricação dos dispositivos e miniaturizar. Desta forma, um dos caminhos é usar ressoadores dielétricos para fabricação de novas antenas, e assim, o avanço nessa área poderá ser atingido [SEBASTIAN, 2008].

Alguns dos motivos da utilização dos ressoadores dielétricos como antenas, nos últimos anos, são devido a suas dimensões reduzidas, baixo peso, baixo custo, grande eficiência de radiação, grande largura de banda e grande integração com outros circuitos integrados de micro-ondas [PENG; WANG; YAO, 2004; SEBASTIAN, 2008; COSTA, 2007; FERNANDES, 2012].

Um bom exemplo do uso de uma antena em miniatura que hoje em dia está sendo bastante usada é o receptor de sistema de posicionamento global (GPS), o qual possui uma antena de microlinha com substrato dielétrico com alta permissividade relativa. Este tipo de antena é usado em decorrência de algumas de suas vantagens, como por exemplo, seu pequeno tamanho, largura de banda estreita e um ganho simétrico em torno de seu eixo vertical, o qual permite receber sinais em várias direções [SEBASTIAN, 2008].

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar e desenvolver um material que possa ser utilizado em aplicações de rádio frequência e como uma antena ressoadora dielétrica (DRA) para aplicações de comunicação sem fio.

Decidiu-se realizar um trabalho para verificar as possíveis modificações que ocorreriam no titanato de bário-bismuto ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$), através da adição do óxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxido de zinco (ZnO) como fundentes. Com o uso destes dois fundentes é esperado que haja um aumento da densidade relativa e que as propriedades dielétricas do $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sejam melhoradas.

As etapas de desenvolvimento desta tese são divididas em objetivos específicos, os quais podem ser vistos a seguir:

- Caracterizar o material obtido da síntese do BBT utilizando a técnica de difração de Raios-X em conjunto da análise numérica do método Rietveld;
- Adicionar óxido de nióbio (Nb_2O_5) ou óxido de zinco (ZnO) na cerâmica BBT para diminuir a temperatura de sinterização e obter uma melhor densificação do material;
- Determinar a densidade relativa do material através da Picnometria, utilizando o método de Arquimedes;
- Determinar a morfologia do material com a utilização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Estudar as propriedades dielétricas (permissividade relativa e perda dielétrica) na região de radiofrequência (40 Hz a 110 MHz) e micro-ondas (0,3 a 20 GHz);
- Estudar as propriedades elétricas com variação de temperatura na região de radiofrequência (1 Hz a 1 MHz);
- Avaliar as características da DRA utilizando os analisadores de rede, determinando as perdas de reflexão, transmissão e propagação;
- Obter, através de simulação numérica, eficiência, ganho e diagrama de radiação das DRAs fabricadas.

1.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese está organizada em 6 capítulos. O primeiro capítulo consiste da Introdução com a motivação e os objetivos. O segundo capítulo realiza uma revisão a respeito dos Materiais Cerâmicos, com uma descrição dos seus aspectos básicos. O Capítulo 3 retrata uma retrospectiva histórica do desenvolvimento da Antena Ressonadora Dielétrica (DRA). Os capítulos 4 e 5 trazem a metodologia e a análise e discussão dos resultados, respectivamente. Finalmente o Capítulo 6 apresenta as considerações finais e as perspectivas deste trabalho.

CAPÍTULO 2

2. MATERIAIS CERÂMICOS

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

Apesar de terem sido feitas tentativas de dividir as cerâmicas em duas partes, cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas, o uso do termo avançado não recebeu aceitação geral. Consequentemente, outras formas de denominação podem ser encontradas para as mesmas, como por exemplo, cerâmicas de engenharia, técnicas, finas e especiais [RAHAMAN, 2003; CALLISTER, 2010].

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

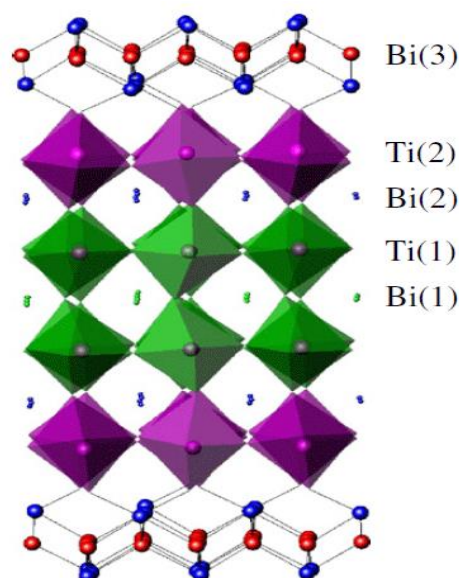
As propriedades que são desejadas em uma cerâmica especial são dependentes da sua composição química e de sua microestrutura. Esta relação entre as propriedades da

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

2.1. ESTUTURA TIPO AURIVILLIUS

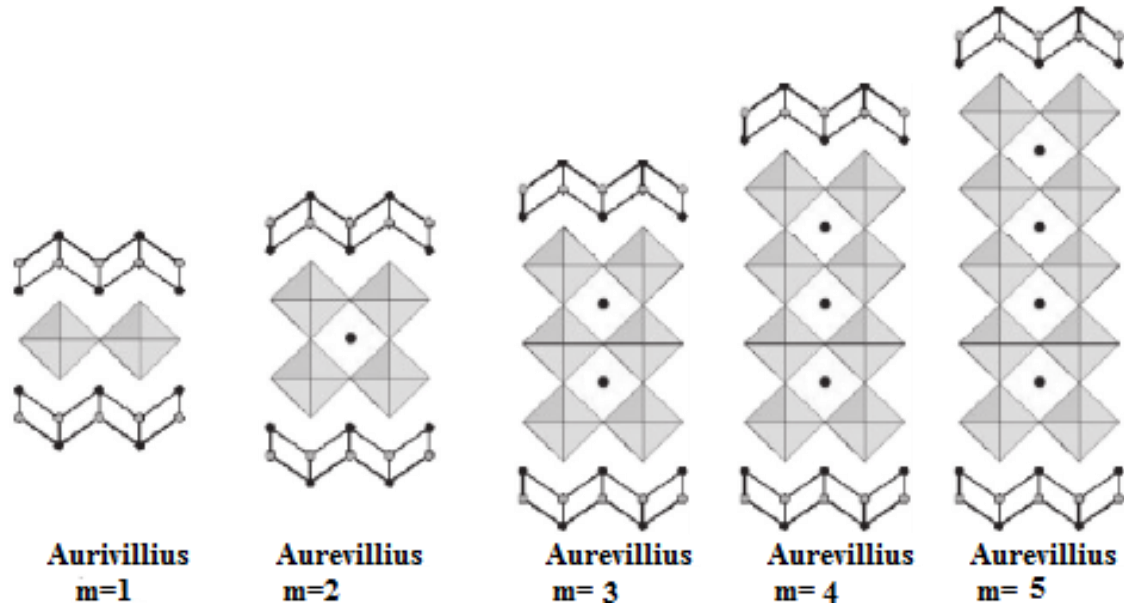
Uma estrutura do tipo Aurivillius é um ferroelétrico se caracteriza por apresentar uma estrutura em camadas de bismuto intercalada por blocos de perovskita como pode ser visto na Figura 1. A fórmula estrutural geral para uma estrutura do tipo Aurivillius é dada por $(M_2O_2)^{2+}[M_{m-1}R_mO_{3m+1}]^{2-}$, onde o “M” pode ser um íon metálico mono, di ou trivalente ou uma combinação destes (por exemplo: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Na^+ ou K^+) que se adéqüem ao sítio dodecaédrico, o “R” por íons tetravalentes, pentavalentes ou hexavalentes de um metal de transição, íons semelhantes ou combinação destes (por exemplo: Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} ou W^{6+}) e ocupam a posição octaedral, e m é o número de camadas de perovskita ($m = 1, 2, 3, 4, 5$). Dessa forma, o $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT) pode ser considerado como uma estrutura do tipo perovskita intercalada com camadas de bismuto. O Bismuto forma a camada de $(Bi_2O_2)^{2+}$ entre as estruturas perovskitas $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$. Nesta fórmula geral, o m é igual ao número de camadas octaédricas no interior da estrutura de sub-rede de perovskita. No caso do $BaBi_4Ti_4O_{15}$ tem-se uma sub-rede de perovskita completa [AURIVILLIUS, 1950].

Figura 1. Estrutura de um óxido do tipo Aurivillius.



Fonte: [BOBIC, 2012].

Figura 2. Diversos óxidos do tipo Aurivillius com diferentes valores de m.



Fonte: [PIROVANO, 2001].

A estrutura do tipo Aurivillius pode ser classificada de acordo com o número de camadas (m), sendo as estruturas com “m” de camadas do tipo perovskitas intercaladas por camadas do tipo fluorita. Pode-se notar na Figura 2 que existe uma subclassificação dentro da família dos Aurivillius onde de acordo com o valor de m pode-se ter até cinco tipos de cerâmicas pertencentes a esta família. Por exemplo: para m=1, temos: Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{VO}_{5,5}$ e Bi_2WO_6 ; para m=2, temos: $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$; para m=3, temos: $(\text{Bi}_{4-x}\text{Sr}_x)(\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$, $(\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x)(\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; para m=4, temos: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ e $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; para m=5, temos: $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ e $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [BOBIC, 2012].

Tabela 1. Temperatura de Curie para óxidos do tipo Aurivillius e do tipo Perovskita

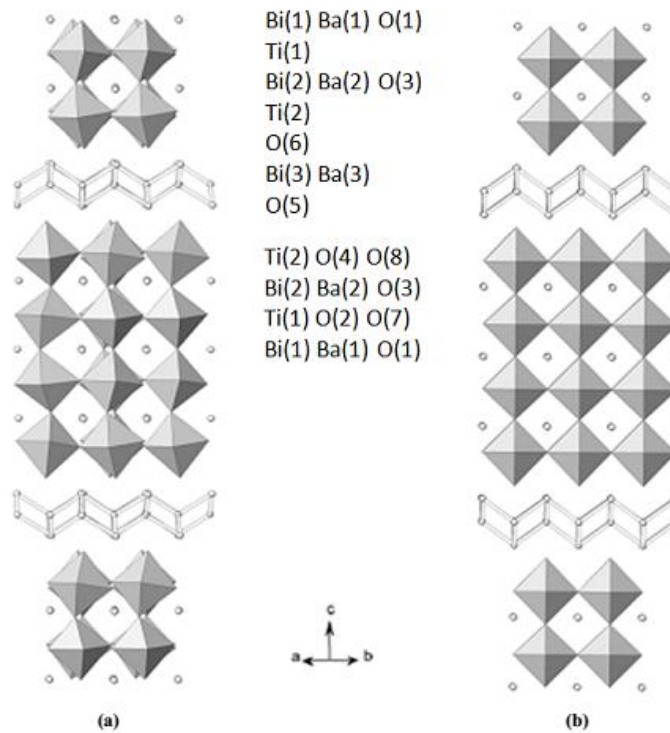
Óxido	Estrutura	Temperatura de Curie
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Aurivillius	395°C
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Aurivillius	530°C
SrTiO_3	Perovskita	-236°C
BaTiO_3	Perovskita	130°C

Fonte: [SUBBARAO, 1962].

Estes óxidos lamelares que pertencem à família dos Aurivillius têm como características serem ferroelétricos e apresentarem altas temperaturas de Curie como são visto na Tabela 1. Por estas características de ferroeletricidade e de apresentar altas temperaturas de Curie, as cerâmicas provenientes da família Aurivillius tem despertado grande interesse em várias áreas tecnológicas, como por exemplo, as indústrias de aeroespacial e a de telecomunicação.

$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT), Figura 3, é um óxido da família dos Aurivillius. Este óxido apresenta quatro camadas de perovskitas intercaladas por uma camada do tipo fluorita, em outras palavras o BBT é um Aurivillius com $m=4$. O BBT apresenta íons Ba e Bi ocupando os sítios M e os íons Ti ocupando os sítios R da camada tipo perovskita ($[\text{A}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1}]^{2+}$). Em geral as cerâmicas do tipo Aurivillius apresentam altas temperaturas de Curie (Tabela 1), assim a temperatura de Curie encontrada na literatura para o BBT está na faixa de 390°C a 440°C . O BBT apresenta um alto valor de permissividade dielétrica a temperatura ambiente ($\epsilon = 211$ em 1 MHz) e perda dielétrica ($\text{tg } \delta = 0,05$) na faixa de radiofrequência.

Figura 3. Estrutura do BBT Ortorrômbo (a) e estrutura do BBT tetragonal (b).

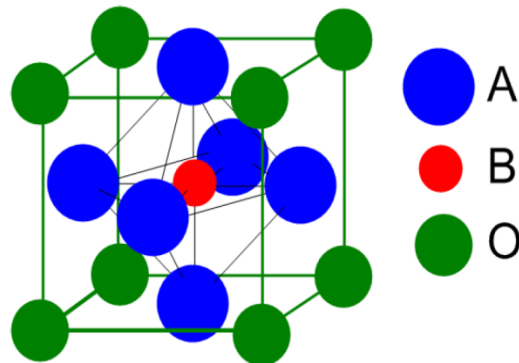


Fonte: [CHAKRABARTI, 2011].

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

Óxidos com estrutura do tipo perovskita, com fórmula estrutural do tipo ABO_3 , são importantes em ciência de materiais, física e engenharia, por possuírem propriedades elétricas e dielétricas muito atraentes para estas áreas. Estes óxidos também são bem conhecidos por suas transições de fase, que afetam fortemente suas propriedades físicas e químicas. Os materiais cerâmicos de titanato são interessantes em aplicações na temperatura ambiente, principalmente devido às suas propriedades dielétricas [AHMED; BISHAY, 2009; YASHIMA; ALI, 2009]. O titanato de bário ($BaTiO_3$) foi o primeiro material cerâmico onde o comportamento de condutividade elétrica foi observado, pois apresenta um modelo ideal para o estudo das estruturas cristalinas e microestruturas. O ($BaTiO_3$) é isoestrutural do ($CaTiO_3$), por isso, ser também classificado como uma perovskita, a qual, pode ser expressa de forma generalizada por ABO_3 e sua estrutura básica assemelha-se a um cubo fechado como mostra a figura 4 [BOROWSKI, 2010].

Figura 4. Modelos ideais de óxidos do tipo perovskita com estrutura ABO_3 .



Fonte: [COSTA, 2011].

Na estrutura perovskita ABO_3 , A e B representam os cátions e O, o átomo de oxigênio. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente, enquanto que o átomo B pode ser trivalente, tetravalente ou pentavalente, sendo que o raio do cátion A é maior que o raio do cátion B [MESQUITA, 2011]. Neste tipo de estrutura, com uma cela unitária cúbica simples, os cátions B (menores) localizam-se no centro desta cela e os íons O nos centros das

faces do cubo. Os íons O são, na grande maioria dos casos, íons de oxigênio (O^{2-}). Os compostos com esta estrutura são caracterizados pela modificação das propriedades cristalográficas, eletrônicas e físicas, devido a substituição dos cátions A ou B por cátions A' ou B' com diferentes raios e cargas [COSTA, 2011].

As eletrocerâmicas com estrutura tipo perovskita possuem elevado valor de permissividade relativa (ϵ_r) e são muito utilizadas para miniaturização de dispositivos eletrônicos. Perovskita é o nome originalmente designado à estrutura do titanato de cálcio ($CaTiO_3$), sendo o Titanato de Cálcio (CTO) um dos tipos de eletrocerâmica com estrutura perovskita. Ele é muito utilizado devido às suas propriedades dielétricas em micro-ondas, como alta permissividade relativa ($\epsilon_r = 160$) e baixas perdas dielétricas ($\text{tg } \delta = 1.43 \times 10^{-4}$) [ZHAO *et al.*, 2005; SEBASTIAN, 2008; YASHIMA; ALI, 2009]. Os materiais com alta permissividade relativa possuem, em geral, um coeficiente de temperatura da frequência ressonante elevado, por exemplo, O CTO possui $\tau_f = 850 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ [LI; CHEN; FAN, 2006b; SEBASTIAN, 2008].

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

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

2.2. PROCESSAMENTO CERÂMICO

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

As características iniciais do pó como, por exemplo, tamanho de partículas, distribuição de tamanho, forma da partícula, presença de aglomerados e grau de aglomeração têm uma grande influência no desenvolvimento microestrutural. Por conseguinte, um pó ideal deve apresentar tamanho de partículas reduzido, ausência de aglomerados, distribuição estreita de tamanho de

partículas e alta pureza ou concentração de dopantes controlada [SILVA, 2007; COSTA, 2011].

Os objetivos da fabricação de uma cerâmica são para produzir:

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

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

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

2.2.1. PREPARAÇÃO DO PÓ: MISTURA E MOAGEM

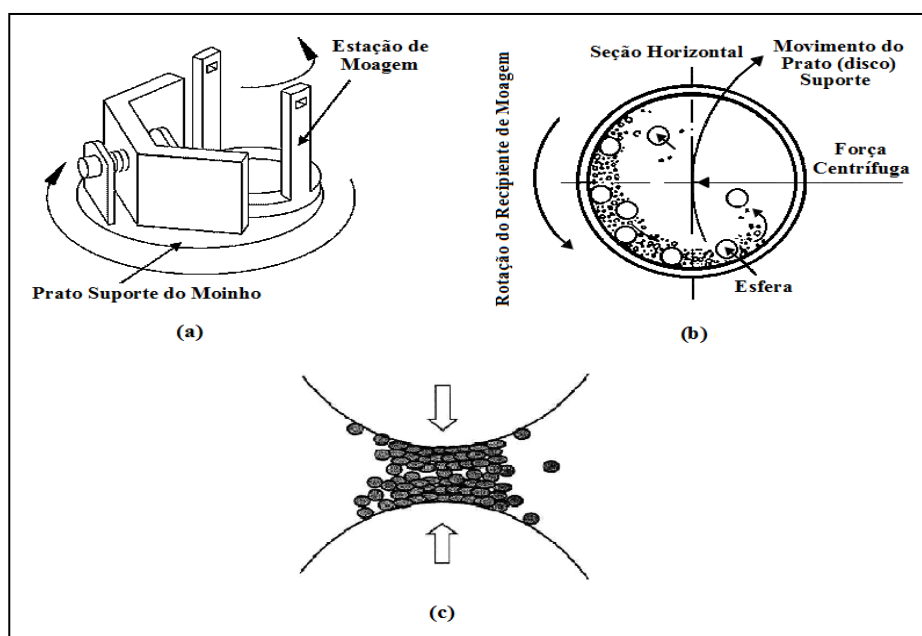
Para o processo de preparação do, mistura e moagem, inicialmente pesamos o material e logo após realizamos a mistura. A mistura é homogeneizada e depois colocada dentro de reatores contendo esferas (zircônia, alumina, etc.) para que o pó possa ser moído. No processo de moagem é feita a eliminação de agregados e/ou redução do tamanho de partícula. Além disso, a moagem diminui a energia de ativação, fazendo com que a energia requerida na reação completa da mistura dos pós no processo de calcinação seja menor [MOULSON; HERBERT, 2003; RAHAMAN, 2003].

O moinho de utilização bastante difundida em experimentos de laboratório é o planetário que pode ser visto na Figura 5.

Um dos fabricantes mais conhecidos é a Fritsch GmbH (Alemanha) e seus modelos Pulverisette. Os moinhos planetários possuem esse nome em virtude dos movimentos de rotação e translação dos recipientes de moagem, semelhantes aos de um

sistema planetário. O recipiente de moagem é arranjado e montado sobre um disco suporte móvel (Fig. 5a), fazendo com que gire em torno de seu próprio eixo. A força centrífuga produzida pelo recipiente girando em torno de seu próprio eixo aliada à força gerada pela rotação do disco suporte atuam nas esferas e no pó contido nos recipientes (Fig. 5b). Como o recipiente e o disco suporte giram em sentidos opostos, as forças centrífugas atuam alternadamente em direções opostas, fazendo as esferas se chocarem alternadamente entre as extremidades dos recipientes e causando o efeito de impacto no pó (Fig. 5c) [SURYANARAYANA, 2001]

Figura 5. Esquema de um moinho de bolas em movimento (a) encaixe do reator de moagem que fica dentro do moinho. (b) movimento das esferas. (c) impacto das esferas em uma pequena porção do pó.

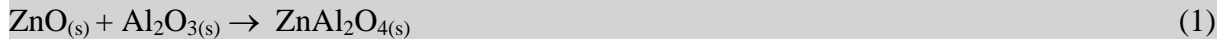


Fonte: [FERNANDES, 2012].

2.2.2. CALCINAÇÃO

Altas temperaturas são requeridas para que a reação completa da mistura dos pós ocorra, sendo este método denominado de calcinação [SEGAL, 1989]. As reações químicas entre matérias-primas sólidas, geralmente na forma de mistura de pós, são comuns para a produção de pós de óxidos complexos, tais como titanatos, ferritas, e silicatos. Os reagentes normalmente são constituídos por óxidos simples como carbonatos, nitratos, sulfatos, oxalatos, ou acetatos. Nas reações químicas de decomposição, um reagente sólido é aquecido

para produzir um novo sólido com a liberação ou não de um gás. Um exemplo é a reação apresentada abaixo entre óxido de zinco e alumina para produzir aluminato de zinco, em que não ocorre a liberação de um gás [RAHAMAN, 2003]:

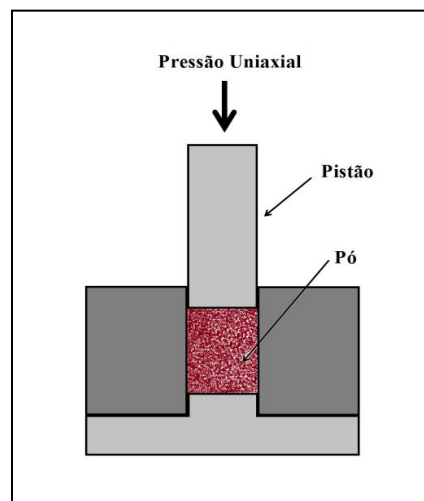


2.2.3. CONFORMAÇÃO DO PÓ

A prensagem uniaxial é a forma mais comum de conformação usada na metalurgia do pó, pois é simples e possibilita a automação, o que permite produção em larga escala. Ela utiliza uma prensa e um molde, denominado matriz, sendo a matriz composta por uma cavidade e um pistão. Ambos possuem formas apropriadas, relacionadas à forma da peça. O pó é colocado dentro do molde e o pistão é pressionado, pela prensa, contra o pó. Depois que a pressão é retirada, a peça é removida da cavidade na forma desejada [THÜMMLER, 1993; CALLISTER, 2010; RETHWISCH, 2010]. Um esquema do processo de conformação uniaxial é mostrado na Figura 6.

Na conformação do pó, geralmente é muito utilizado como aglutinante um fluido orgânico, como por exemplo, glicerina e PVA (álcool polivinílico). A função primária do ligante é umedecer a peça (o *pellet*) para dar resistência durante o manuseio nas etapas de prensagem e sinterização. Um dos principais requisitos para um ligante é que o mesmo seja eliminado durante o processo de sinterização sem causar nenhum dano à peça [MOULSON; HERBERT, 2003; RICE, 2003].

Figura 6. Esquema de uma fôrma utilizada na prensagem uniaxial.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

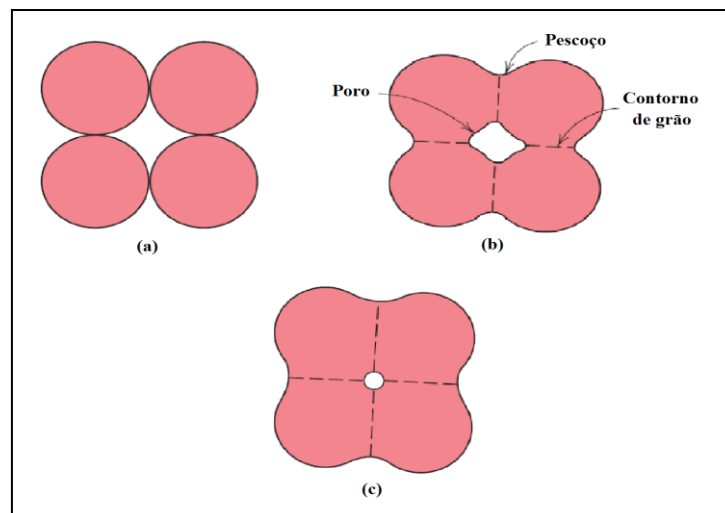
2.2.4. SINTERIZAÇÃO

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

Durante o processo de sinterização, a peça formada experimenta uma redução da porosidade e uma melhoria na sua integridade mecânica. Estas mudanças ocorrem através da coalescência das partículas do pó em uma massa mais densa. O mecanismo de sinterização é esquematicamente ilustrado na Figura 7. Depois da prensagem, muitas das partículas de pó tangenciam umas nas outras (Fig. 7a).

Durante o estágio inicial de sinterização, pescoços se formam ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes, além disso, é formado um contorno de grão dentro de cada pescoço, e todos os interstícios entre as partículas tornam-se um poro (Fig. 7b). Com o avanço da sinterização, os poros se tornam menores e mais esféricos (Fig. 7c) [CALLISTER, 2010; RETHWISCH, 2010].

Figura 7. Mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima em um pó compactado. (a) partículas de pó após a prensagem. (b) coalescência de partículas e formação de poros quando a sinterização começa. (c) Com o decorrer da sinterização, os poros mudam o tamanho e forma.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

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

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

2.2.5. QUALIDADE FINAL DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Normalmente as peças sinterizadas necessitam de um acabamento, que pode ser um processo de polimento ou metalização. As peças costumam sofrer um desgaste durante a prensagem e variações de contração durante a sinterização, que contribuem para uma oscilação de 1 a 2% das dimensões das peças que saem do forno. A diminuição das dimensões para as condições adequadas para a análise é feito com o uso de polimento abrasivo, como por exemplo: a utilização de lixas de carboneto de silício, uma vez que em algumas técnicas experimentais uma determinada relação altura/diâmetro é requerida para que as propriedades dielétricas do material sejam obtidas [MOULSON; HERBERT, 2003].

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

CAPÍTULO 3

3. ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA (DRA)

Uma vez que os serviços de comunicação modernos tendem a ser móveis e personalizados, é importante o projeto de equipamentos de comunicação mais compactos, e desta forma portáteis. Assim, as propriedades indispensáveis às antenas modernas são de pequeno tamanho para operação em alta frequência [MING *et al.*, 2006; FERNANDES, 2012].

Para acompanhar o rápido desenvolvimento da comunicação de micro-ondas nos últimos tempos e sua complexidade, foi preciso uma maior preocupação em produzir dispositivos de micro-ondas de alta qualidade que pudessem acompanhar a demanda do mercado [GANGWAR *et al.*, 2011; FERNANDES, 2012].

Um Ressonador Dielétrico (DR) consiste em um bloco de material dielétrico e pode ser de várias formas geométricas, por exemplo, cilíndrica, retangular, esférica e cônica, onde sua frequência de ressonância será determinada pelas dimensões físicas e a permissividade dielétrica do bloco [PENG *et al.*, 2004; RAJPUT *et al.*, 2011].

A aplicação de Ressonadores Dielétricos (DRs), como antenas em micro-ondas tem sido amplamente pesquisada, devido a vantagens tais como: baixo peso, baixo custo, pequeno tamanho, baixo perfil, alta eficiência de radiação, ampla largura de banda e facilidade de integração com outros componentes de circuitos integrados de micro-ondas (MIC), ativos ou passivos [PENG *et al.*, 2004; LUK; LEUNG, 2003]. E estes estudos têm sido bastante desenvolvidos devido aos DRs terem grandes aplicações em dispositivos de micro-ondas, tais como filtros, osciladores, circuitos de micro-ondas blindados, e antenas *patch* que são úteis para telefones celulares e sistemas de posicionamento global capazes de operar na faixa de GHz [PENG *et al.*, 2004; RAJPUT *et al.*, 2011; FERNANDES, 2012].

As antenas de microlinha são as formas mais populares de antenas pequenas, onde suas vantagens são o baixo custo e peso, além de conformabilidade à superfície, mas ela também possui como desvantagens a largura de banda estreita e baixa eficiência de radiação em altas frequências [MING, 2006; COSTA, 2007]. Da mesma forma que as antenas de microlinha, as DRAs evoluíram a partir de componentes em circuitos de micro-ondas blindados, onde a radiação é um subproduto indesejado, e oferecem muitas formas de projetos

e a exploração das propriedades de materiais inovadores que tornam possível a fabricação de produtos de baixo custo. [LUK; LEUNG, 2003].

Para um material ser usado como um DR, ele precisa ter um coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) de valor menor ou igual a $\pm 10 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$, e assim, suas características não seriam modificadas com a variação da temperatura, o que poderia resultar em um mau funcionamento do dispositivo [VENKATESH; MURTHY, 1999; COSTA, 2011]. As três propriedades básicas que devem ser satisfeitas enquanto estiver usando uma DRA são permissividade relativa alta, um alto fator Q, e um τ_f próximo de zero [COSTA, 2007; CHEN *et al.*, 2009; COSTA, 2011a].

3.1. TIPOS DE DRAS

O estudo de ressoadores dielétricos, como elementos de antenas, começou em 1980, com Long, MacAllister e Shen, através da análise de características de formas hemisféricas, retangulares e cilíndricas [PETOSA, 2007].

Um Ressorador Dielétrico (DR) consiste de um bloco de material dielétrico e pode ser de várias formas geométricas, por exemplo, cilíndrica, retangular, esférica e cônica. Além destas formas de DRAs e das que foram estudadas por S. A. Long existem outras que são apresentadas na Figura 8 [LUK; LEUNG, 2003; RAJPUT *et al.*, 2011].

Figura 8. Diversas geometrias de DRA cerâmicas.



Fonte: [LUK; LEUNG, 2003].

Uma vez que a DRA tem perda dielétrica desprezível, é altamente eficiente quando operada a frequências de ondas milimétricas. Por outro lado, um DR de

permissividade elevada ou parcialmente metalizado pode ser utilizado como uma antena de baixo perfil operado em baixas frequências de micro-ondas [LUK; LEUNG, 2003].

Uma das principais vantagens da DRA é o seu alto grau de flexibilidade e versatilidade, o que permite a realização de projetos que atendem uma ampla faixa de requerimentos físicos e ou elétricos das variadas aplicações de comunicações [PETOSA, 2007].

Quando comparadas com as DRAs nas formas retangulares e cilíndricas a interface entre o dielétrico e o ar é mais simples nas hemisféricas, com isso sua análise também é mais simples [LEUNG, 2001; LUK; LEUNG, 2003]. No entanto, devido à dificuldade apresentada na fabricação e no grau de liberdade na escolha dos parâmetros do projeto seu uso é mais limitado. No caso de um material com uma dada permissividade relativa, o raio da esfera vai determinar tanto a frequência de ressonância quanto o fator de qualidade Q de radiação [PETOSA, 2003].

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

A flexibilidade das DRAs cilíndricas é decorrente da relação raio/altura, que controla a frequência de ressonância e o fator Q , assim, para uma dada constante dielétrica e uma dada frequência de ressonância, diferentes fatores de Q podem ser obtidos através da variação das dimensões da DRA. Desta forma, estas DRAs são caracterizadas pela sua altura (h), seu raio (a) e sua constante ϵ_r . Assim como as DRAs retangulares, a fabricação de DRAs cilíndricas também é muito mais simples que a das hemisféricas [PETOSA, 2007]. Deve ser ressaltado que, independentemente de suas formas, as DRAs irão operar em seus modos fundamentais irradiando como um dipolo magnético [LUK; LEUNG, 2003].

3.2. CARACTERÍSTICAS DAS DRAS

A DRA tem uma largura de banda de impedância muito mais ampla ($\sim 10\%$ para a permissividade relativa $\epsilon_r \sim 10$) quando comparada com a antena de microlinha, e isso ocorre

porque a antena de microlinha irradia apenas através de duas ranhuras de radiação restrita, enquanto que a DRA irradia através de toda a superfície da DRA, exceto a parte aterrada, ou seja, a que fica sobre o plano de terra. Outra vantagem atraente da DRA sobre a antena de microlinha é que ela evita ondas de superfície, mas muitas características da antena de microlinha e DRA são comuns porque ambas se comportam como cavidades ressonantes [LUK; LEUNG, 2003].

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

- i. Possuir geometria simples: cilíndricas, retangulares ou hemisféricas são as mais fáceis de serem fabricadas;
- ii. Possuir um tamanho compacto quando operando em altas frequências e ϵ_r alta, na faixa de 30 a 100. As dimensões são da ordem de λ ;
- iii. Diversos mecanismos de excitação podem ser usados, incluindo sondas, microstrip dentre outros;
- iv. Possuir perdas por condução mínimas, possibilitando uma grande eficiência de radiação;
- v. Possuir mecanismo de excitação simples, flexível e facilmente controlados;
- vi. Podem ser projetadas para operar em uma ampla faixa de frequências, tais como 1,3 GHz a 40 GHz;
- vii. O tamanho é proporcional a $\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r}$ onde λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre na frequência ressonante, e ϵ_r é constante dielétrica do material;
- viii. Uma ampla região de valores de constantes dielétricas pode ser usada, indo desde 8 até mais de 100, de forma a permitir o controle do tamanho da DRA e da sua largura de banda;
- ix. Variação no valor de impedância de entrada com os parâmetros do ressoador. Esta pode ser muito pequena para materiais com elevado ϵ_r e muito alta para ϵ_r pequenos associados a certas geometrias e modos ressonantes;
- x. Diferentes padrões de radiação de campo distante para uma dada geometria do ressoador, os padrões de radiação podem ser facilmente modificados através da mudança do modo de ressonância excitado;

3.3. PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

Derivada do prefixo Grego *dia*, a palavra dielétrica significa “através de”, mas, dielétrico é referido ao material que permite a passagem do campo elétrico ou fluxo elétrico, porém não partículas. Isto implica que o dielétrico não permite a passagem de nenhuma partícula, incluindo o elétron. Assim, não há a condução de corrente elétrica. [KAO, 2004; SALES, 2011].

Os materiais dielétricos representam uma classe de materiais isolantes, mas que apresentam “respostas” quando são submetidos a campos elétricos, magnéticos ou eletromagnéticos. Algumas respostas podem ser observadas através de polarização, se submetidos a campos elétricos; magnetização se submetidos a campos magnéticos e irradiação quando submetidos à excitação eletromagnética, entre outras. Os principais materiais dielétricos pertencem à classe de materiais cerâmicos e são normalmente chamados de Eletrocerâmicas. Eles são amplamente utilizados em circuitos de micro-ondas, osciladores, filtros (DR), antenas dielétricas, capacitores e outros dispositivos que constituem os equipamentos eletrônicos e de telecomunicação [SANTOS, 2009].

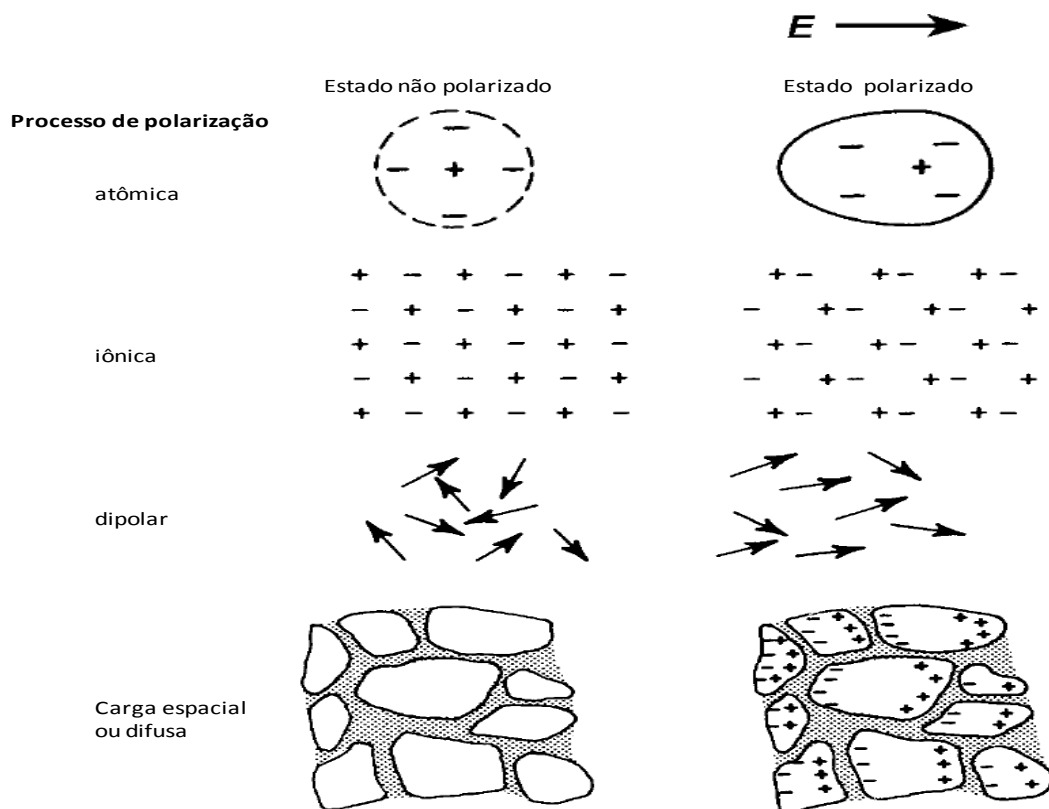
3.3.1. COMPORTAMENTO DIELÉTRICO NA PRESENÇA DE UM CAMPO UNIFORME

Quando um campo elétrico é aplicado sobre um material dielétrico ideal não existe transporte de carga de longo alcance, mas apenas um rearranjo limitado das cargas, de tal modo que o dielétrico adquire um momento de dipolo e é dito estar polarizado. A polarização atômica, o que ocorre em todos os materiais, é um pequeno deslocamento dos elétrons no átomo em relação ao núcleo; em materiais iônicos existe, além disso, a polarização iônica envolvendo o deslocamento relativo do cátion e do ânion das sub-redes. Assim, a polarização envolve um limitado transporte dos portadores de cargas até serem parados em uma barreira potencial, possivelmente uma fronteira de grão da fase vizinha. Os vários processos de polarização são ilustrados na Figura 8 [SADIKU, 2006]

3.3.2. COMPORTAMENTO DIELÉTRICO NA PRESENÇA DE UM CAMPO ELÉTRICO ALTERNADO

É muito comum materiais dielétricos estarem submetidos a campos elétricos que mudam com o tempo, geralmente, de modo senoidal. Este é claramente o caso de capacitores nas mais variadas aplicações, mas existem casos menos óbvios. Por exemplo, o fato das ondas eletromagnéticas possuírem uma componente de campo elétrico permite o funcionamento dos ressoadores dielétricos em dispositivos de micro-ondas e também, permite a passagem da luz através de um material transparente.

Figura 9. Processos de polarização.



Fonte: [MOULSON; HERBERT, 2003].

3.3.3. CAPACITÂNCIA

As propriedades dielétricas de uma cerâmica na região de radiofrequência são obtidas através do aumento da capacitância e da mudança de fase de um capacitor cerâmico em corrente alternada.

Em geral, materiais dielétricos são abordados principalmente considerando-se a atuação de capacitores em circuitos elétricos. Uma das principais características de um capacitor é a carga elétrica armazenada (Q), dada por $Q = CV$. A corrente é dada por $I = dQ/dt$, assim, podemos escrever:

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

A voltagem senoidal V pode ser escrita como:

$$V = V_0 \exp(i\omega t) \quad (3)$$

Como ocorre em um circuito de corrente alternada, a corrente de carregamento resulta em:

$$I_c = i\omega CV \quad (4)$$

A corrente alternada é avançada por um ângulo de fase de 90° em relação à voltagem aplicada. Nas Equações (3) e (4), $i = \sqrt{-1}$, e $\omega = 2\pi f$, sendo a frequência em ciclos por segundo (Hz).

A capacitância C pode ser descrita por um fator geométrico e um fator material. Para um capacitor de placas planas e paralelas de área A e separadas pela distância d , a capacitância geométrica no vácuo. Se um material dielétrico de permissividade ϵ for introduzido entre as placas do capacitor, tem-se:

$$C = C_0 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = C_0 k \quad (5)$$

Onde k é constante dielétrica ou permissividade relativa do material. Esta é a propriedade determinante do material, uma vez que define a capacitância do elemento do circuito, sendo de fundamental interesse para determinar suas aplicações tecnológicas.

3.3.4. FATOR DE PERDA

Para um dielétrico sujeito a um campo elétrico alternado, o tempo necessário para a polarização do material mostra uma elevação com uma fase de retardação da corrente de carregamento. Em vez de ser avançado de 90° , como indicado na Equação (4), este é avançado por um ângulo $90^\circ - \delta$, onde o ângulo de perda δ , é comparado com o fator de perda devido à força mecânica.

A tangente de perda é dada por

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{k''}{k'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6)$$

Esta fase corresponde ao deslocamento a um tempo de atraso entre uma voltagem aplicada e uma corrente induzida, causada pela perda da corrente e a dissipação no circuito do tipo corrente alternada (CA) que não requer uma migração da carga portadora. Para um capacitor simples com uma voltagem senoidal aplicada, a corrente de carregamento é dada por $I_c = \omega k' C_0 V$ e a corrente de perda por $I_l = \omega k'' C_0 V$. Estes componentes podem ser observados no diagrama fasorial da Figura 9.

A corrente total é escrita por:

$$I = (i\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'') \frac{C_0}{\varepsilon_0} V = i\omega C_0 k^* V \quad (7)$$

Da Figura 9 pode ser observado também que $\operatorname{tg} \delta = I_l / I_c = \varepsilon'' / \varepsilon'$.

A corrente I_l em fase com V pode ser escrita, em função dos parâmetros geométricos do capacitor, como

$$I_l = \omega k'' \frac{A}{d} \varepsilon_0 V \quad (8)$$

de modo que a densidade de corrente é dada por

$$\frac{I_l}{A} = \omega k'' \varepsilon_0 E = \omega \varepsilon'' E \quad (9)$$

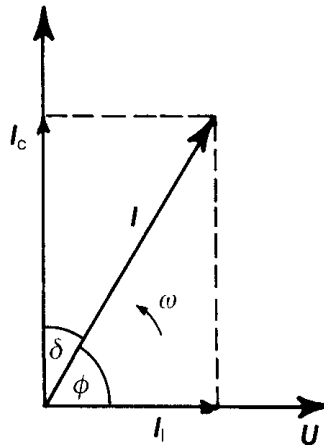
Daí segue que o valor médio da densidade de potência dissipada é dado por

$$\frac{\bar{P}}{V} = \frac{1}{2} E_0^2 \omega \varepsilon_0 k' \operatorname{tg} \delta \quad (10)$$

onde, $\omega \varepsilon_0 k' \operatorname{tg} \delta = \sigma_{AC}$ é a condutividade de corrente alternada do dielétrico.

A Equação (9) indica que o fator que determina a perda da energia do material em um dielétrico é o produto da parte real da constante dielétrica pela tangente de perda. Um baixo valor do fator de perda é o critério principal para a utilidade do dielétrico na maioria das aplicações.

Figura 10. Relação entre corrente e tensão em um capacitor real.



Fonte: [MOULSON; HERBERT, 2003].

3.4. LARGURA DE BANDA (BW)

Para uma dada antena a largura de banda é definida como a faixa de frequência (f) sobre a qual o desempenho da antena atende um valor especificado [BALANIS, 2009]. Outra definição seria que a BW seria a faixa de frequência em que a perda de retorno da antena é maior que certo valor, por exemplo -10 dB, sendo que este valor está diretamente relacionado com o fator de qualidade (Q) da antena. Assim, o fator Q pode ser utilizado para estimar a largura de banda de impedância da DRA, por exemplo, para -10 dB a largura de banda de uma antena (BW) pode ser expressa pela Equação (11) [GHOSH *et al.*, 2001; LUK, LEUNG, 2003; PETOSA, 2007; FERNANDES, 2012]:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}} \quad (11)$$

em que Δf é a variação da frequência em -10 dB e s é o VSWR “Voltage Standing Wave Ratio” desejado na entrada do DRA.

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

3.5. CASAMENTO DE IMPEDÂNCIAS

O objetivo do casamento de impedâncias é aproveitar ao máximo a potência no sistema, além disso, impede que ocorram reflexões de energia para a fonte e que apareçam níveis de tensão elevados ao longo da linha (devido à onda estacionária). Para ter uma boa sensibilidade em frequência do casamento é usual casar a entrada e a saída do sistema. O casamento pode ser feito com elementos reativos concentrados e com linhas de transmissão [VERASTEGUI, 1999].

Em eletrônica, para que haja uma perfeita transferência de energia é necessário que haja um perfeito casamento de impedâncias entre o gerador de energia e a carga. Em telecomunicações, para o perfeito desempenho de um sistema é necessário o adequado casamento de impedância entre o transmissor, a linha de transmissão e a antena. Caso este casamento não seja adequado, ocorrerão ondas estacionárias, fazendo com que parte do sinal transmitido retorne. Quando o casamento de impedâncias em uma linha de alimentação está perfeito, a tensão e a corrente serão constantes em toda a extensão do cabo. Se este casamento não estiver perfeito, ocorrerá uma onda estacionária de tensão e corrente em determinados pontos do cabo e não ocorrerá a máxima transferência de energia do transmissor até a antena [BALANIS, 2009; WENTWORTH, 2009].

3.6. MODOS DE RESSONÂNCIA

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

As categorias de modos que existem são:

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

O modo TE com relação a um eixo de propagação z é caracterizado por ter um valor zero para a componente radial do campo elétrico ($E_z = 0$ e $H_z \neq 0$), sendo as demais componentes do campo elétrico transversais à direção de propagação.

Já o modo TM tem um valor zero para a componente do campo magnético ($H_z = 0$ e $E_z \neq 0$).

O modo TEM é caracterizado por possuir valor zero para as componentes radiais dos campos elétrico e magnético ($E_z = 0$ e $H_z = 0$). O modo HEM é aquele que possui valores diferentes de zero para as componentes radiais do campo elétrico e magnético ($E_z \neq 0$ e $H_z \neq 0$). O modo HEM pode ainda ser chamado de HE (se a componente E_z é dominante) ou de EH (se a componente H_z é dominante) [KRAUS, 1991; POZAR 1998; LUK; LEUNG, 2003; PETOSA, 2007].

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

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

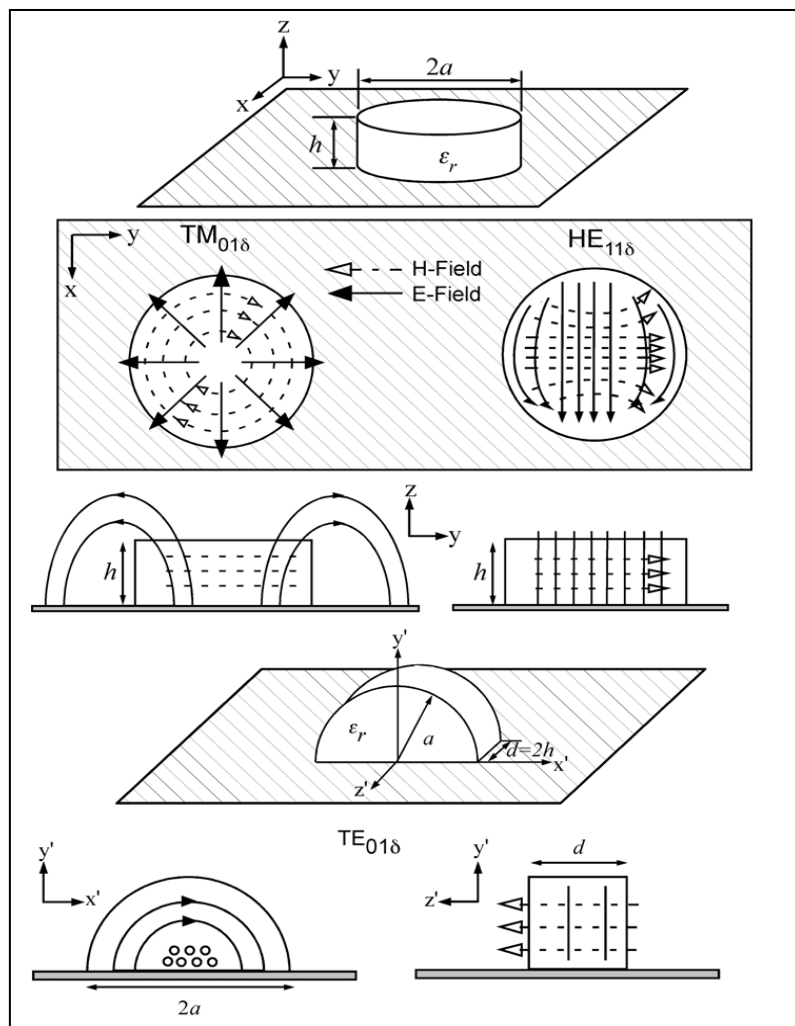
Os índices subscritos em cada modo (TE_{mnp}) se referem a variações nas direções azimutal ($m = \phi$), radial ($n = \rho$) e axial ($p = z$) [PETOSA, 2007].

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

3.7. ANÁLISE DA DRA CILÍNDRICA

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

Figura 11. Esboço das configurações do campo de uma DRA cilíndrica.



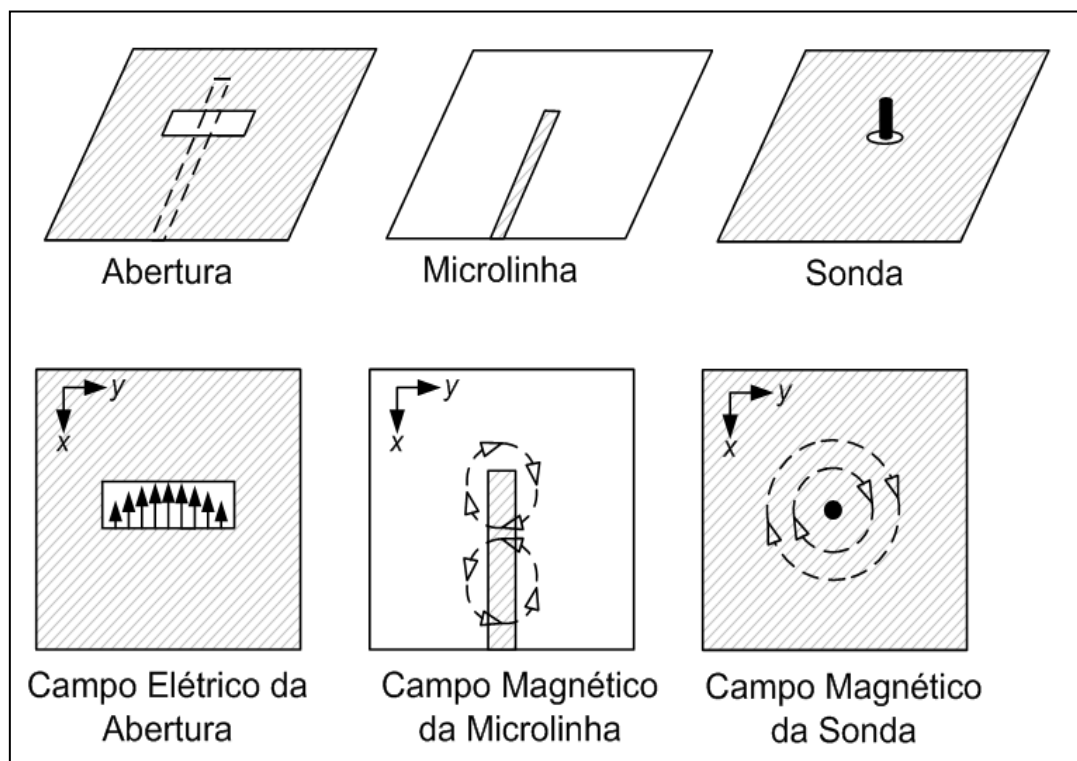
Fonte: [PETOSA, 2007].

3.7.1. FORMAS DE EXCITAÇÃO DA DRA CILÍNDRICA

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

O DRAs têm a capacidade de obter diferentes padrões de radiação através de diferentes modos de excitação com diversos mecanismos de alimentação [RAJPUT *et al.*, 2011]. Os modos de excitação mais conhecidos são: abertura, microlinha, sonda coaxial, coplanar, dentre outras. Os três tipos de excitação mais utilizados para o acoplamento de energia em uma DRA pode ser visto na Figura 12.

Figura 12. Tipos de excitação mais utilizados e seus respectivos campos.



Fonte: [adaptado de PETOSA, 2007].

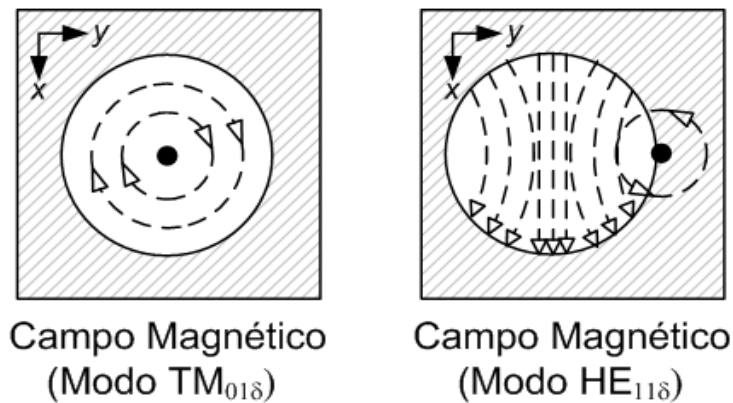
A excitação do tipo abertura é aplicável em qualquer forma de DRA. Este mecanismo de acoplamento tem a vantagem de ter a rede de alimentação localizada abaixo do plano de terra, evitando assim, a radiação indesejada [LUK; LEUNG, 2003].

DRAs que exigem ampla largura de banda necessitam de permissividade com valores menores, sendo geralmente bastante reduzido o seu acoplamento. Assim, a fim de ter uma eficiência de radiação aceitável, um conjunto de DRAs é necessário. Linhas microfita podem ser usadas como uma alimentação em série para um conjunto linear de DRAs, desde que um número suficiente de elementos seja usado [PETOSA, 2007].

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

Diferentes modos de ressonância podem ser excitados, como ilustrado na Figura 13, isto irá depender da posição da sonda. Se o excitador for colocado no centro (embutido) da DRA, o modo $TM_{01\delta}$ será excitado. Agora, se for colocado lateralmente, ocorrerá à excitação do modo $HE_{11\delta}$. Esta última é bastante utilizada, pois evita que a DRA seja perfurada [PETOSA, 2007].

Figura 13. Excitação de uma DRA cilíndrica através de sonda.



Fonte: [adaptado de PETOSA, 2007].

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

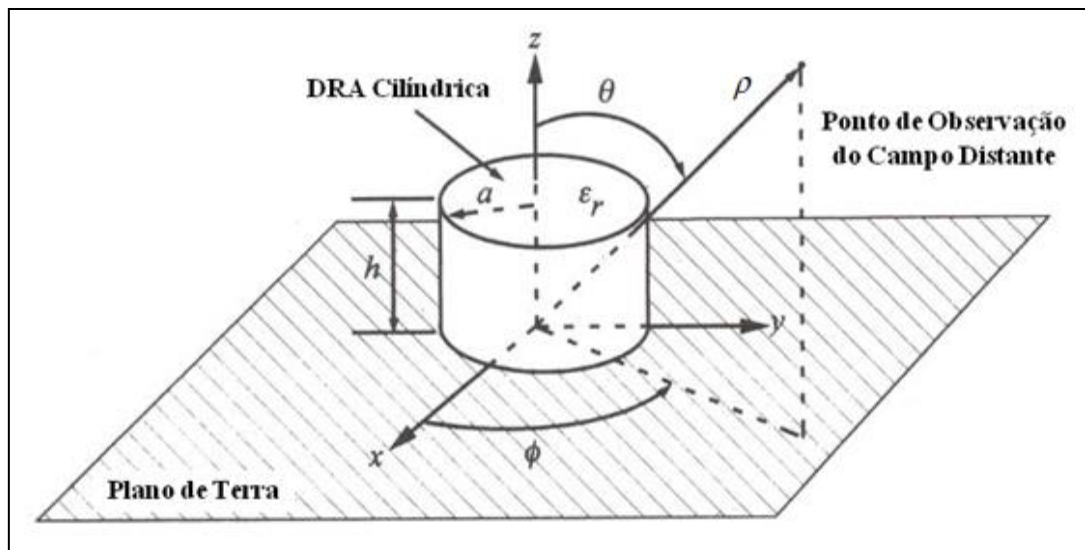
3.7.2. FREQUÊNCIAS DE RESSONÂNCIA E FATOR Q DE RADIAÇÃO DOS MODOS FUNDAMENTAIS

O modelo de cavidade ressonante pode ser utilizado para realizar uma análise simples de uma DRA cilíndrica, onde neste modelo, a DRA é considerada uniforme, com superfícies condutoras magnéticas perfeitas e com a sonda de alimentação temporariamente ignorada. Desta forma, uma solução aproximada para os campos dentro da DRA pode ser

obtida e, conseqüentemente uma boa aproximação para determinação da frequência de ressonância e do fator Q [LUK; LEUNG, 2003; PETOSA, 2007].

Uma DRA cilíndrica com raio a e altura h pode ser vista na Figura 14. Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos: $TE_{01\delta}$ e $TM_{01\delta}$ (em relação à z), e o modo $HE_{11\delta}$ (dependente de ϕ) [PETOSA, 2007].

Figura 14. Geometria de uma DRA cilíndrica.



Fonte: [adaptado de PETOSA, 2007].

A frequência de ressonância e o fator Q para os primeiros modos do ressonador cilíndrico são dados através das Equações (12) a (15) [PETOSA, 2007]:

$$f_{TE_{01\delta}} = \frac{2,327c}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r + 1}} \left[1 + 0,2123 \left(\frac{a}{h} \right) - 0,008982 \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right] \quad (12)$$

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6,324c}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r + 2}} \left[0,27 + 0,36 \left(\frac{a}{h} \right) - 0,02 \left(\frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (13)$$

$$f_{TM_{11\delta}} = \frac{c}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r + 2}} \left[\sqrt{(3,83)^2 + \left(\frac{\pi a}{2h} \right)^2} \right] \quad (14)$$

$$Q_{TE_{01\delta}} = 0,078192 \varepsilon_r^{1,27} \left[1 + 17,31 \left(\frac{h}{a} \right) - 21,57 \left(\frac{h}{a} \right)^2 + 10,86 \left(\frac{h}{a} \right)^3 - 1,98 \left(\frac{h}{a} \right)^4 \right] \quad (15)$$

$$Q_{HE_{11\delta}} = 0,01007 \varepsilon_r^{1,3} \frac{a}{h} \left[1 + 100 e^{-2,05 \left[\frac{a}{2h} - \frac{1}{80} \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right]} \right] \quad (16)$$

$$Q_{TM_{11\delta}} = 0,008721 \varepsilon_r^{0,888413} e^{0,0397475 \varepsilon_r} \left[1 - \left(0,3 - 0,2 \frac{a}{h} \right) \left(\frac{38 - \varepsilon_r}{28} \right) \right] \quad (17)$$

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

Nas Tabelas 2 e 3 são feitas as comparações entre os dados experimentais e estimados descritos em Petosa (2007). Para frequência de ressonância, os valores teóricos possuem um erro máximo de 2.3% em relação aos valores medidos. Os resultados dos erros para os fatores de qualidade são um pouco grandes, exceto para o caso no qual o valor do erro foi de 40%, os outros são aceitáveis, chegando ao máximo 9.5%.

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

Tabela 2. Comparação entre valores experimentais e teóricos dos modos de ressonância de um ressoador com $\epsilon_r = 79$, $a = 0.5145$ cm e $h = 0.2255$ cm.

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

Fonte: [PETOSA, 2007].

Tabela 3. Comparação entre valores experimentais e teóricos dos modos de ressonância de um ressoador com $\epsilon_r = 38$, $a = 0.6415$ cm e $h = 0.281$ cm.

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

Fonte: [PETOSA, 2007].

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo são apresentados os procedimentos experimentais realizados no decorrer deste trabalho. São descritos os materiais, os equipamentos e os métodos empregados para o processamento dos materiais cerâmicos estudados, bem como a metodologia de preparação das amostras para cada tipo de medição, e as respectivas técnicas de medição empregadas para caracterização e simulação das amostras produzidas.

4.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Na composição das cerâmicas foram utilizados o Óxido de Bário (BaO - Aldrich 99%), o Óxido de Bismuto (Bi_2O_3 - 98%), o Óxido de Titânio (TiO_2 - Vetec 99,5%), o Óxido de Nióbio (Nb_2O_5 - Aldrich 99,99%), e o Óxido de Zinco (ZnO - Aldrich 99%).

Os equipamentos utilizados no decorrer do trabalho foram:

- Balança digital com precisão de décimo de miligrama;
- Reatores para moagem do material;
- Esferas de zircônia;
- Moinho de bolas planetário de alta energia;
- Cadinho, almofariz e pistilo de porcelana;
- Aglutinante orgânico - álcool polivinílico (PVA);
- Prensa hidráulica;
- Fornos resistivos;
- Lixas de carboneto de silício para acabamento final das amostras;
- Impedancímetros: Solartron 1260 e Agilent 4294A (40Hz - 110 MHz);
- Analisadores de Rede: PNA N5230A (10 MHz - 20 GHz) e PNA 8719ET (50 MHz - 13 GHz);

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

4.2. METODOLOGIA

Na Figura 15 é ilustrado o fluxograma das etapas da metodologia experimental utilizada neste trabalho para produção do material e verificação do desempenho do material nas diversas medidas realizadas.

4.2.1. PROCESSAMENTO CERÂMICO

Os materiais cerâmicos desenvolvidos neste trabalho são mostrados na Tabela 4. O processamento cerâmico envolveu a seleção e homogeneização dos reagentes: Óxido de Bário (BaO), Óxido de Bismuto (Bi_2O_3) e Óxido de Titânio (TiO_2). A homogeneização dos reagentes foi realizada através de maceração e em seguida feita uma moagem.

Através da utilização do moinho planetário de bolas de alta energia (*Fritsch Pulverisette 5*), com velocidade de 360 RPM, durante 6 horas, a moagem mecânica misturou os reagentes selecionados e proporcionou a redução de tamanho. No moinho, o material foi misturado e homogeneizado dentro de um reator contendo uma quantidade específica de esferas de zircônia. Após a moagem, o pó fino moído foi transferido para cadinhos de porcelana e levado ao forno para um tratamento térmico à 850°C durante 3 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min, sendo este processo denominado calcinação (seção 2.2.2), para síntese da fase $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

Tabela 4. Identificação das amostras desenvolvidas.

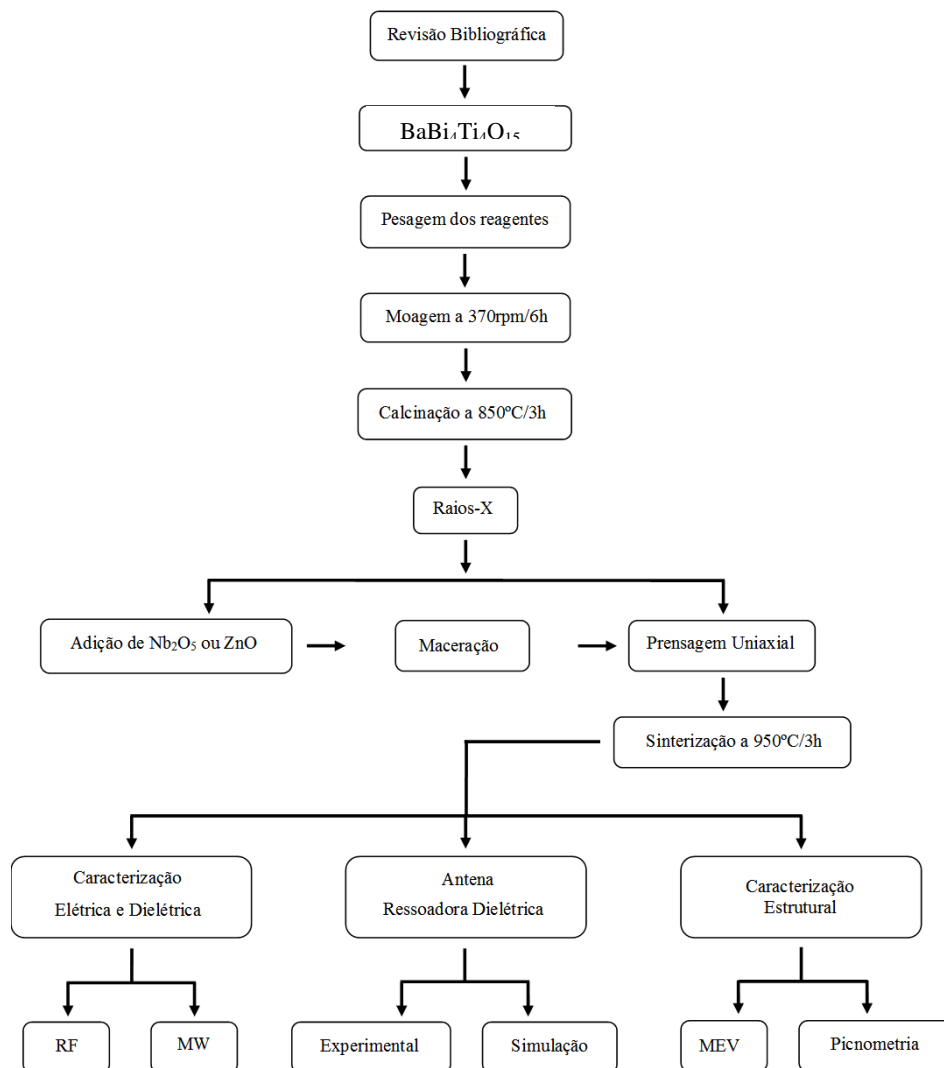
Dopagem	Nomenclatura	Dopagem	Nomenclatura
0% de ZnO	BBT	0% de Nb ₂ O ₅	BBT
1% de ZnO	BBTZn1	1% de Nb ₂ O ₅	BBTNb1
2% de ZnO	BBTZn2	2% de Nb ₂ O ₅	BBTNb2
5% de ZnO	BBTZn5	5% de Nb ₂ O ₅	BBTNb5
10% de ZnO	BBTZn10	10% de Nb ₂ O ₅	BBTNb10

Fonte: Próprio Autor.

Ao pó calcinado, foram adicionados 1%, 2%, 5% e 10% em massa de Óxido de Nióbio (Nb₂O₅) ou de Óxido de Zinco (ZnO), e depois foi realizada uma nova moagem para mistura e homogeneização do Nb₂O₅ e do ZnO com a fase anteriormente produzida (BaBi₄Ti₄O₁₅). Posteriormente, foi adicionado o equivalente a 5% peso por peso (p/p) dos produtos do ligante orgânico PVA (álcool polivinílico), e assim, foi possível conformar mistura em uma prensa através de compressão uniaxial (160KPa) a frio, para produção dos cilindros cerâmicos.

O processamento prosseguiu com o processo de sinterização (seção 2.2.4) das peças, divididas em amostras padrão (sem adição de Nb₂O₅ ou ZnO), BBTNb e BBTZn com 1%, 2%, 5% e 10% de Nb₂O₅ ou ZnO, a 950°C durante 3 horas. Após a sinterização, foi realizado o polimento das peças através do uso de lixas de carboneto de silício para dar um melhor acabamento às peças confeccionadas. Na Tabela 4 são apresentadas as nomenclaturas para as amostras produzidas, com as respectivas quantidades de adição de Nb₂O₅ ou ZnO.

Figura 15. Fluxograma do procedimento experimental empregado.



Fonte: Próprio Autor.

4.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Para caracterizar estruturalmente os materiais desenvolvidos foram usadas as análises de Raios-X, Picnometria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.3.1. RAIOS-X

A técnica de difração de Raios-X é baseada no espalhamento de um feixe de raios-X pelos planos dos átomos ou íons que constituem a rede cristalina dos materiais. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) e a composição [SILVA, 2006; FERNANDES, 2012].

Os perfis de difração de Raios-X das amostras padrões em pó, calcinadas a 850°C/3h, foram obtidos usando um difratômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical. As amostras em pó foram fixadas sobre uma placa de silício com auxílio de uma pasta de silício. Os padrões de difração foram recolhidos à temperatura do laboratório (cerca de 21°C) usando um tubo de Raios-X de radiação Co-K α , operado a 40kV e 30 mA, com cinco segundos para cada passo do tempo de contagem ao longo do intervalo angular de 20-80 (2θ).

4.3.2. REFINAMENTO DE RIETVELD

Um dos métodos de refinamento de estrutura mais importantes utilizados ultimamente é o de Rietveld, que desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas (método de refinamento Rietveld) através de dados de difração de pó. Este tipo de refinamento é feito através do método de mínimos quadrados, de tal maneira que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxima o máximo possível do difratograma experimental, e quando isso acontece, diz-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, aproximando-se o máximo possível da estrutura real [MENEZES, 2007, MEDEIROS, 2007; ALMEIDA, 2007, FERNANDES, 2012].

No método de mínimos quadrados, que é usado no refinamento, a minimização é feita utilizando os parâmetros de confiabilidade como os fatores de confiança Rwp, que é o erro residual dos pesos (weighted residual error), o parâmetro da estatística de Durbin-Watson (D_{DW}) e o fator de qualidade de ajuste S (quality factor goodness of fit) [MENEZES, 2007; MEDEIROS, 2007; ALMEIDA, 2007; COSTA, 2007; FERNANDES, 2012].

Outro parâmetro que pode ser visualizado no decorrer do refinamento é o Rp, é o fator de perfil, indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados, enquanto o Rwp é

considerado o fator estatisticamente mais significativo entre todos, uma vez que ele reflete de forma melhor o progresso do refinamento, pois nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados [NETTO, 2001; MENEZES, 2007; COSTA, 2007b; FERNANDES, 2012]. O valor do D_{DW} mostra a coerência do refinamento, sendo que valores próximos a dois (02) indicam bons resultados de refinamento [YOUNG, 1995; FERNANDES, 2012].

O parâmetro S compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o esperado R_e , e assim, um índice S igual a 1,0 (um) indica que o refinamento está estatisticamente completo, uma vez que o índice R_{wp} já atingiu o valor esperado. Assim, a cada passo do refinamento o fator S tende a um valor próximo de 1. O R_e é o valor esperado do refinamento adequado, ou seja, o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , que indica através do perfil do padrão o limite mínimo que o refinamento pode atingir, ou seja, o limite mínimo em que o R_{wp} pode atingir [RIETVELD, 1967; MENEZES, 2007; ALMEIDA, 2007]. O R_{wp} é a característica mais importante, pois do ponto de vista matemático, ele minimiza o erro residual [YOUNG, 1995; MENEZES, 2007].

Para o processo de pré-identificação dos difratogramas das amostras foi utilizado o programa X'Pert HighScore Plus, sendo que para a confirmação da fase sugerida pelo programa, foi usado outro programa o DBWSTool2.3.exe e o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 2000; FERNANDES, 2012].

4.3.3. PICNOMETRIA

Na determinação da densidade de um sólido através da Picnometria, utilizando o método de Arquimedes, o sólido irá deslocar um volume de líquido igual ao seu volume [STERRETT, 1968; RAHAMAN, 2003, CASTELLAN, 1986; FERNANDES, 2012].

O picnômetro é um pequeno frasco de vidro construído de forma bastante cuidadosa para que o volume do fluido que ele contenha seja invariável. Além disso, ele tem uma abertura suficientemente larga e uma tampa bem esmerilhada perfurada na forma de um tubo fino longitudinal, como mostra a Figura 16 [FERNANDES, 2012].

Quando uma amostra sólida apresenta uma forma geométrica regular, a determinação de sua densidade absoluta pode ser muito simples, pois o seu volume e sua massa podem ser determinados de forma fácil e preciso. No entanto, esta não é a situação mais comum que normalmente encontramos, e quando as amostras são irregulares, apresentando, inclusive, saliências e reentrâncias, acabam impedindo a determinação precisa

de seu volume. Assim, para ajudar a minimizar os problemas desta natureza é feito o uso do método do picnômetro.

Figura 16. Picnômetro contendo amostra a ser analisada.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

O picnômetro foi utilizado com a finalidade de determinar a densidade relativa das amostras. Além dele, foi feito o uso de água destilada e de uma balança analítica de precisão, para determinar a massa da amostra. Primeiro momento se obteve, a massa do picnômetro vazio e a do mesmo contendo água destilada, e em segundo momento a massa do picnômetro contendo água destilada e a amostra.

4.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (*Scanning Electron Microscope*, SEM) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a análise e observação das características microestruturais dos materiais sólidos. No MEV ocorre uma interação entre um feixe fino de elétrons de alta energia e a superfície da amostra onde parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, ou

nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários [MALISKA, 2006; MENEZES, 2007].

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

Com a finalidade de proporcionar uma boa condutividade elétrica (para escoamento de elétrons pela amostra) e térmica (para dissipar o calor produzido pela incidência de elétrons), as amostras foram recobertas com uma camada ultrafina de ouro de poucos nanômetros de espessura, e com isso, é possível facilitar a interação do feixe eletrônico focalizado sobre a área da amostra estudada e, desta forma, melhorar o contraste da imagem, já que as camadas depositadas no recobrimento das amostras podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem [GOLDSTEIN *et al.*, 1992; FERNANDES, 2012].

Figura 17. Amostras recobertas com camada ultrafina de ouro.



Fonte: Próprio Autor.

4.4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E DIELETRICA

4.4.1. RF A TEMPERATURA AMBIENTE

As amostras utilizadas no processo de caracterização dielétrica em baixa frequência foram conformadas como discos (capacitores de placas planas e paralelas),

pesando cerca de 0,5g com diâmetros e espessuras em torno de 12mm e 2mm, e tiveram suas superfícies cobertas por tinta condutora. Após secagem a temperatura ambiente foi fixada conexões condutoras (fios de cobre estanhados) e depois realizada uma nova secagem, também a temperatura ambiente, de um dia para o outro, por aproximadamente 24 horas. A amostra final pode ser visualizada na Figura 18. A medição foi realizada em um Impedancímetro Agilent 4294A (40 Hz – 110 MHz), interligado a um microcomputador PC, via cabo GPIB (*General Purpose Interface Bus*).

Figura 18. Amostra recoberta com tinta prata e com os eletrodos para medida de 40 Hz a 110 MHz.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

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

4.4.2. RF COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

O processo de caracterização elétrica com variação de temperatura foi realizado em um Impedancímetro da marca Solartron SI1260, que estava conectado a um forno para variações de temperaturas de 30° a 450 °C, acoplado a um controlador Contemp (Controlador digital microprocessado, CTM45) e interligado a um microcomputador PC, via cabo GPIB.

Para operação do Impedancímetro e aquisição de dados foi utilizado o programa *Impedbeta*, da Solartron.

As amostras utilizadas para realizar a medição foram conformadas da mesma forma como foi descrito na seção 4.4.1, sendo que a única diferença é que não foi mais necessário o uso de contatos metálicos na amostra. Na Figura 19 apresenta a amostra pronta para ser medida. As medidas foram feitas na faixa de intervalo que se estende de 1 Hz a 1 MHz, cuja variação de temperatura foi de 390°C a 450°C para todas as amostras.

Figura 19. Amostra coberta com tinta prata para medida com variação de temperatura.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

4.4.2.1. ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Através da análise dos dados obtidos para as amostras medidas com variação de temperatura, foi possível obter os valores de energia de ativação a partir da construção do gráfico de Arrhenius para cada amostra, sendo utilizada a seguinte equação [ATKINS; PAULA, 2008]:

$$A = A_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (18)$$

onde:

A_0 = fator pré-exponencial;

E_a = energia de ativação (eV);

k = constante de Boltzmann (eV/K);

T = temperatura em Kelvin (K).

Os valores de energia de ativação, para cada amostra, foram obtidas tanto em função da frequência máxima do módulo imaginário (f_{\max}) quanto pela condutividade AC (σ_{ac}), onde foi necessário fazer somente a substituição do termo A por σ ou f_{\max} .

4.4.2.2. COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA CAPACITÂNCIA (TCC)

O TCC é importante para verificar uma provável aplicação do material em rádio frequência, pois a partir dele podemos verificar a estabilidade térmica do material com a variação de temperatura, onde os valores ideais são os próximos de zero [MOULSON; HERBET, 2003]. A seguir pode ser visto a expressão usada para o cálculo deste coeficiente de variação da capacitância com a temperatura.

$$TCC = \frac{(C_{T2} - C_{T1})}{C_{T1}(T_2 - T_1)} \quad (19)$$

onde:

C_{T1} = capacitância medida na temperatura T_1 (28°C)

C_{T2} = capacitância medida na temperatura T_2 (100°C).

As medidas das amostras com variação de temperatura foram inicialmente medidas entre valores de 28°C a 100°C, para que fosse possível determinar o TCC de cada uma das amostras.

4.4.3. ESPECTROSCOPIA DIELÉTRICA EM MICRO-ONDAS

O método de medição de ressonância introduzido por Hakki-Coleman (1960) foi usado para obter as características dielétricas das amostras na faixa de micro-ondas. Na Figura 20 pode ser vista a tipo de amostra utilizada neste método, ela apresenta um formato cilíndrico.

Figura 20. Amostra para medida de micro-ondas, τ_f , como antena ressoadora dielétrica e picnometria.

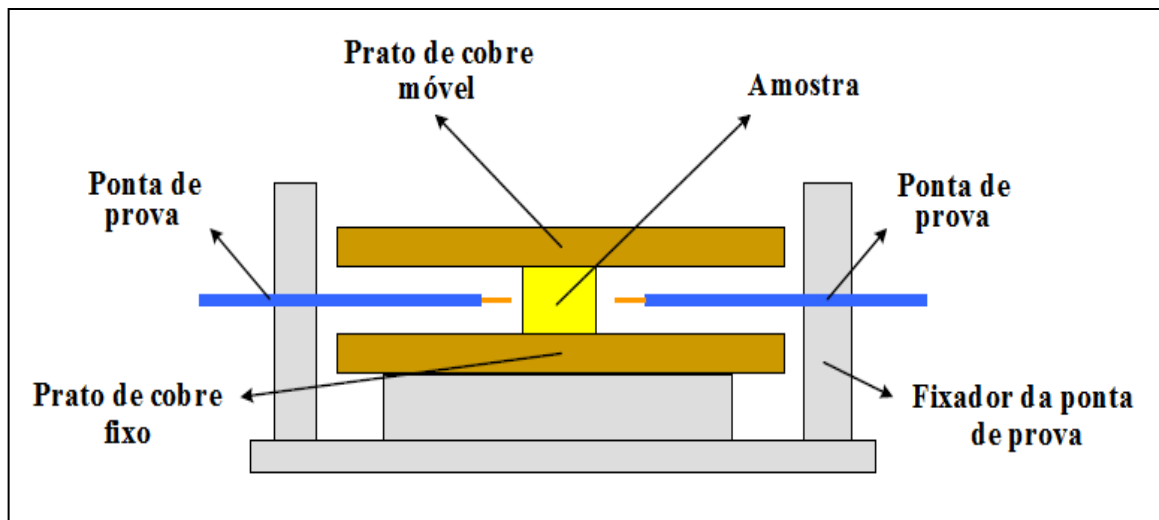


Fonte:[FERNANDES, 2012].

Na Figura 20 pode ser visto o esquema do sistema de medição contendo uma amostra, onde a mesma é posicionada entre duas placas condutoras.

Esta configuração permite a propagação de vários modos TE, TM, EH e HE, já que o modelo teórico para esta configuração assume que as duas placas paralelas são infinitamente largas. Porém, o modo TE_{011} é amplamente usado na caracterização das propriedades dos materiais, já que as propriedades ressoantes deste modo permanecem inalteradas caso haja *gaps* de ar entre o dielétrico e as placas condutoras [CHEN; ONG; NEO, VARANDAN; VARADAN, 2004; FERNANDES, 2012]. Uma vez que os campos elétricos tendem a zero como este modo, o efeito dos *gaps* de ar entre o dielétrico e as placas condutoras torna-se insignificante, enquanto que os campos fora do dielétrico decaem muito rapidamente e, portanto, a utilização de placas de condução de dimensões finitas ainda fornece uma boa aproximação para o modelo teórico [COURTNEY, 1970; ALMEIDA, 2011; FERNANDES 2012].

Figura 21. Diagrama esquemático do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman (1960).



Fonte: [adaptado de SEBASTIAN, 2008].

A medida de transmissão do Analisador de Rede HP, utilizando a configuração proposta por Hakki e Coleman (1960) foram realizadas em todas as amostras desenvolvidas neste trabalho. Com o uso do programa COURTNEY foi possível realizar o cálculo da permissividade relativa, sendo que as equações necessárias para calcular a permissividade relativa são detalhadas em Kobayashi & Katoth (1985).

4.4.4. COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE

Como o coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) está relacionado com a estabilidade das características da DRA, uma pequena variação de temperatura pode gerar um τ_f com grande módulo, causando uma grande variação da frequência ressonante da DRA. Assim, esta variação pode causar uma modificação no comportamento da antena, e conseqüentemente fazer com que as características do projeto da antena como largura de banda de impedância (BW) e frequência de operação (f_{op}) sejam alteradas. Deste modo, uma antena projetada com um material caracterizado a 30°C pode não possuir a mesma eficiência de uma projetada a 20°C [COSTA, 2007; FERNANDES, 2012].

Uma vez que é difícil manter a frequência de ressonância com as mudanças na temperatura de operação, um material com um τ_f grande não é útil em um circuito de micro-ondas, portanto, o valor de τ_f deve ser próximo de zero para a estabilidade térmica do

dispositivo. Os valores de τ_f das amostras estão relacionados principalmente com a composição do material e com o composto indesejado, se houver, como por exemplo, fases secundárias em um material cerâmico. A partir da medida resultante da frequência de ressonância em relação à temperatura, é possível obter o valor do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) [RAJPUT, 2011; FERNANDES, 2012].

A partir da Equação 20, o valor deste coeficiente pode ser calculado [SEBASTIAN, 2008, FERNANDES, 2012; SILVA, 2012]:

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \quad (20)$$

onde:

Δf = variação da frequência ressonante (GHz);

ΔT = variação de temperatura;

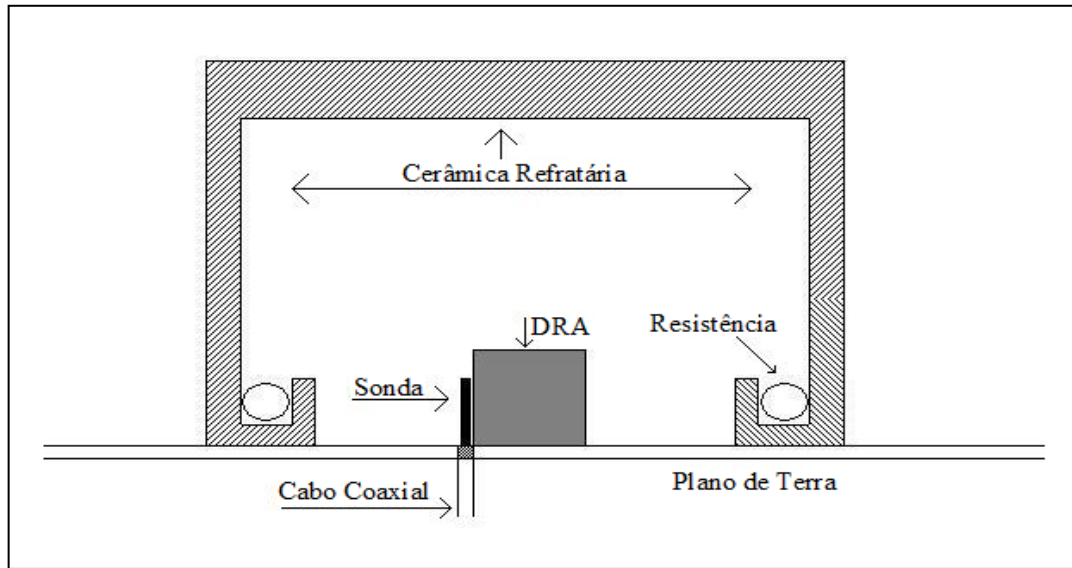
f_i = frequência inicial

As duas formas de medição do τ_f , método de Courtney e/ou o método não perturbativo da cavidade, se mostram limitadas, pois as medidas são impossibilitadas de serem realizadas quando as amostras possuem valores de tangente de perda dielétrica na ordem de 1×10^{-2} , devido a difícil identificação do modo TE_{011} , já que a largura de banda é larga e com isso ocorre a deformação do modo TE_{011} [CHEN; ONG; NEO; VARADAN; VARADAN, 2004; FERNANDES, 2012].

Um novo método, como pode ser visto no esquema do sistema de medida mostrado na Figura 22, foi utilizado para realizar as medidas de τ_f , onde a amostra atua como uma antena ressoadora dielétrica (DRA).

O sistema da Figura 22 consiste de uma placa metálica para servir de plano de terra para a DRA e uma sonda de alimentação, no qual a medição τ_f foi realizada através de cinco (05) medidas no intervalo que variou de 30°C a 100°C. Para possibilitar o acompanhamento do deslocamento da frequência do modo $HE_{11\delta}$ com o aumento da temperatura e devido a medida da DRA ser feita no espaço livre, um forno foi acoplado para fazer o aquecimento da DRA [COSTA, 2007a; COSTA, 2007b; FERNANDES, 2012].

Figura 22. Sistema de medição com forno acoplado.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

4.5. CONFIGURAÇÃO DA ANTENA RESSOADORA DIELETRICA

A configuração para análise de uma antena ressoadora dielétrica pode ser vista na Figura 23, onde uma sonda de alimentação (sonda coaxial) é dirigida através de um plano de terra em um cilindro dielétrico. O ressoador é colocado sobre um plano de terra feito de cobre com dimensões iguais a 35,5 cm x 30 cm x 2,14 mm. Este é excitado por um cabo coaxial com comprimento (L) de 9 mm. A sonda é ligada ao plano de terra através de um conector SMA. A DRA possui raio a , altura h e permissividade relativa ϵ_r . Onde o alimentador está localizado ao longo do eixo z , no centro dos planos x e y com $\phi = 0$.

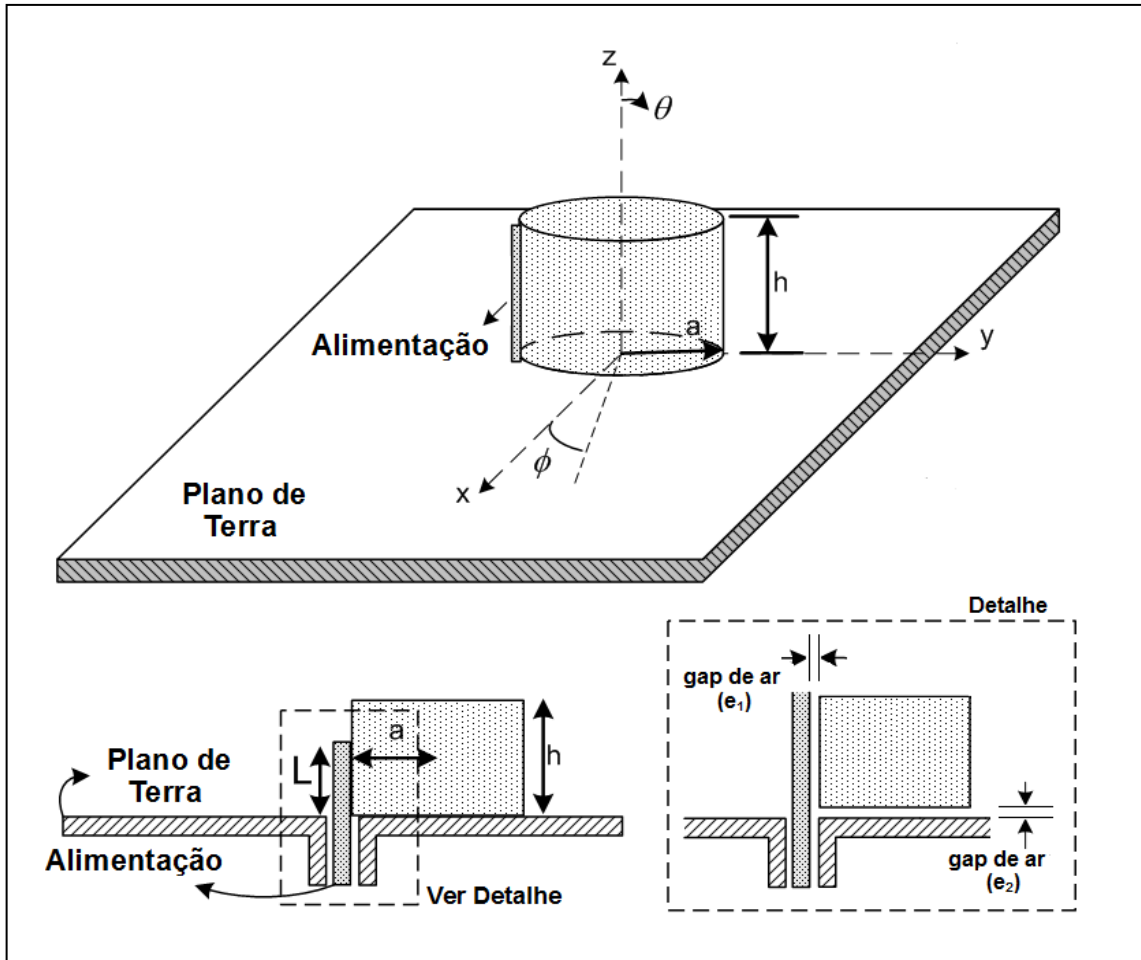
Esta configuração da DRA cilíndrica opera no modo $HE_{11\delta}$, conforme descrito na Seção 3.7.2. Os parâmetros experimentais de impedância e perda de retorno são adquiridos para cada amostra. A perda de retorno é definida como [ALMEIDA *et al.*, 2008; SANTOS *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2010]:

$$S_{11} = \frac{z-1}{z+1} \quad (21)$$

Onde $z = Z/R_c$, sendo Z a impedância de entrada e R_c é a impedância característica da sonda. A Equação (21) mostra claramente que S_{11} depende da R_c , por exemplo, ao usar um

alimentador com uma $R_c = 50$, a transmissão de energia para a antena é elevada ($S_{11} \neq 0$) na frequência ressonante da DRA.

Figura 23. Configuração para análise das amostras como antena ressoadora dielétrica.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

Os valores de perda de retorno são importantes, pois indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida para o analisador de rede. Por exemplo, quando os valores de perda de retorno estão próximos de 0 dB indicam que toda energia é devolvida a fonte. No entanto, a energia não é retornada pela DRA à medida que o valor vai diminuindo [BALANIS, 2009; COSTA, 2007].

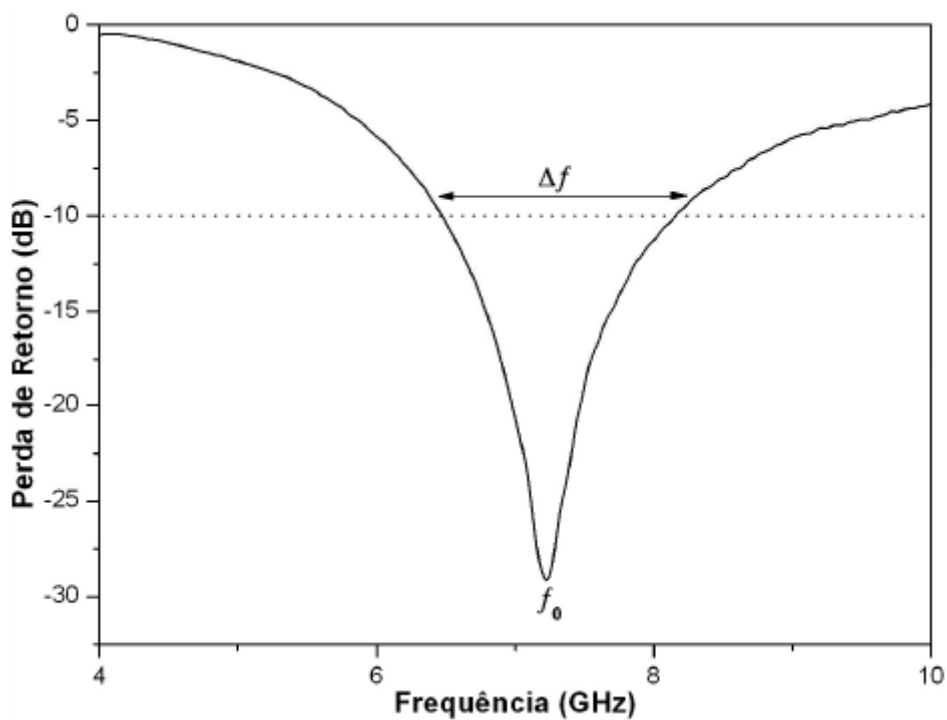
O valor de frequência em que a perda de retorno é mínima é denominado frequência de ressonância do ressoador na antena (f_0), que pode ser visualizada na Figura 24 [BALANIS, 2009; COSTA, 2007].

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

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} \quad (22)$$

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

Figura 24. Perda de retorno em função da frequência para uma DRA genérica.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

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

4.6. SIMULAÇÃO POR HFSS

Com objetivo de estimar parâmetros importantes, como por exemplo, diagramas de radiação, ganho, diretividade, dentre outros, é feita uma validação numérica dos resultados

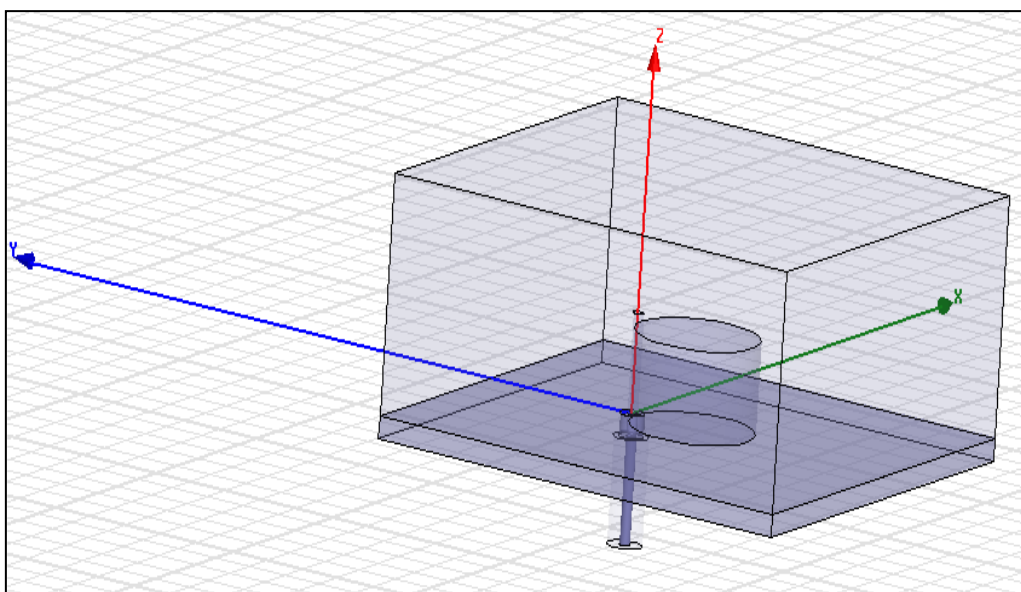
experimentais [BALANIS, 2009]. Assim, foram feitas simulações com o auxílio do software HFSS (High Frequency Structure Simulator).

O cálculo dos parâmetros S de estruturas passivas e a distribuição tridimensional dos campos dentro das estruturas são realizados no programa HFSS, onde os parâmetros S são relações entre ondas que entram e saem nos portos do dispositivo a ser caracterizado. O S_{11} é o coeficiente de reflexão de entrada, também conhecido como perda de retorno. O S_{12} é o coeficiente de transmissão, O S_{21} é o coeficiente de transmissão inverso e o S_{22} é o coeficiente de reflexão da saída [COSTA, 2007; FERNANDES, 2012].

O HFSS utiliza como base os métodos de elementos finitos (FEM), que divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos), conforme ilustrado na Figura 25, em que cada elemento é um tetraedro formado por quatro triângulos equiláteros, sendo que essa coleção de tetraedros é denominada de malha (mesh) do elemento finito. E através de regiões de contorno absorvente ao redor da estrutura simulada, os campos distantes da antena podem ser obtidos [COSTA, 2007; FERNANDES, 2012].

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

Figura 25. Exemplo dos elementos finitos distribuídos na DRA e no plano de terra.



Fonte: [FERNANDES, 2012].

Para simulação no programa HFSS, além da medida de monopolo, são necessários os dados da permissividade relativa e da tangente de perda dielétrica que são obtidos através do método de Hakki – Coleman (Seção 4.4.2), bem como a geometria da amostra (raio e altura). Após a inserção desses dados no programa, inicia-se a variação dos valores dos *gaps* de ar, tentando achar a melhor combinação que se aproxime dos dados experimentais. Os *gaps* de ar são: vertical (ϵ_1) e horizontal (ϵ_2), que podem ser vistos na Figura 25 [COSTA, 2007; FECHINE, 2007; FERNANDES, 2012].

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho serão apresentados neste capítulo. Inicialmente serão descritos os resultados da caracterização estrutural, através do refinamento dos resultados de difração de Raios-X para todas as temperaturas de calcinação utilizadas para a síntese do BBT puro. Na seção 5.1 serão descritos os requisitos necessários na preparação das amostras para utilização em cada medida realizada nesta pesquisa. Na seção 5.2 serão mostrados os resultados das análises estrutural e dielétricas do BBT puro, na seção 5.3 serão mostrados os resultados dielétricos, morfológicos das adições dos fundentes na cerâmica de BBT. Na seção 5.4 serão ilustrados os resultados experimentais e simulados da aplicação das cerâmicas desenvolvidas como DRAs, através de simulação numérica utilizando o programa HFSS®.

5.1. AMOSTRAS PRODUZIDAS

Para realização de todas as medidas, foram necessários que as amostras fossem preparadas inicialmente a partir do pó, bem como a sua conformação para a obtenção de peças (pellets) com diferentes alturas, uma vez que, cada análise requer um determinado tipo de amostra. Para a análise de Raios-X foi utilizado aproximadamente 200mg da amostra calcinada em forma de pó.

Para a medição das características elétricas e dielétricas em radiofrequência, micro-ondas, τ_f e análise da cerâmica como uma DRA foi necessário produzir amostras com tamanhos determinados para cada tipo de medida. Após a sinterização houve uma contração das dimensões das peças, tal fenômeno decorrente das características intrínsecas de cada material, como por exemplo, fases obtidas, reagentes presentes e densidade.

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

$$d = 2h \quad (23)$$

Esta relação do diâmetro ser duas vezes o valor da altura que favorece a visualização do modo TE_{011} , uma vez que o melhor fator de qualidade para este modo está nesta relação de diâmetro e altura, e com isso, empregando o método de Hakki-Coleman

(1960), o modo TE_{011} é bem melhor visualizado, sendo este utilizado para a medida da permissividade relativa e tangente de perda dielétrica do material em estudo.

5.2. $BaBi_4Ti_4O_{15}$

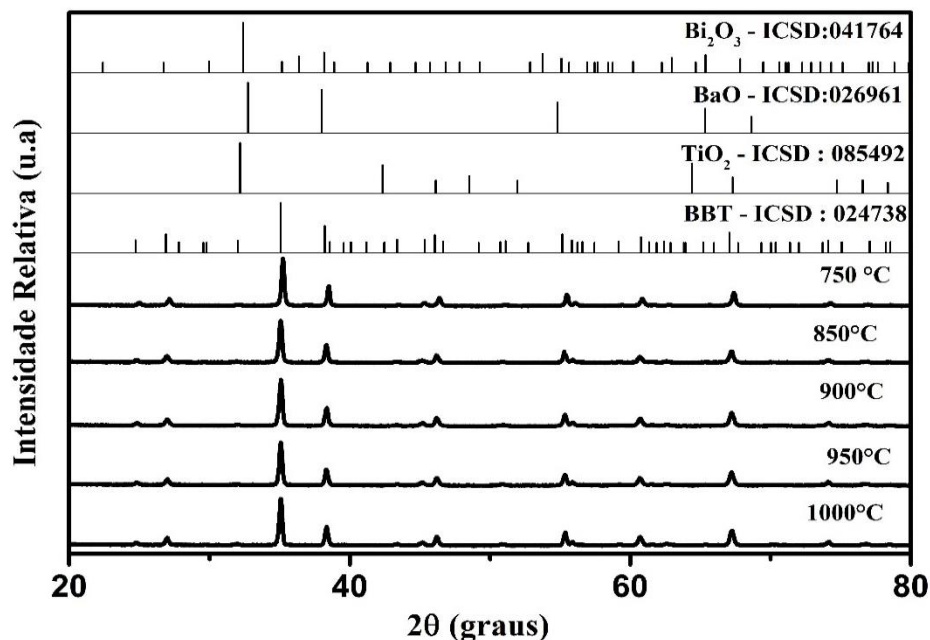
Em geral, o processamento de materiais cerâmicos obedece à seguinte sequência: seleção e pesagem estequiométrica e dos reagentes; homogeneização manual ou por meio de moagem mecânica, tratamento térmico ou calcinação, visando à formação das fases desejadas; conformação do material através de prensagem; sinterização ou queima e, finalmente, acabamento das peças produzidas

Nesta seção serão descritos a avaliação estrutural das amostras produzidas. Na seção 5.2.1 podem ser vistos os resultados dos refinamentos obtidos através do método de Rietveld para os produtos obtidos para todas as temperaturas de calcinação testadas, enquanto que na seção 5.2.2 serão mostrados os resultados de Picnometria, já na seção 5.2.3 podem ser vistas as micrografias das amostras, na seção 5.2,4 serão mostrados os resultados das medidas dielétricas do BBT puro nas faixas de radiofrequência e micro-ondas.

5.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os resultados obtidos através da análise da difração de raios-x são mostrados na Figura 26, onde se pode notar a presença de apenas uma única fase é referente ao BBT. Picos de difração referentes aos reagentes (Bi_2O_3 , TiO_2 e BaO) não foram encontrados para nenhuma temperatura testada, evidenciando a formação do BBT a partir de 750 °C. Entretanto a confirmação da formação do BBT somente pela análise da presença dos picos de difração não é evidência da formação do BBT, uma análise posterior destes resultados através de uma modelagem teórica é requerida, assim estes resultados obtidos foram analisados pelo refinamento Rietveld para confirmação das fases cristalinas propostas na análises dos picos de difração mostrados na Figura 26.

Figurura 26. Padrões difratométricos dos reagentes, do BBT e das medidas de difração dos produtos obtidos nos processos de calcinação testados.

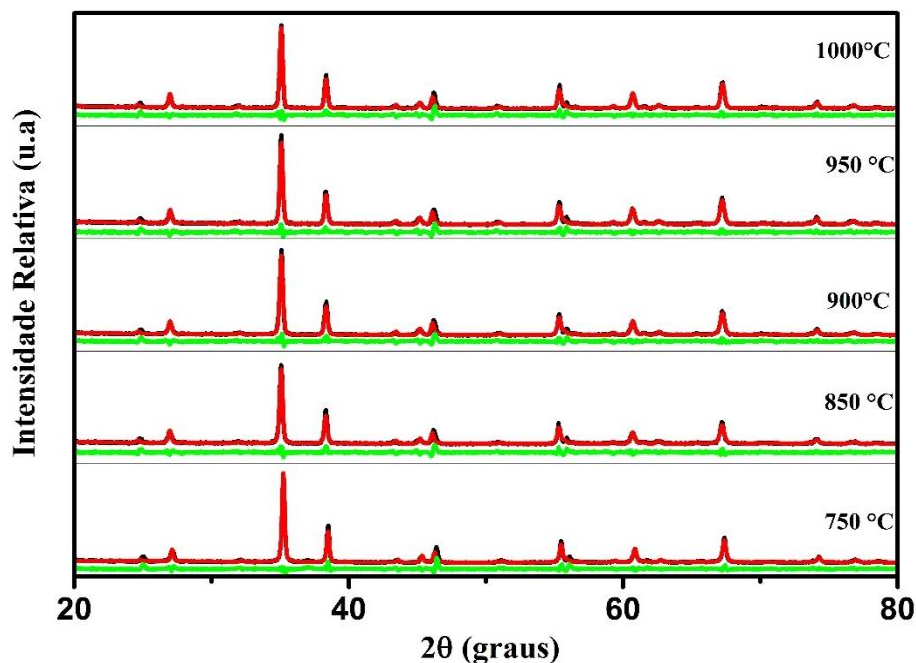


Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 27, são mostradas as curvas observadas (experimental) e calculadas (refinamento de Rietveld), e ainda, as curvas relativas à diferença de intensidade observada e calculada pelo refinamento, as quais estão localizadas abaixo dos picos de difração de cada amostra. No refinamento das amostras foi obedecida uma sequência, como já mencionada na seção 4.3.2 deste trabalho, esta sequência de refinamento utilizada para as amostras pode ser vista na Tabela 5.

No método Rietveld alguns parâmetros servem como referencial de um bom refinamento e conseqüentemente servem para confirmar as fases cristalinas propostas para o padrão difratométrico obtido, estes parâmetros são R_{wp} , S e D_{Bragg} , onde os valores destes parâmetros devem estar em uma faixa que seja aceitável para os resultados de difração de raios-x de amostras policristalinas. Os valores aceitáveis para R_{wp} devem estar abaixo de 20%, o parâmetro S deve possuir valores que estejam na faixa entre 1 a 1,5. O parâmetro D_{Bragg} deve possuir valores que estejam abaixo de 9% [PASCOAL, C *et al.*, 2002], entretanto devido a condições experimentais em que os resultados de difração foram obtidos estes limites podem ser excedidos, podendo coexistir parâmetros que excedam os valores limites com parâmetros que estejam dentro dos limites sugeridos por Pascoal.

Figura 27. Resultados do refinamento Rietveld com os difratogramas obtidos nos processos de calcinação testados.



Fonte: Próprio Autor.

Os resultados da análise dos refinamentos Rietveld para os difratogramas podem ser vistos na Tabela 6 e na Figura 27. Na Tabela 6 pode-se notar que os parâmetros que foram utilizados para controlar a qualidade do refinamento se mostraram bastantes coerentes com valores de R_{wp} , S e D_{Bragg} próximos dos limites que são considerados satisfatório, os resultados obtidos para única fase (fase cristalina do BBT) demonstram que a reação se deu por completo formando uma única fase como foi proposta pela análise da Figura 26.

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

Tabela 5. Sequência dos parâmetros refinados nas medidas de difração de Raios-X.

Sequência	Parâmetros
1	Deslocamento da amostra
2	Coefficientes <i>Background</i>
3	Fator de escala
4	W (função perfil)
5	Fator de assimetria
6	NA e NB
7	Parâmetros de rede (<i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i>)
8	Posições Atômicas (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>) e parâmetros térmicos
9	V e U
10	Fator de ocupação se necessário

Fonte: Próprio Autor.

Nota-se que alguns dos parâmetros de controle mostrados na Tabela 6 estão acima dos limites sugeridos por Pascoal, onde para as temperaturas de 750 e 850 °C, por exemplo, o parâmetro D_{Bragg} se mostrou acima dos valores limites, para estes casos a explicação para tal resultado está associado ao fato de que a velocidade de aquisição de dados fornecida pelo laboratório responsável pela análise é muito alta o que resulta em difratogramas com pouca qualidade, para que se possa efetuar um refinamento e obter melhores resultados.

O procedimento para realização do refinamento consistiu primeiramente em ajustar parâmetros de deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, background, fator de escala, largura do pico de difração a meia altura (W), fator de assimetria, perfil de pico (NA e NB), parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*; α , β , γ), possível orientação preferencial, posições atômicas (*x*, *y*, *z*), parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos e parâmetros

instrumentais (U e V). As posições atômicas especiais não foram refinadas, visto que isso é um parâmetro intrínseco da amostra.

Na Tabela 6 pode-se notar que há uma tendência de melhora para o parâmetro D_{Bragg} onde este vai diminuindo com o aumento de temperatura, bem como os demais parâmetros analisados. Uma análise do tamanho do cristalito foi realizada através da equação de Scherrer, Equação (24), como pode ser visto na Tabela 6 e na Figura 28 o tamanho de cristalito vai variando de acordo com o processo de calcinação.

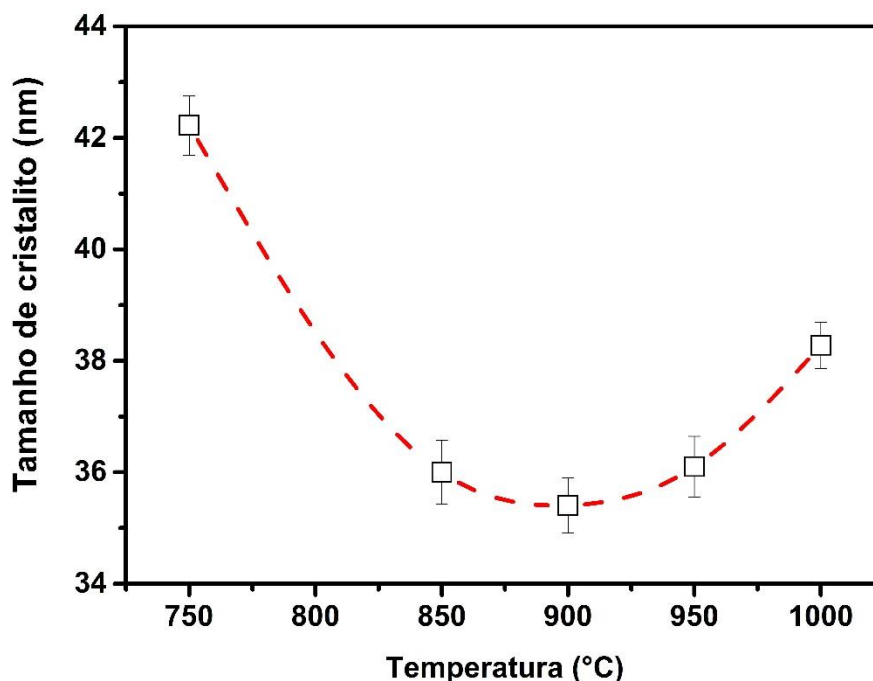
$$d_{\text{cristalito}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (24)$$

Tabela 6. Resultados do refinamento Rietveld para os produtos obtidos nas calcinações testadas.

Amostra	Parâmetros de Rede			Parâmetros de Refinamento			
	a	b	c	R_{wp}	S_{gof}	D_{Bragg}	σ
B750	3,852	3,852	41,886	19,45	1,55	11,30	7,51
B850	3,856	3,856	41,940	20,83	1,28	10,36	7,48
B900	3,855	3,855	41,930	17,18	1,41	8,07	7,48
B950	3,856	3,856	41,958	17,90	1,36	9,1	7,48
B1000	3,854	3,854	41,929	18,93	1,43	9,4	7,36
Grupo Espacial	I4/mmm						

Fonte: Próprio Autor.

Figura 28. Variação do tamanho de cristalito para os produtos obtidos nos processos de calcinação testados.



Fonte: Próprio Autor.

Outro ponto a ser abordado no estudo estrutural do BBT é que na literatura a simetria do cristal não é bem definida por todos os autores, alguns autores defendem que o BBT apresenta simetria ortorrômbica e outros defendem que a simetria é tetragonal. [KENNEDY, B. J *et al.*, 2008], fez um estudo com difração de nêutrons onde ele confirmou a simetria do BBT como ortorrômbica. Muitos outros trabalhos na literatura citam uma transição de fase do BBT da fase ortorrômbica para tetragonal numa faixa de temperatura que compreende de 390°C até 440°C. Assim os resultados obtidos neste trabalho, onde a simetria usada foi a tetragonal, pode ser justificada pelo tamanho de cristalito obtido nas sínteses utilizadas, onde todas as amostras apresentaram tamanhos abaixo de 50 nm.

Para justificar o uso do BBT com uma simetria tetragonal nos refinamentos, podem-se citar duas justificativas. A primeira é que foram realizados refinamentos com o BBT com simetria ortorrômbica e os resultados obtidos mostraram-se piores do que aqueles obtidos pelo refinamento com a simetria tetragonal. A segunda existe trabalho na literatura em que é justificada por uma mudança de simetria a temperatura ambiente devido o tamanho de cristalito ser muito pequeno [FREY, M. H *et al.*, 1996]. Estes estudos envolvem o monitoramento da simetria do cristal com o aumento do tamanho do cristalito. Estas observações sobre a mudança da simetria devido ao tamanho do cristalito são reforçadas com

outros resultados obtidos como a espectroscopia Raman e análise dielétrica com temperatura, onde será discutido mais adiante.

A partir deste ponto e com base nos resultados obtidos, a temperatura de calcinação escolhida foi a de 850°C por ser a menor temperatura com parâmetros de refinamentos mais próximos dos limites aceitáveis e também devido o padrão de difração ser semelhante a todas as medidas de difração não apresentando outros picos referentes a outras fases.

5.2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os modos vibracionais de um óxido podem fornecer informações sobre sua estrutura e assim colaborar com o estudo estrutural realizado por difração de raios-x.

Através do estudo do grupo espacial da estrutura cristalina de um óxido tipo Aurivillius pode-se prever quantos modos vibracionais são ativos no espectro Raman. No trabalho de Graves, estruturas tipo Aurivillius com $m = 1, 2$ e 3 pode ter 6, 12 e 16 modos de Raman ativos respectivamente, onde esses modos foram obtidos através da análise do grupo espacial de cada tipo de Aurivillius. O número de modos Raman ativo para uma cerâmica do tipo Aurivillius com $m > 3$, seguindo a tendência observada por Graves, é para ser maior que 16 modos. Nos trabalhos de Lazarevic, Kojima, Kumar, Fang, o BBT apresentou 4-6 modos Raman ativos. [GRAVES, 1995; KOJIMA 1995; LAZAREVIC, 2009; KUMAR, FANG, 2012].

A análise dos modos vibracionais do BBT por Espectroscopia Raman foi realizada observando-se a presença dos modos vibracionais do tipo Ti-O, Bi-O, Ba-O característicos para o BBT com uma estrutura ortorrômbica. Os modos Raman ativos para BBT encontram-se nos trabalhos de [KUMAR, 2012]. Os modos vibracionais relacionados com as ligações Ti-O estão localizadas em números de onda de 278, 556 e 750 cm^{-1} , os modos vibracionais relacionados as ligações Bi-O são mostrados em números de onda 60 e 125 cm^{-1} , os modos vibracionais do tipo Ba-O são encontrados em números de onda iguais a 880 cm^{-1} e modos vibracionais característicos de estruturas em camadas são observados a 157 cm^{-1} Tabela 7.

Tabela 7. Modos vibracionais para uma Aurivillius ($m=4$) e modos vibracionais encontrados para o BBT neste trabalho.

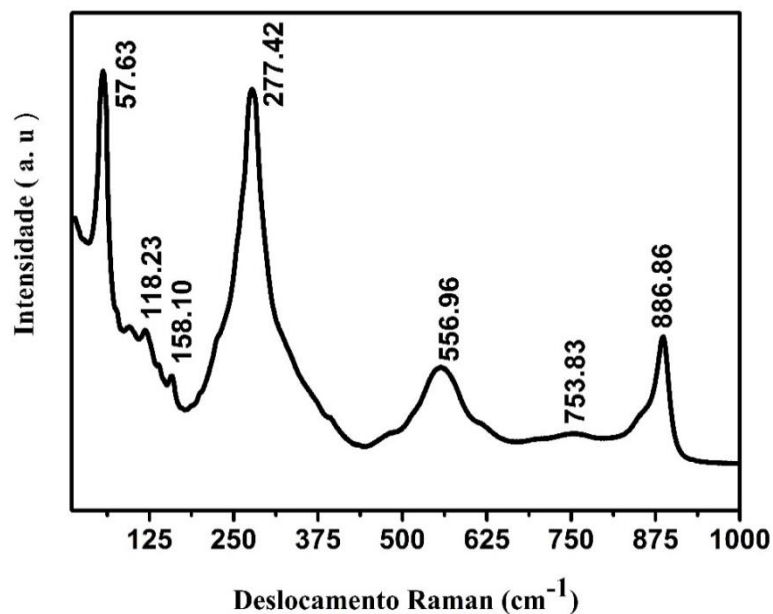
	Modos literatura	Modos Observados	Picos
Bi-O	60	57,63	Forte
Bi-O	125	118,23	Fraco
BBT	157	158,10	Fraco
TiO ₆	278	277,42	Forte
TiO ₆	556	556,96	Forte
TiO ₆	750	753,83	Fraco
Ba-O	880	886,86	Forte

Fonte: Próprio Autor.

Obteve-se o espectro Raman (à temperatura ambiente) para uma amostra de BBT sinterizada a 950°C. Os modos vibracionais apresentados pelo BBT, Figura 29, mostra os modos vibracionais característicos de uma cerâmica da família Aurivillius com $m = 4$, onde os modos de vibração do tipo Ti-O, Bi-O, Ba-O foram encontrados para o BBT sinterizado como mostrado na Figura 29 de acordo com os estudos descritos por [KUMAR, 2012; FANG, 2012]. Os principais modos vibracionais de BBT ortorrômbico de acordo com [KUMAR, 2012; FANG, 2012], foram: 125, 278, 556 e 880 cm^{-1} , que são os mesmos modos obtidos neste trabalho.

A estrutura obtida por Espectroscopia Raman é diferente do obtido na difração de raios-x, onde a simetria encontrada foi a tetragonal, é justificada pelo o aumento do tamanho do cristalito devido ao processo de sinterização, fazendo com que a estrutura seja ortorrômbica à temperatura ambiente.

Figura 29. Espectro Raman para a amostra de BBT sinterizada a 950°C.



Fonte: Próprio Autor.

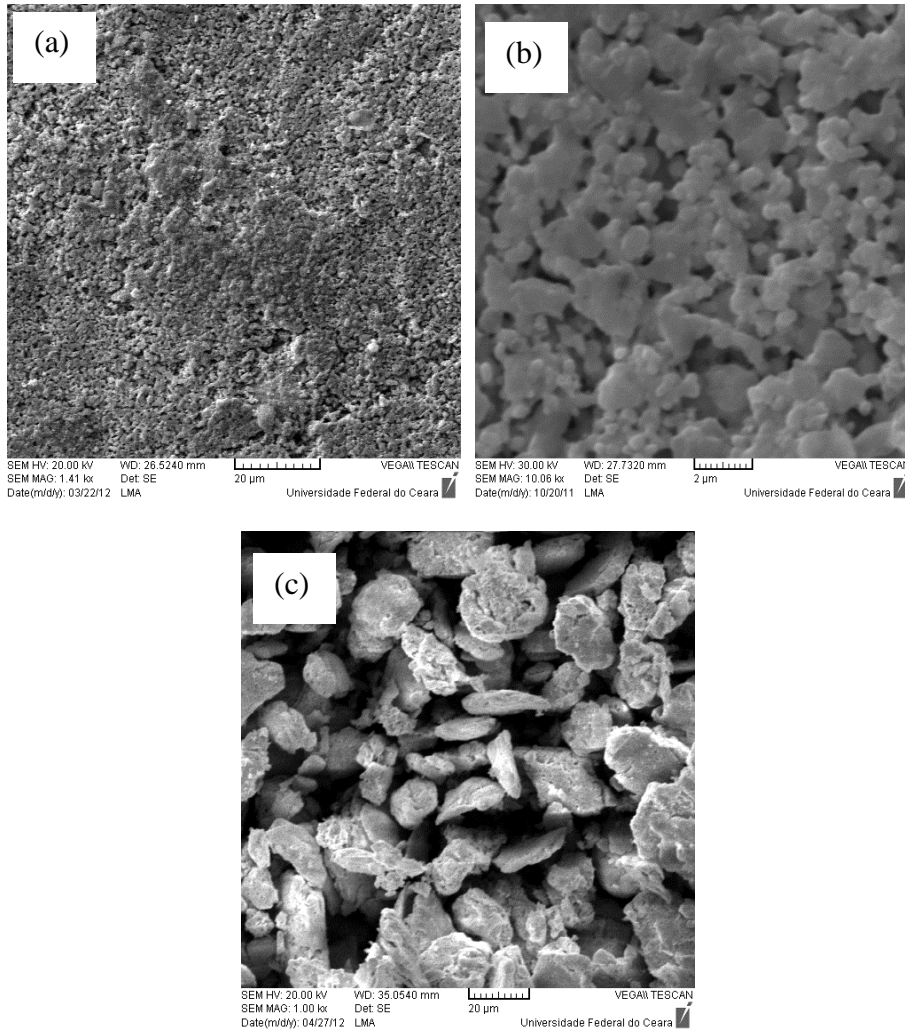
5.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA E DENSIDADE

Para facilitar o entendimento de algumas propriedades dielétricas o estudo sobre a morfologia do pó e da cerâmica fabricada se faz necessário. O estudo da morfologia foi realizado através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As micrografias do BBT na forma de pó e do BBT sinterizado em forma de pastilha cerâmica são mostradas nas Figuras 30a, 30b e 30c. A micrografia do pó é mostrada na Fig. 30c e consiste em aglomerados com diversos tamanhos de grãos e diversas morfologias, os tamanhos de grão apresentados pelo aglomerado estão por volta de 20 μm .

Para as pastilhas cerâmicas as micrografias revelam (Figuras 30a e 30b) que as cerâmicas apresentam poros, demonstrando que o processo de sinterização utilizado (950°C/3h) mostrou-se pouco efetivo.

Figura 30. Micrografias da cerâmica de BBT com ampliação de (a)1.4X e de (b)10000X e microscopia do (c) BBT pó (calcinado).



Fonte: Próprio Autor..

O grande número de poros apresentados pela cerâmica sugere que a densidade relativa do BBT seja muito baixa, que é comprovado pela medida de densidade, onde foi utilizada a técnica de Picnometria para calcular a densidade absoluta da cerâmica de BBT que apresentou um valor de $4,06 \text{ g.cm}^{-3}$. Este valor de densidade está muito abaixo do valor de densidade apresentado pelo monocristal que é de $7,43 \text{ g.cm}^{-3}$ que foi obtido no estudo de difração de raios-x, sendo assim o BBT apresenta uma densidade relativa de 56%. Isto revela que o volume apresentado pela cerâmica de BBT possui metade do volume ocupado por ar, o que irá influenciar nas propriedades dielétricas do BBT, uma vez que, a permissividade dielétrica do ar, por exemplo, é menor do a do BBT, fazendo com a permissividade analisada

possua valores menores do que o esperado. Com base nas análises das micrografias e dos resultados obtidos pela Picnometria constatou-se que o processo de sinterização não foi efetivo.

5.2.4. MEDIDAS ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS

O BBT é uma cerâmica ferroelétrica que possui uma alta temperatura de Curie. Vários autores relatam que a temperatura de Curie varia entre 390°C a 440°C. As propriedades dielétricas de um material são afetadas pela sua estrutura cristalina, ou seja, estas alterações implicarão em mudanças nas propriedades dielétricas do material, tais como permissividade dielétrica, coeficientes de temperatura, condutividade e perda dielétrica, isto porque os dipolos presentes na rede cristalina são sensíveis às alterações da simetria do cristal.

5.2.4.1. MEDIDAS NA REGIÃO DE RADIOFREQUÊNCIA

As propriedades dielétricas do BBT na região de radiofrequência foram analisadas por Espectroscopia de Impedância, onde o BBT na forma de pastilha que foi inserida entre duas placas condutoras formando um capacitor cerâmico. As propriedades elétricas e dielétricas foram obtidas através das equações abaixo:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (25)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (26)$$

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = j\omega C_0 Z^* \quad (27)$$

$$\sigma^* = j\omega \varepsilon'' \varepsilon^* \quad (28)$$

Onde:

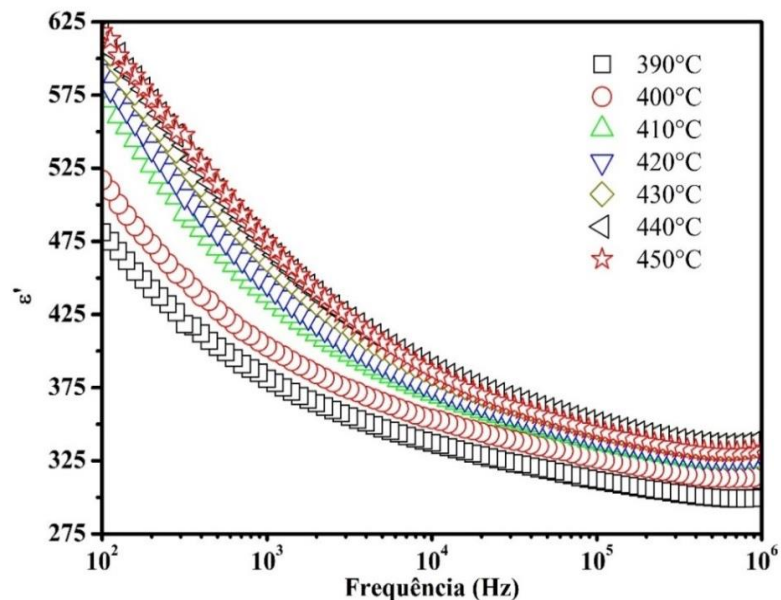
ε^* = permissividade complexa; C_0 = capacitância de um capacitor vazio (Farad);

ω = frequência angular (Hz); Z^* = impedância complexa (Ohms); M^* = modulo elétrico;

σ^* = condutividade complexa; ε^0 = permissividade no vácuo, ε' e ε'' = permissividade real e imaginária respectivamente.

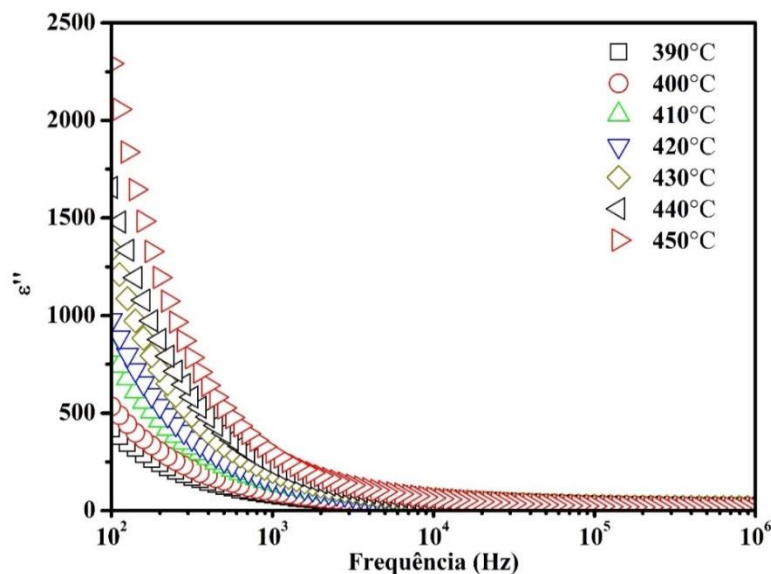
As propriedades dielétricas como permissividade real e imaginária do BBT versus a frequência, em função da temperatura, é mostrada nas Figuras 31 e 32. Nelas são distinguíveis duas diferentes regiões nos espectros de ε' e ε'' . Na primeira região é observada uma grande queda nos valores de ε' e ε'' na região de baixa frequência. A segunda região que está situada numa faixa de alta frequência observa-se uma tendência em manter os valores constantes de ε' e ε'' . Nenhum pico de perda foi observado no espectro ε'' .

Figura 31. Comportamento da permissividade dielétrica real com a frequência a diversas temperaturas.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 32. Comportamento do ϵ'' com a frequência a diversas temperaturas.

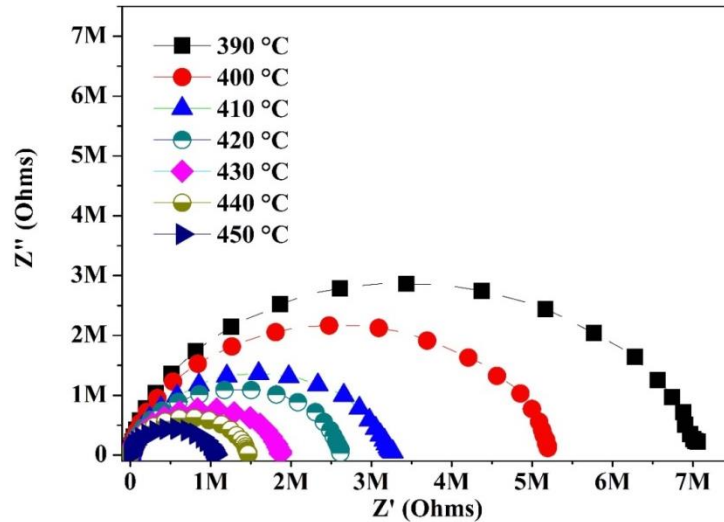


Fonte: Próprio Autor.

Os altos valores de ϵ' e especialmente de ϵ'' em altas temperaturas e a grande queda de ϵ'' quando a frequência aumenta, parece indicar a influência da condutividade e carga de polarização espacial, disfarçando uma relaxação ferroelétrica. Assim, a dispersão dielétrica observada em baixa frequência pode ser devido ao mecanismo de polarização associado à condução térmica ativada de íons móveis e/ou outros defeitos.

A fim de compreender a dispersão dielétrica observada, realizamos a análise da impedância complexa. A Figura 33 mostra curvas de impedância complexa da cerâmica de BBT em várias temperaturas. De acordo com o trabalho de [KUMAR, 2009] foi-se observado dois arcos semicirculares sobrepostos, que correspondem às respostas elétricas dos grãos e dos contornos de grão e que são claramente observados nesses gráficos de Nyquist, entretanto ao observar o comportamento do BBT no gráfico de Nyquist deste trabalho (Figura 33) apenas um semicírculo é observado, neste ponto podem-se aferir duas hipóteses: uma defendida por Bobic, et al [BOBIC, J. D. *et al.*, 2010] onde nos seus estudos foi observado apenas um semicírculo e este está associado ao grão, a segunda hipótese: é que devido a baixa densidade relativa e conseqüentemente um grande número de defeitos na cerâmica devido ao grande número de poros o semicírculo associado ao contorno de grão esteja sobreposto com o do semicírculo do grão como pode ser visto no semicírculo deformado na Figura 33.

Figura 33. Diagrama de Nyquist para o BBT a diversas temperaturas (390°C-450°C).

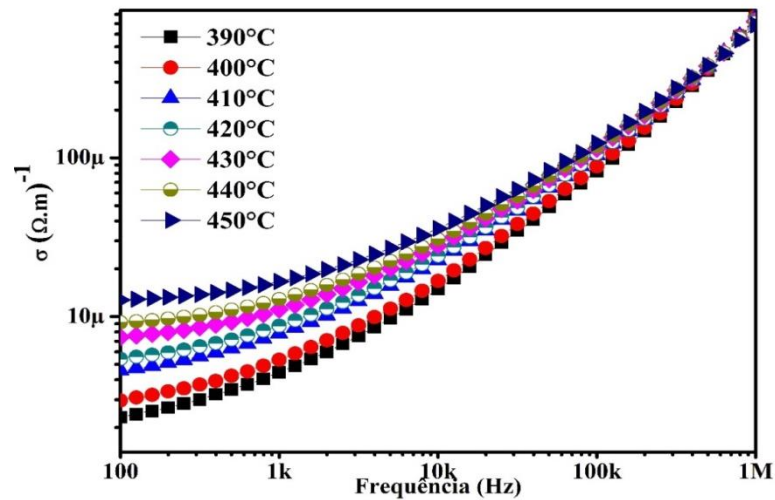


Fonte: Próprio Autor.

Nota-se que os arcos observados nos gráficos de Nyquist tornam-se menores com o aumento da temperatura. Em geral, a frequência de pico para o contorno de grão é muito menor do que para grãos, devido à sua grande capacitância e resistência. Portanto, o arco semicircular ao lado de frequência mais alta pode ser atribuído ao grão e o arco em frequência mais baixa para o contorno de grão.

A Figura 34 mostra a parte real de condutividade AC (σ'), que foi calculado usando a relação $\sigma(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''$, onde ϵ_0 é a permissividade do espaço livre e ϵ'' é a parte imaginária da constante dielétrica. A variação da condutividade AC (σ_{ac}) em função da frequência em várias temperaturas (390°C-450°C) é representada na Figura 33. As curvas da condutividade AC mostraram uma suave tendência de crescimento dos valores da σ_{AC} na faixa de frequência mais baixas do gráfico e que cresce com o aumento de temperatura, em outra região do gráfico, especificamente na região de alta frequência, observa-se um elevado aumento dos valores de condutividade a partir de 1 kHz, entretanto, nota-se a condutividade em 1 MHz em todas as temperaturas estudadas convergindo para um mesmo valor.

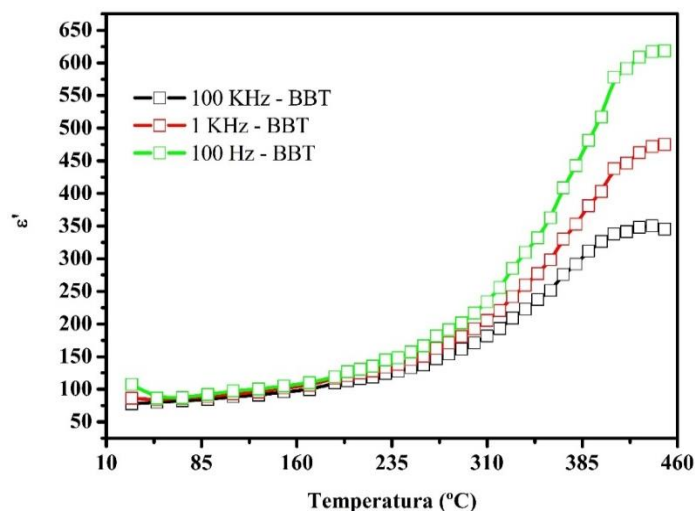
Figura 34. Comportamento da condutividade do BBT com a frequência em diversas temperaturas (390°C-450°C).



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 35 mostra a dependência da permissividade dielétrica do BBT com a temperatura em várias frequências na faixa de 100 Hz – 100 KHz. Um valor máximo é notado aproximadamente na temperatura de 439°C, onde a parte real da constante dielétrica mostra um máximo difuso. Esta anomalia coincide com a transformação estrutural de ortorrômbico (grupo espacial $A2_1am$) para tetragonal ($I4/mmm$), tem sido atribuída para a transição de fase ferroelétrica.

Figura 35. Variação da permissividade dielétrica do BBT com a temperatura.



Fonte: Próprio Autor.

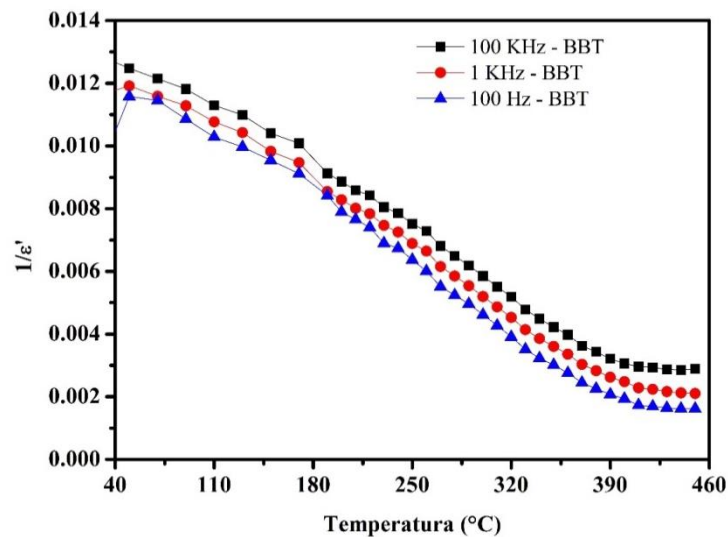
A lei de Curie–Weiss, que é descrita pela relação:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{T - T_c}{C} \right) \quad (29)$$

T= Temperatura; T_c= Temperatura de Curie; C= Constante de Curie; ε= Permissividade dielétrica.

Analisando a Equação (29), quando o termo 1/ε tende a zero à temperatura de Curie é a mesma temperatura onde ocorre este mínimo. Analisando a Figura 36, os mínimos apresentados nas curvas reforçam os resultados mostraram na Figura 35, ou seja, que a temperatura de Curie para BBT sintetizado neste artigo é de 439°C.

Figura 36. Lei de Curie-Weiss para o BBT.



Fonte: Próprio Autor.

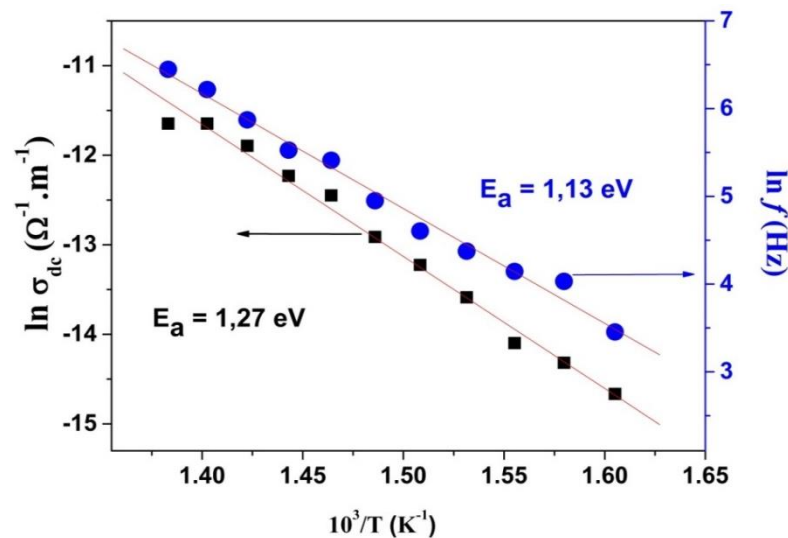
No BBT, a contribuição principal (de acordo com Bobic, *et al*) para a condutividade elétrica em altas temperaturas, são geralmente originados de vacâncias de oxigênio termicamente ativadas. A dependência da temperatura de condutividade ôhmica foi ajustada de acordo com a equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (30)$$

Onde σ_0 é o fator pré-exponencial; E_a é a energia de ativação dos portadores de carga (assumida energia necessária para criar e mover defeitos); k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Os dados de condutividade em dc , medidos em 1Hz, seguem a lei de Arrhenius muito bem na faixa de temperatura 350°C – 450°C. Os valores calculados da energia de ativação, E_a , foram obtidos pelo coeficiente angular do gráfico de Arrhenius e o valor encontrado foi 1,27 eV. O gráfico de Arrhenius da condutividade ôhmica das amostras é mostrado na Figura 37.

Figura 37. Energia de ativação para o BBT através da Equação de Arrhenius.



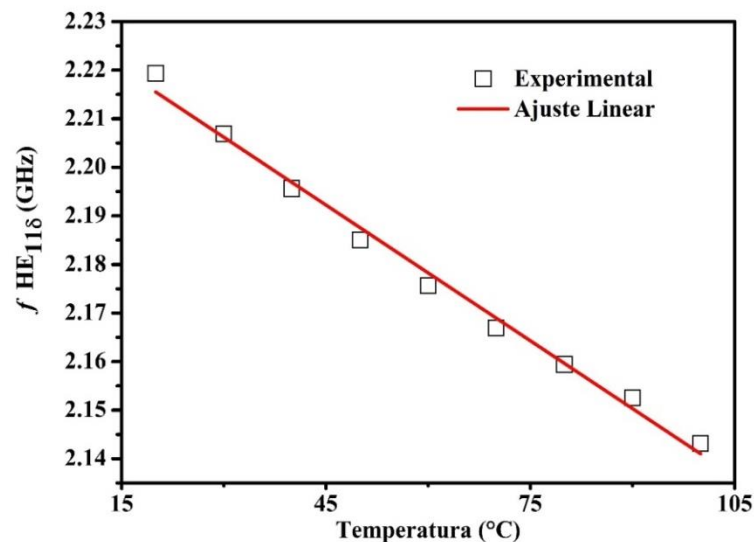
Fonte: Próprio Autor.

O valor da E_a para condutividade sugere uma possibilidade de que a condução iônica na faixa de alta temperatura é devido a vacâncias de oxigênio. Além disso, foi medida a energia de ativação para BBT na mesma faixa de temperatura através do deslocamento da frequência do módulo elétrico imaginário, onde o valor encontrado é 1,13 eV, como mostrado na Figura 37, estando de acordo com os valores obtidos para a condutividade.

5.2.4.2. MEDIDAS NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

As propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas foram analisadas pelo método Hakki-Coleman, onde um cilindro cerâmico foi fabricado com relação altura/raio aproximadamente de uma unidade (Tabela 8). A permissividade dielétrica e perda dielétrica foram calculadas pela análise do modo transversal elétrica TE_{011} e os resultados obtidos mostram que o BBT apresenta uma permissividade dielétrica ($\epsilon' = 52,40$) e uma perda dielétrica ($\text{tg } \delta = 8,35 \times 10^{-2}$).

Figura 38. Deslocamento do modo $HE_{11\delta}$ com a variação de temperatura.



Fonte: Próprio Autor.

A estabilidade térmica do BBT na faixa de micro-ondas foi realizada pelo método SFS [SILVA, 2012] devido à alta perda dielétrica apresentada pelo BBT, tornando-se impossível controlar a mudança do modo de TE_{011} com o aumento da temperatura. A configuração proposta por Silva tem como finalidade o monitoramento da mudança do modo de $HE_{11\delta}$ com o aumento da temperatura, usando a configuração de uma antena ressoadora dielétrica. Os resultados obtidos por esta metodologia mostraram que BBT apresenta um elevado valor negativo do coeficiente de temperatura da frequência ressonante ($-420,31 \text{ ppm } ^\circ \text{C}^{-1}$), Tabela 8 e Figura 38.

Os resultados das propriedades dielétricas apresentados na região de micro-ondas em conjunto com a densidade relativa ($\sigma_r = 0,56$) mostraram que a permissividade dielétrica pode atingir valores maiores, isto devido a sua baixa densidade relativa apresentada pelo BBT

(Tabela 8), ressaltando que a temperatura de sinterização utilizada no trabalho foi 950°C, contrariando os valores encontrados na literatura, onde a temperatura de sinterização é acima de 1000°C.

Tabela 8. Propriedade dielétricas na região de micro-ondas.

Propriedades dielétricas do BBT em Micro-ondas.			
ϵ	52,40	a (mm)	8,839
tg δ	0,0835	h (mm)	8,794
τ_f (ppm °C ⁻¹)	-420,31	a/h	1,01

Fonte: Próprio Autor.

5.3. FUNDENTES

Com os resultados apresentados para a fase pura, a adoção de um fundente para melhorar as propriedades elétricas e dielétricas do BBT se fez necessário, isto devido à baixa temperatura de sinterização utilizada neste trabalho que foi de 950°C, enquanto que temperaturas de sinterização utilizada em trabalhos existentes na literatura são maiores que 1000°C [BOBIC, 2010; KUMAR, 2011; FANG, 2012].

Assim para melhorar a densidade relativa do BBT a adição de um fundente foi realizada. Os fundentes escolhidos para ajudar no processo de sinterização foram: os óxidos de zinco (ZnO) e óxido de nióbio (Nb₂O₅), a escolha destes óxidos foi de forma aleatória não tendo nenhuma característica específica como fator determinante, como por exemplo, a temperatura de fusão destes óxidos, uma vez que a temperatura de fusão destes óxidos são maiores que a temperatura de sinterização do BBT.

O estudo do efeito da adição do ZnO e/ou do Nb₂O₅ sobre as características finais das cerâmicas feitas a partir do BBT, será abordado nestes tópicos como por exemplo, os estudos das densidades relativas das cerâmicas adicionadas, bem como as propriedades elétricas e dielétricas como a permissividade dielétrica, da perda dielétrica, da energia de ativação, coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) e o coeficiente de temperatura da

frequência de ressonância (τ_f), onde estes estudos elétricos e dielétricos foram feitos nas faixa de frequência referentes região de radiofrequência e para região de micro-ondas.

As composições de ZnO e de Nb₂O₅ utilizadas neste trabalho foram em % massa de 1, 2, 5 e 10%.

5.3.1. ESTUDO DA DENSIDADE

O estudo da densidade das cerâmicas obtidas da adição de ZnO e de Nb₂O₅ se deu através da Picnometria. Os cálculos das densidades teóricas foram baseados através das equações 31 e 32. Uma correção nas densidades teóricas se faz necessário devido os fundentes apresentarem temperaturas de fusão muito grandes (> 1300°C) o que indica que não há perdas por volatilização destes óxidos no processo de sinterização das cerâmicas, onde a temperatura utilizada foi de 950°C, em outras palavras, o produto final da cerâmica adicionada de ZnO e Nb₂O₅ tem a presença do BBT e do óxido adicionado.

$$\rho_{compósito} = \frac{100}{\frac{\%_{BBT}}{\rho_{BBT}} + \frac{\%_{ZnO}}{\rho_{ZnO}}} \quad (31)$$

$$\rho_{compósito} = \frac{100}{\frac{\%_{BBT}}{\rho_{BBT}} + \frac{\%_{Nb_2O_5}}{\rho_{Nb_2O_5}}} \quad (32)$$

As medidas de Picnometria para as amostras cerâmicas de BBT adicionadas com óxido de zinco são mostradas na Tabela 8, onde pode se observar que as densidades absolutas medidas aumenta com o aumento da concentração de ZnO, este comportamento é o oposto do previsto pela Equação (31), onde o aumento de óxido de zinco na cerâmica iria fazer com que a densidade absoluta da cerâmica fosse diminuindo, uma vez que a densidade do ZnO ($\rho = 5,61 \text{ gcm}^{-3}$) é menor do que a do BBT ($\rho = 7,5 \text{ gcm}^{-3}$), isto se tratando dos monocristais de ZnO e do BBT. O mesmo comportamento é observado na adição de Nb₂O₅ ($\rho = 4,60 \text{ g.cm}^{-3}$) como pode ser visto na Tabela 9. Esta anomalia observada no crescimento das densidades do

BBT adicionado de ZnO e de Nb₂O₅ está associado a ação sinterizante destes fundentes sobre o BBT, que tem como finalidade aumentar a densidade do BBT.

Tabela 9. Densidades teóricas, absolutas e relativas para as cerâmicas de BBT adicionado com ZnO.

% ZnO	ρ_{teorico} g.cm ⁻³	ρ_{absoluta} g.cm ⁻³	ρ_{relativa}
0	7,50	4,17	0,56
1	7,47	4,54	0,61
2	7,45	4,96	0,67
5	7,38	5,46	0,74
10	7,26	5,59	0,77

Fonte: Próprio Autor.

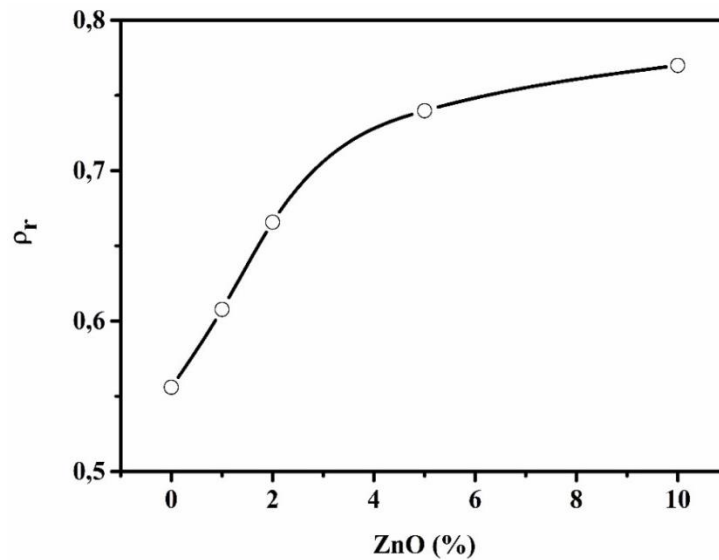
Tabela 10. Densidades teóricas, absolutas e relativas para as cerâmicas de BBT adicionada com Nb₂O₅.

% Nb ₂ O ₅	ρ_{teorico} g.cm ⁻³	ρ_{absoluta} g.cm ⁻³	ρ_{relativa}
0	7,50	4,17	0,56
1	7,45	4,07	0,55
2	7,40	4,29	0,58
5	7,26	4,38	0,60
10	7,03	4,29	0,61

Fonte: Próprio Autor.

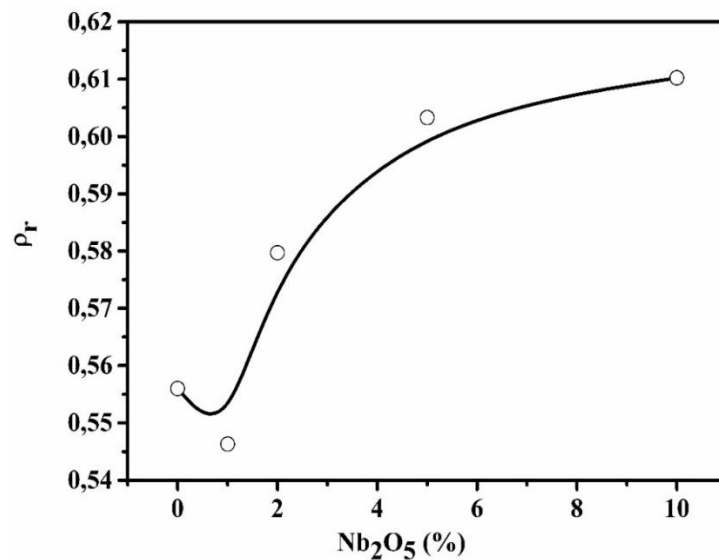
Entretanto ao observarmos a densidade relativa das cerâmicas adicionadas com o ZnO e com o Nb₂O₅, como pode ser visto nas Tabela 9 e 10 e nas Figuras 39 e 40 pode-se notar que com o aumento da adição do ZnO e do Nb₂O₅ as densidades relativas crescem também, evidenciando o efeito sinterizante deste fundentes sobre o BBT, uma vez que a temperatura de sinterização permaneceu abaixo daquelas comumente utilizadas em diversos trabalhos na literatura [BOBIC, 2010; KUMAR, 2011; FANG, 2012].

Figura 39. Densidade relativa do BBT-ZnO com o aumento da % massa de ZnO.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 40. Densidade relativa do BBT-Nb₂O₅ com o aumento da % massa de Nb₂O₅.



Fonte: Próprio Autor.

Ao comparar os dois fundentes utilizados para melhorar a densidade relativa do BBT, constatou-se que a adição de óxido de zinco apresentou os melhores resultados de densificação do BBT, atingindo os maiores valores de densidade relativa, mesmo na menor concentração de ZnO a densidade relativa apresentou valores maiores do que o maior valor de densidade relativa apresentado com a adição de Nb₂O₅.

5.3.2. ESTUDO DA MORFOLOGIA

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) irá fornecer informações qualitativas a respeito da morfologia superficial das cerâmicas fabricadas. O estudo da morfologia superficial destas cerâmicas irá mostrar ou revelar o quanto a cerâmica está mais ou menos densa do que a cerâmica de BBT pura.

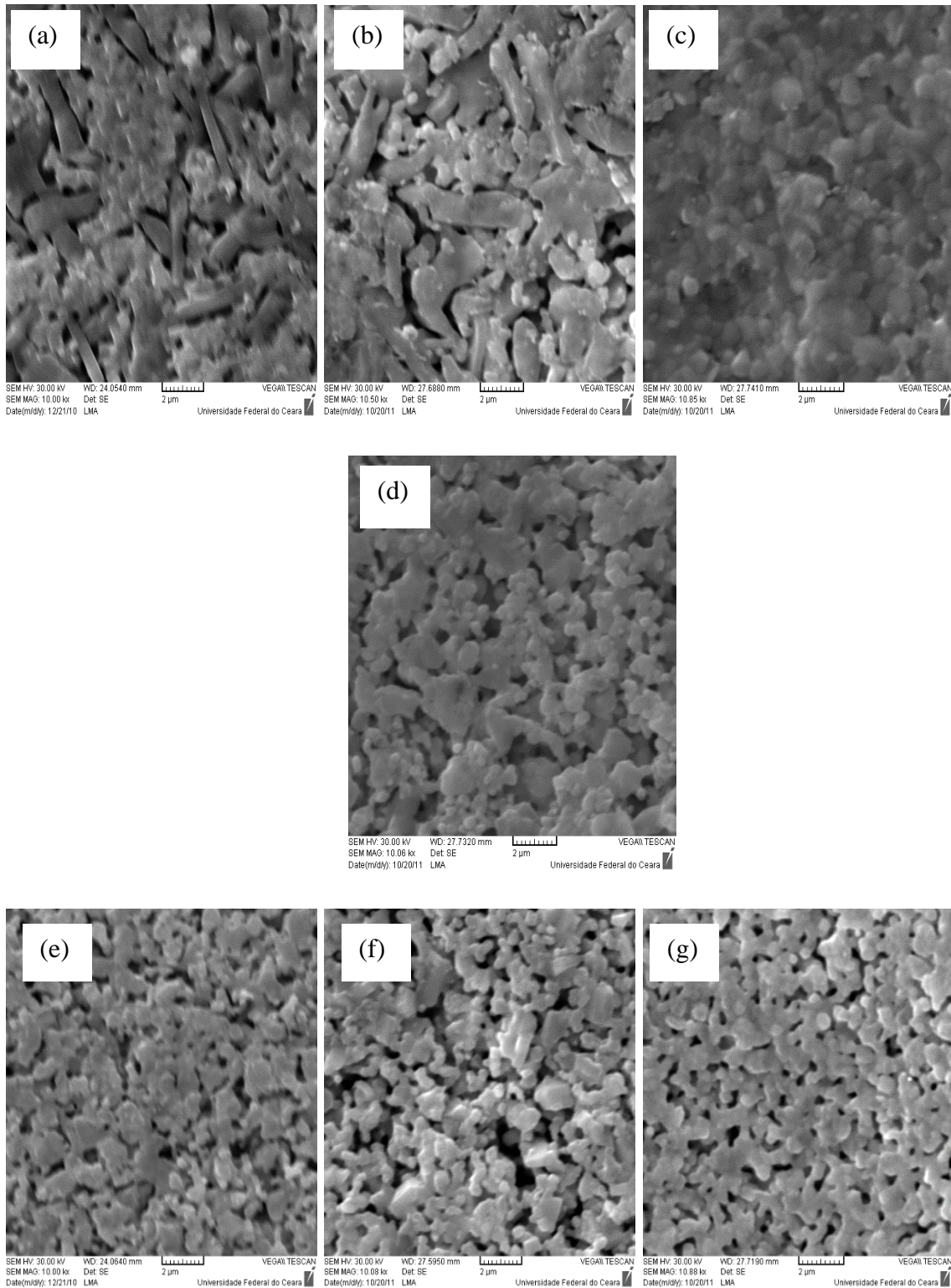
A densidade de poros ou “buracos” presente na superfície das cerâmicas e o tamanho dos grãos presentes será uma ferramenta para fazer esta análise qualitativa.

Para a adição de ZnO na cerâmica de BBT, as micrografias obtidas são mostradas nas Figura 41a, Figura 41b e Figura 41c. O comportamento observado para a adição de ZnO é de um aumento do tamanho de grão e da diminuição da quantidade de poros ou buracos presentes na superfície das cerâmicas adicionadas de ZnO. A análise da morfologia superficial do BBT adicionada de ZnO corrobora com os resultados obtidos da Picnometria, ou seja, em relação ao BBT puro a adição de óxido de zinco aumentou a densidade relativa das cerâmicas onde a variação foi de aproximadamente de 21%.

Ao se analisar as micrografias presentes na Figura 41 pode-se observar que com o aumento da concentração de Nb₂O₅ (Figura 41e, Figura 41f e Figura 41g) a quantidade de poros não diminui e o tamanho do grão aumenta, respectivamente em relação ao BBT puro (Figura 41d), este efeito observado é reforçado através da Figura 41, onde a densidade relativa das cerâmicas adicionadas aumentou muito pouco em relação a cerâmica de BBT puro, em termos percentuais o aumento foi de aproximadamente de 5% apenas, o que realmente não seria notado uma variação apreciável da diminuição de poros ou buracos e do aumento dos grãos das cerâmicas de BBT adicionadas com Nb₂O₅.

Observa-se que através das análises da morfologia superficial das cerâmicas adicionadas de ZnO e de Nb₂O₅ que apesar da adição destes fundentes, o ZnO apresentou os melhores resultados de densificação, sendo assim este fundente mais indicado para melhorar o processo de sinterização do BBT.

Figura 41. Micrografias das cerâmicas sinterizadas de BBT dopadas com: (a) 1% ZnO, (b) 5% ZnO, (c) 10% ZnO, (d) BBT, (e) 1% Nb₂O₅, (f) 5% Nb₂O₅ e (g) 10% Nb₂O₅.



Fonte: Próprio Autor.

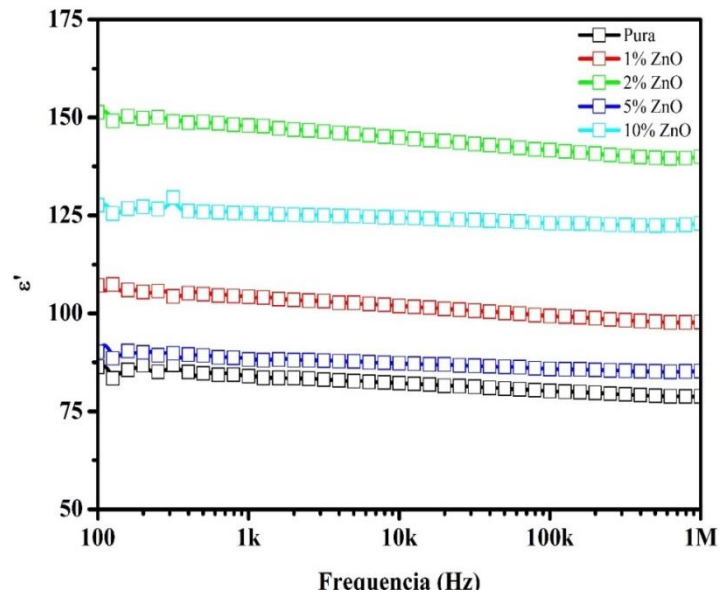
5.3.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS

Como visto em tópicos anteriores com a adição de um fundente como o ZnO ou Nb₂O₅ houve uma melhora da densidade relativa de todas as amostras cerâmicas de BBT. Assim é esperado que as propriedades dielétricas das cerâmicas de BBT também melhorem. Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos para as medidas elétricas e dielétricas das cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e Nb₂O₅.

Foram analisadas as cerâmicas de BBT na forma de pastilhas para análise dielétrica na região de radiofrequência. Com adição de ZnO, os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 42, 43 e 44 onde são mostrados a variação da permissividade dielétrica, da perda dielétrica e da condutividade com o aumento da concentração de ZnO, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 42, a adição de ZnO promoveu um aumento da permissividade dielétrica do BBT em relação a fase pura até a concentração de 2% de ZnO, acima desta concentração a permissividade dielétrica teve uma diminuição, mas tendo valores acima do BBT puro, diferentemente do esperado, onde se esperava um aumento da permissividade com o aumento da concentração de ZnO. Devido ao aumento da densidade relativa das cerâmicas de BBT, foi observado um máximo de ϵ' , a explicação para tal comportamento pode estar associado a ϵ' do ZnO presente na cerâmica de BBT, ou seja, no caso da adição do ZnO pode-se prever dois processo que compete para o valor final do ϵ' do BBT, onde um melhora a permissividade dielétrica do BBT (efeito sinterizante do ZnO) e o outro que diminui o ϵ' devido à baixa permissividade do ZnO.

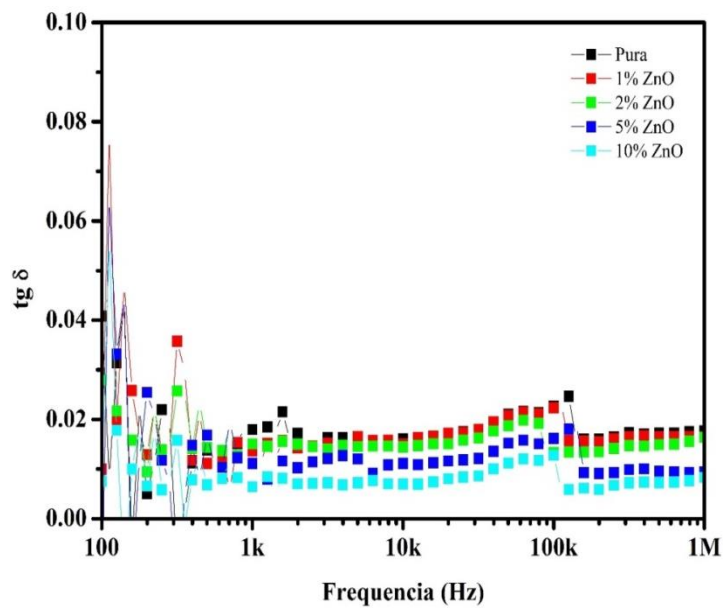
Para a perda dielétrica, Figura 43, foi observado uma diminuição dos valores de perda atingindo os menores valores para a adição de 10% de ZnO. A condutividade apresentada pelas cerâmicas de BBT adicionada de ZnO apresentaram um aumento com o acréscimo do fundente. Assim como na permissividade dielétrica, foi observado um máximo para condutividade (Figura 44) na concentração de 2% de ZnO, também foi constatado um aumento da condutividade do BBT com o aumento da frequência, que é perfeitamente explicado através da análise da reatância capacitiva de um circuito RC em corrente alternada, uma vez que $X_c = (\omega C)^{-1}$, quanto maior a frequência do campo elétrico aplicado menor será o valor de X_c diminuindo a impedância e aumentando a condutividade AC das cerâmicas.

Figura 42. Efeito da adição de ZnO na permissividade dielétrica do BBT.



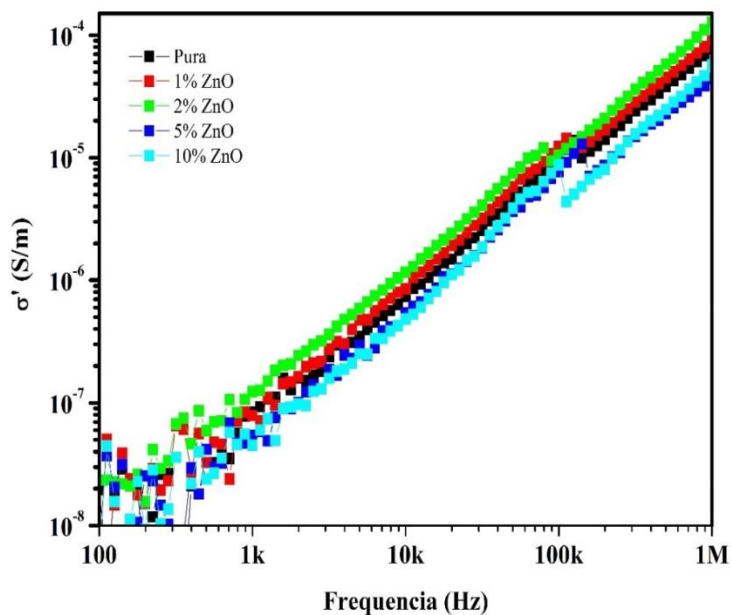
Fonte: Próprio Autor.

Figura 43. Efeito adição de ZnO na perda dielétrica do BBT.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 44. Efeito da adição de ZnO na condutividade AC das cerâmicas de BBT.



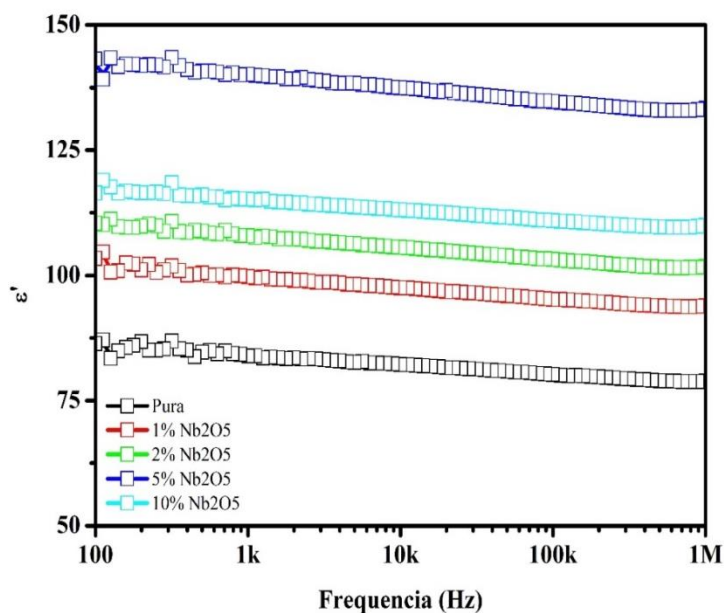
Fonte: Próprio Autor.

O efeito do aumento da concentração de óxido de nióbio na cerâmica de BBT sobre as propriedades dielétricas foram mais perceptíveis que as cerâmicas adicionadas de ZnO. Na Figura 45, pode-se observar que com o aumento da adição de Nb_2O_5 na cerâmica de BBT, a permissividade dielétrica aumenta com o a adição do fundente, ao contrário do que foi observado no estudo da densidade, onde se observou um aumento de 5% nos valores da densidade relativa, embora no estudo dielétrico desta mesma cerâmica foi observado um aumento de 64,71% na permissividade dielétrica da cerâmica de BBT.

A perda dielétrica para a cerâmica de BBT adicionada de Nb_2O_5 mostrou que com o acréscimo do fundente houve uma diminuição dos valores da perda dielétrica, Figura 46, mas ficando na ordem de 10^{-2} , comportamento semelhante ao observado nas cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO.

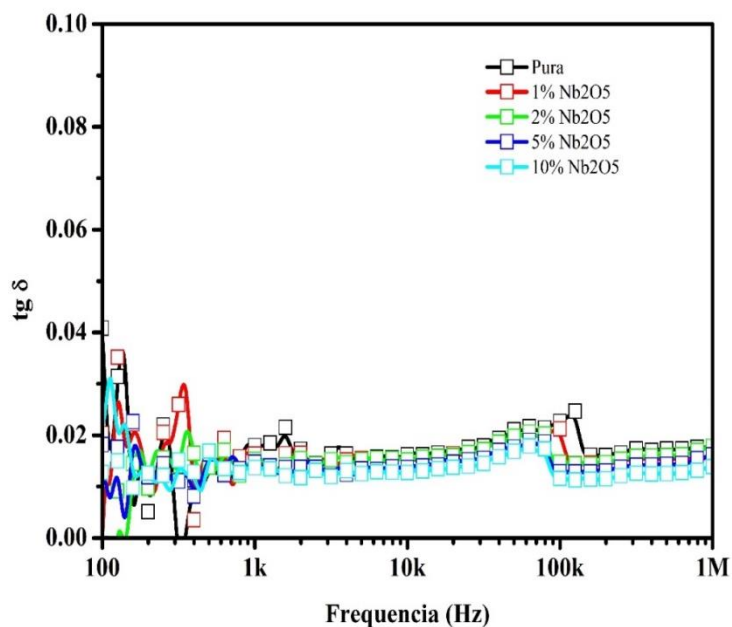
A condutividade observada na cerâmica de BBT adicionada de Nb_2O_5 mostrou um aumento do valor da condutividade (Figura 47) com um aumento da concentração de óxido de nióbio, tendo porem um máximo de condutividade para a concentração de 1%.

Figura 45. Efeito da adição de Nb_2O_5 na permissividade dielétrica do BBT.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 46. Efeito da adição de Nb_2O_5 na perda dielétrica do BBT.

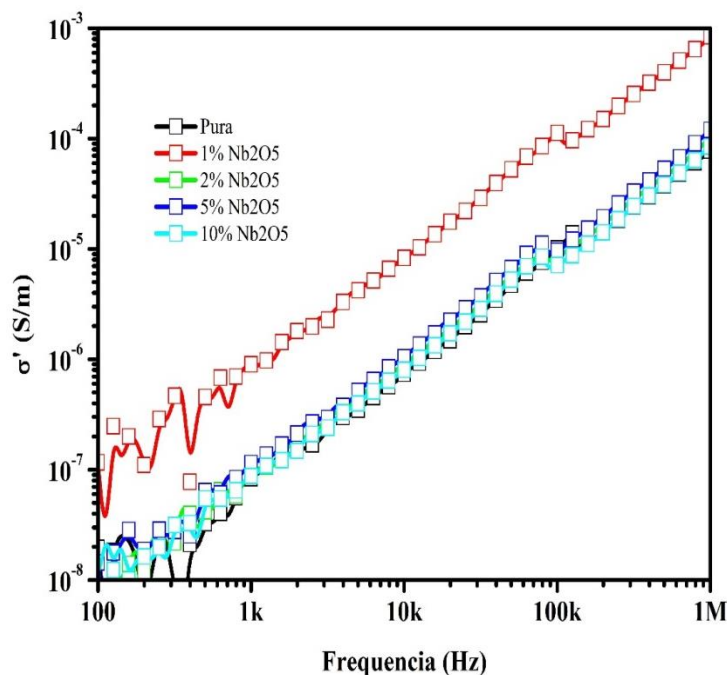


Fonte: Próprio Autor

Ao comparar as propriedades dielétricas das cerâmicas de BBT adicionada de ZnO e de Nb_2O_5 pode-se constatar que a permissividade dielétrica obteve valores mais alto para as adições de óxido de nióbio. As perdas obtiveram o mesmo comportamento, contudo apresentando valores menores para as cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO , onde obteve-se

valores na ordem de 10^{-3} . Para a comparação da condutividade, ambos fundentes mostraram a mesma ordem de grandeza e um comportamento semelhante.

Figura 47. Efeito da adição de Nb_2O_5 na condutividade do BBT.



Fonte: Próprio Autor.

As medidas elétricas e dielétricas na região de radiofrequência foram conduzidas em diversas temperaturas, abrangendo uma faixa de temperatura de 30°C a 450°C para se obter parâmetros como a energia de ativação das cerâmicas, temperatura de Curie e o coeficiente de temperatura da capacitância (TCC). Para o início das discussões destas medidas feitas há diversas temperaturas, vale ressaltar que estes três parâmetros são importantes para elaboração de um projeto de engenharia, uma vez que o engenheiro deve ter a total confiança que todos os parâmetros elétricos e dielétricos estejam dentro dos padrões estabelecidos para o projeto seja qual for a temperatura utilizada.

A energia de ativação dos portadores de carga de uma cerâmica ou do óxido de estudo, se dá através de duas metodologias em que se aplica a equação de Arrhenius. A primeira metodologia a ser empregada é o monitoramento da frequência de ressonância do módulo elétrico imaginário, da permissividade dielétrica imaginária ou da impedância imaginária, onde se emprega a seguinte equação:

$$f_{\max} = f_0 \exp\left[\frac{E_a}{KT}\right] \quad (33)$$

A segunda metodologia consiste em monitorar a evolução da condutividade DC na frequência de 1 Hz com o aumento da temperatura, seguindo a Equação 34. Entretanto, todas as medidas realizadas foram em corrente alternada e os gráficos de condutividade vs frequência, Figuras 44 e 47, não apresentam um platô de condutividade constante tanto nas cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e de Nb₂O₅, onde poderiam ser extraídas as condutividades D.C..

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right] \quad (34)$$

Tabela 11. Energia de ativação para as cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e Nb₂O₅ calculadas pelo módulo elétrico.

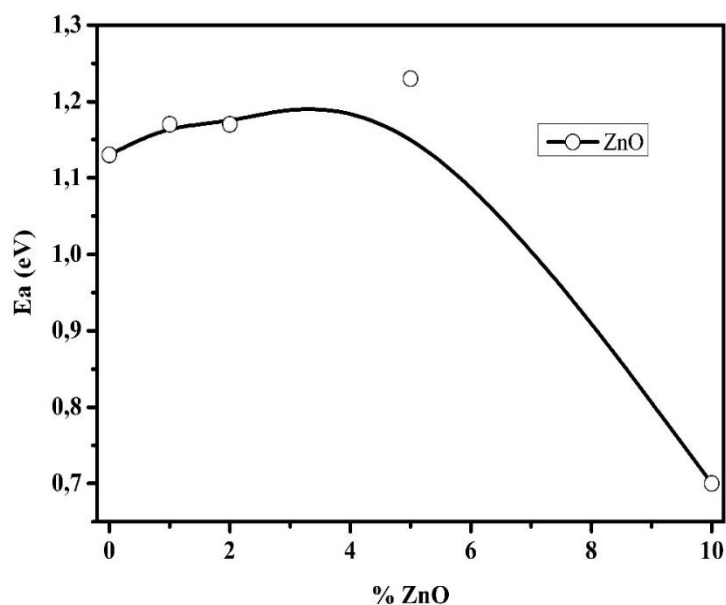
%	Ea (eV)	
	ZnO	Nb ₂ O ₅
0	1,13	1,13
1	1,17	1,11
2	1,17	1,30
5	1,23	1,00
10	0,70	0,41

Fonte: Próprio Autor.

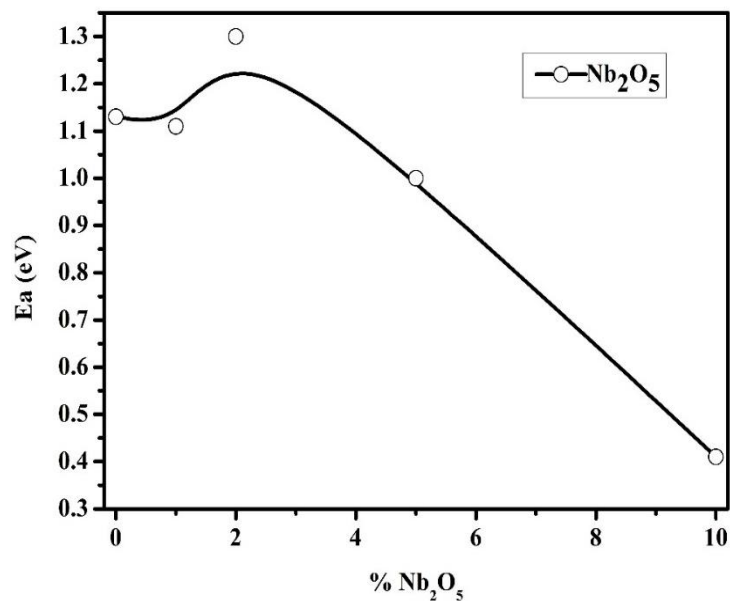
A energia de ativação para a cerâmica de BBT adicionada de ZnO são mostradas na Tabela 11 e na Figura 48, onde é observado que com o aumento da concentração de ZnO a energia de ativação da cerâmica de BBT cresce suavemente até 5% do fundente e cai para o menor valor de energia de ativação na concentração de 10% de ZnO ($E_a = 0,70$ eV). O efeito

da adição do óxido de zinco até 5% mostra que a energia requerida pelos portadores de cargas para promover a condução é aumentada, diminuindo na concentração de 10%. Este comportamento pode ser explicado devido o ZnO ser um semicondutor, em outras palavras, a condução do ZnO é maior do que a do BBT, o que é reforçado nos gráficos da Figura 44. O efeito do aumento da E_a na faixa de 1 a 5% de ZnO na cerâmica de BBT pode estar associado ao aumento da densidade relativa do BBT (Tabela 9 e Figura 39) onde é observado duas regiões distintas, uma com aumento rápido da densidade relativa (faixa de 0-5%) e outra com aumento menos acentuado na faixa de 5-10%, onde nesta faixa o efeito sinterizante já não é tão acentuado quanto na região anterior e algumas propriedades físicas do ZnO, como a densidade, começa ser evidenciado.

Figura 48. Efeito da adição de ZnO na energia de ativação do BBT.

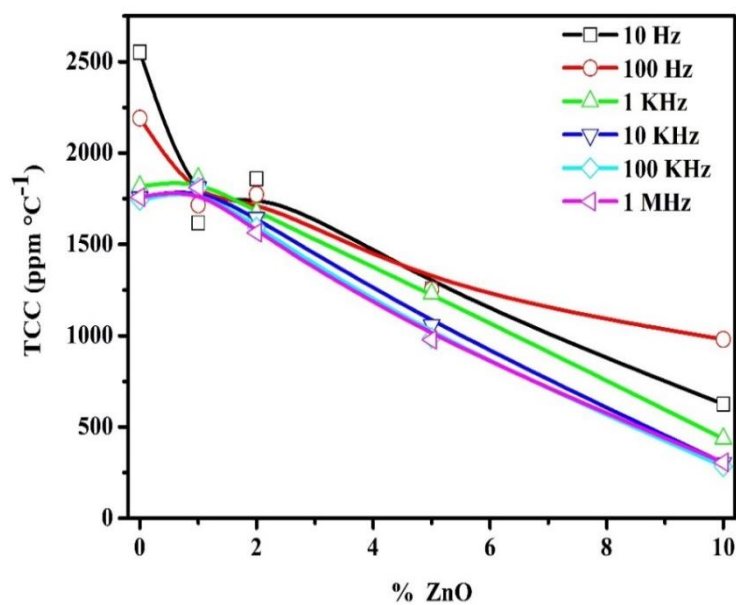


Fonte: Próprio Autor.

Figura 49. Efeito da adição de Nb_2O_5 na energia de ativação do BBT.

Fonte: Próprio Autor.

Figura 50. Efeito da adição de ZnO sobre TCC das cerâmicas de BBT em várias frequências.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 12. Valores de TCC para as cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO em diversas frequências.

TCC (ppm.°C ⁻¹)					
Frequência	BBT-00	BBT-1Zn	BBT – 2Zn	BBT – 5Zn	BBT – 10Zn
1 Hz	38632,0	828,0	7549,8	162114,0	27815,7
10 Hz	2551,6	1617,0	1859,0	1256,7	624,4
100 Hz	2191,7	1715,3	1772,3	1253,0	979,5
1 kHz	1816,3	1860,9	1672,7	1230,0	435,5
10 kHz	1757,0	1812,7	1645,4	1058,1	302,8
100 kHz	1742,4	1809,5	1592,6	987,1	283,8
1 MHz	1757,9	1811,7	1563,5	977,5	305,7

Fonte: Próprio Autor.

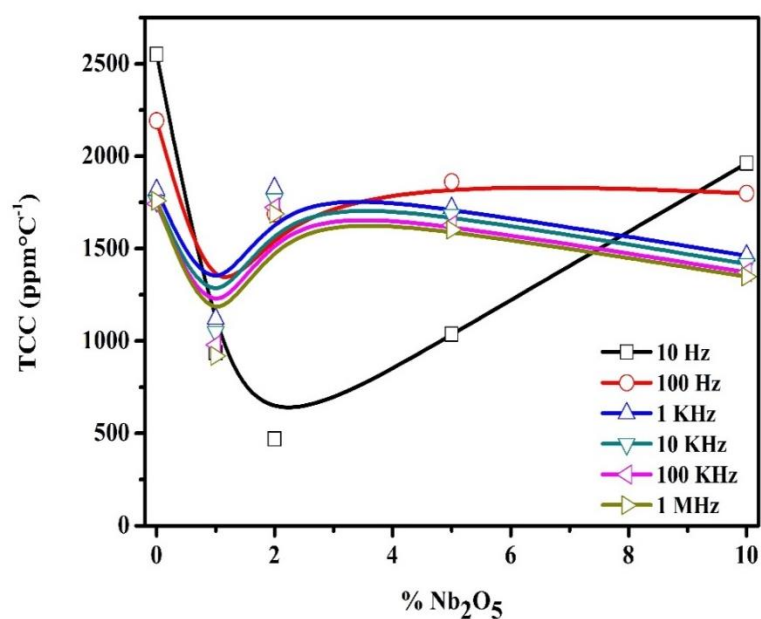
O efeito da adição dos dois fundentes sobre a energia de ativação mostra que o óxido de zinco aumenta a energia necessária para a condução dos portadores de carga numa faixa mais ampla de concentração do que o óxido de nióbio e o efeito do ZnO sobre a E_a é mais regular do que o Nb_2O_5 .

O coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) é um fator importante para aplicação em eletrônica, uma vez que qualquer dispositivo que possua componentes capacitivos em sua estrutura é importante saber o valor da capacitância deste dispositivo, bem como a variação da mesma com o aumento da temperatura. Os TCCs medidos para a cerâmica de BBT adicionada de ZnO são mostrado na Tabela 12 e na Figura 50. Os comportamentos observados são os seguintes:

- Diminuição do valor do TCC, no geral, com o aumento da frequência;
- Diminuição do valor do TCC com o aumento da concentração de ZnO.

Estes comportamentos observados são explicados devido à tendência natural de a permissividade dielétrica diminuir com o aumento da frequência, isto é devido à desativação dos dipolos elétricos como consequência ao curto período de tempo que estes dipolos elétricos têm para se orientarem ao campo aplicado, assim quanto menos dipolos orientados menor será a variação da capacitância com aumento da temperatura.

Figura 51. Efeito da adição de Nb_2O_5 no TCC das cerâmicas de BBT.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 13. Valores de TCC para as cerâmicas de BBT adicionadas de Nb₂O₅ em diversas frequências.

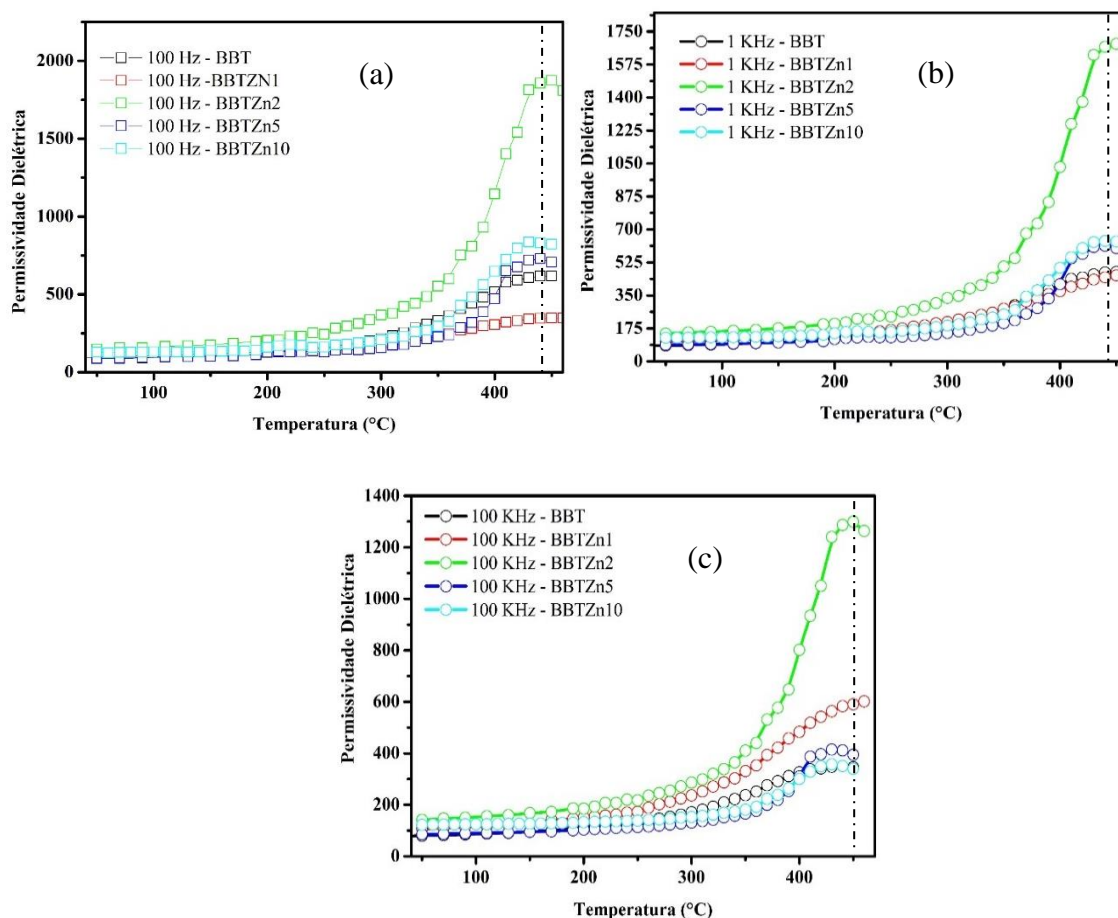
TCC (ppm°C ⁻¹)					
Frequência	BBT-00	BBT-1Nb	BBT – 2Nb	BBT – 5Nb	BBT – 10Nb
1 Hz	38632	4872,56	518,43	22493,65	4966,85
10 Hz	2552	938,00	469,40	1036,49	1962,13
100 Hz	2192	1079,32	1687,63	1861,00	1799,14
1 kHz	1816	1119,62	1827,72	1718,18	1461,41
10 kHz	1757	1048,71	1767,57	1681,14	1417,12
100 kHz	1742	978,73	1723,03	1626,76	1372,04
1 MHz	1758	919,35	1687,66	1602,57	1347,73

Fonte: Próprio Autor.

O segundo comportamento observado pode estar associado ao fato do ZnO apresentar um TCC negativo, onde tal afirmação pode se comprovada com o decréscimo do TCC com o aumento da concentração do ZnO na cerâmica de BBT. A dispersão dos valores apresentado na frequência de 1 Hz está associado ao fundo de escala do equipamento.

Para as adições de Nb₂O₅ na cerâmica de BBT, foi observado o mesmo comportamento visto para adições de ZnO, entretanto a adição de Nb₂O₅ apresentou valores de TCC superiores ao que foram obtidos da cerâmica de BBT adicionada de ZnO, o que mostra que o TCC de óxido de nióbio tem um valor menor do que o do ZnO em módulo.

Figura 52. Efeito da adição de ZnO na temperatura de Curie do BBT.

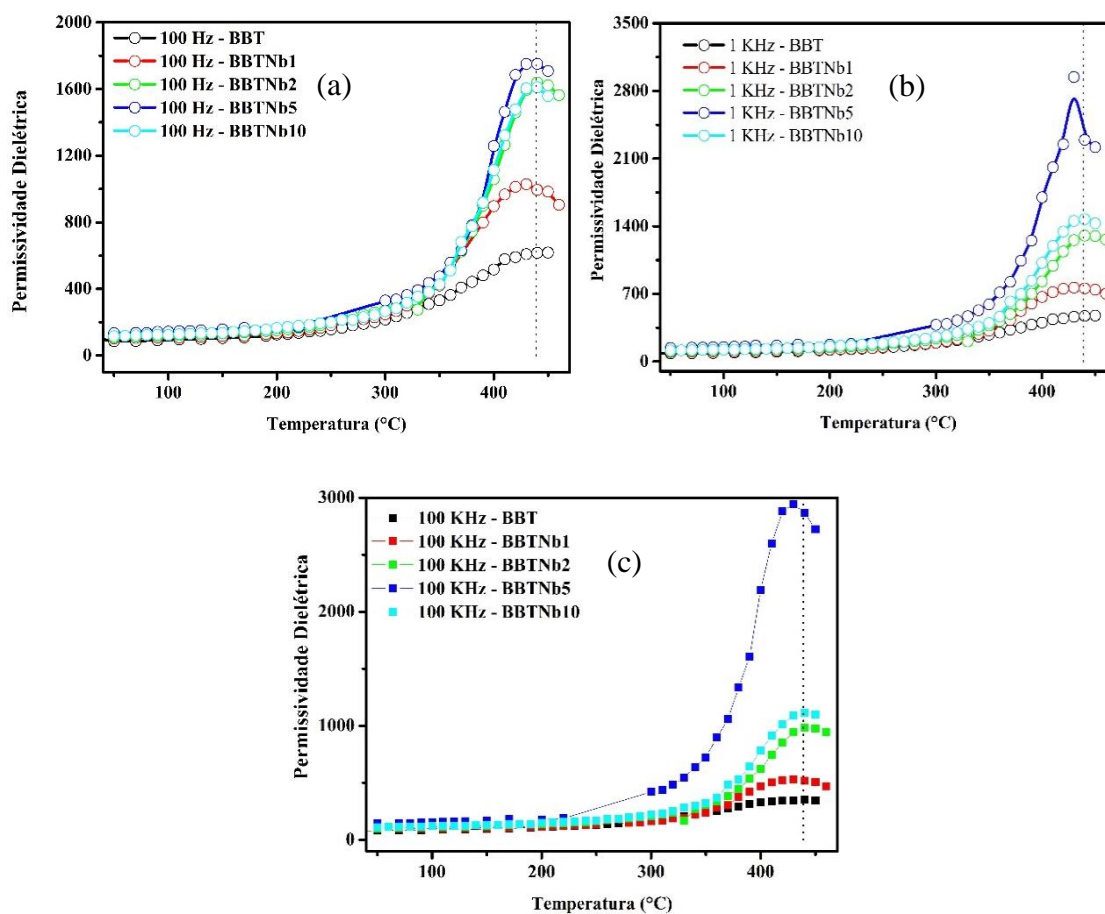


Fonte: Próprio Autor.

Como visto no tópico 5.2.4.1 à temperatura de Curie do BBT apresentou um valor de 439°C, assim para as cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e Nb₂O₅, o efeito destes fundentes sobre a temperatura de Curie do BBT foram analisado.

Ao analisar os gráficos da Figura 52a, 52b e 52c para as frequências de 100 Hz, 1 KHz e 100 KHz respectivamente, pode-se observar que a adição de ZnO não alterou significativamente a temperatura de Curie em todas as concentrações estudadas, a única alteração observável é a intensidade do máximo de ϵ' , onde o BBT com 2% de ZnO apresentou valores superiores as demais adições, mostrando uma relação com as medidas da permissividade dielétrica a temperatura ambiente, Figura 42, onde é observado o maior valor de ϵ' para o BBT com 2% de ZnO.

Figura 53. Efeito da adição de Nb_2O_5 na temperatura de Curie do BBT.

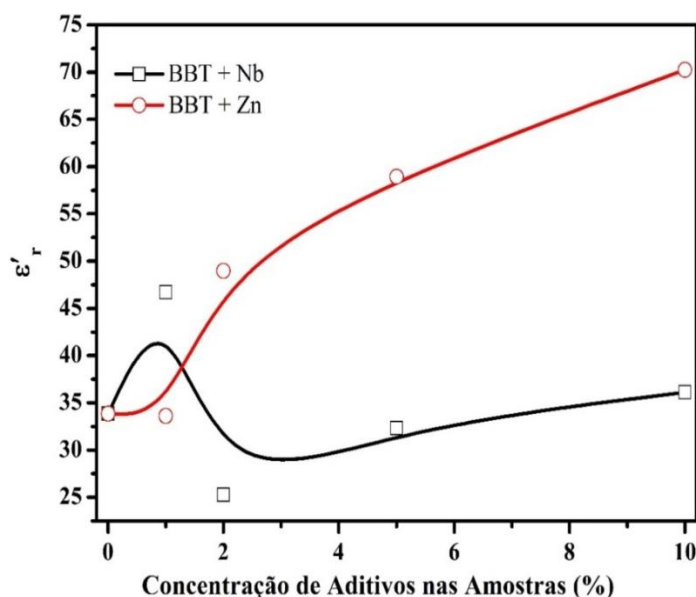


Fonte: Próprio Autor.

O efeito da adição de Nb_2O_5 mostrou comportamento semelhante ao ZnO , ou seja, não houve variações significativas da temperatura de Curie com a concentração de Nb_2O_5 , também observou-se que intensidade dos máximos obtidos seguiu o mesmo comportamento mostrado na Figura 45 para a permissividade dielétrica do BBT adicionada de Nb_2O_5 .

As propriedades dielétricas do BBT e de suas adições também foram analisadas na faixa de micro-ondas. A metodologia utilizada para a medida das propriedades dielétricas foi à metodologia de Hakki-Coleman, onde o modo TE_{011} foi utilizado para o cálculo da permissividade dielétrica e da perda dielétricas do BBT e suas adições.

Figura 54. Permissividade dielétrica das cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e Nb₂O₅ obtidas na região de micro-ondas.



Fonte: Próprio Autor.

As características dielétricas do BBT adicionado de ZnO são mostrados na Figura 54 e na Tabela 14, onde é observado que com o aumento da concentração do ZnO a permissividade dielétrica também aumenta, ao contrário do que foi observado na faixa de radiofrequência, assim a tendência de crescimento da permissividade dielétrica segue o comportamento visto nas medidas de densidade relativa, ou seja, um comportamento crescente com o aumento da concentração do ZnO na cerâmica, em relação a perda dielétrica foi observado um máximo para concentração de 1%, com valor superior ao BBT puro, nas demais concentrações o efeito do ZnO foi de uma diminuição da perda dielétrica com valores menores ao BBT puro. Entretanto, as perdas dielétricas medidas apresentaram valores na ordem de 10^{-2} .

Apesar dos valores de h/a , razão entre a altura e o raio do ressonador dielétrico, estarem distante do valor unitário para alguns valores de concentração de ZnO, a identificação do modo TE_{011} e por consequência a obtenção dos parâmetros dielétricos das cerâmicas foi possível. O método de Hakki-Coleman requer uma condição de relação de raio e altura onde o valor desta relação “se aproxima” de um. Esta condição deve ser obrigatoriamente seguida para amostras de perdas dielétricas muito baixas ($\text{tg } \delta \ll 1 \times 10^{-3}$). A justificativa para esta relação $h/a = 1$ reside no fato de que nesta relação o modo TE_{011} terá o seu melhor fator de

qualidade, possibilitando a medida de perdas dielétricas muito baixa e no caso de cerâmicas da família dos Aurivillius as perdas dielétricas características são na ordem de 10^{-2} , assim a perda da relação do raio ser igual a altura pode ser ignorada e comprovada com os resultados obtidos pelas cerâmicas adicionadas de Nb_2O_5 .

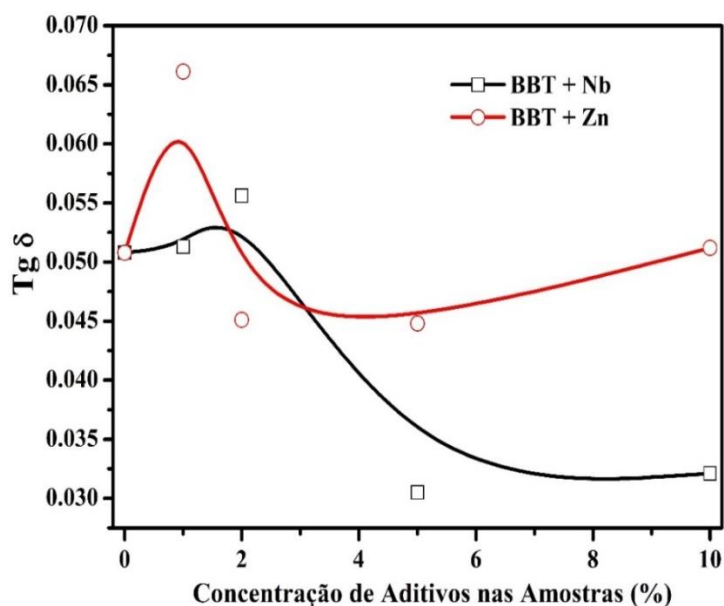
Tabela 14. Valores da ϵ' , $\text{tg } \delta$ e a relação h/a das cerâmicas adicionadas de ZnO e Nb_2O_5 .

%	ZnO			Nb_2O_5		
	ϵ'	$\text{tg } \delta$	h/a	ϵ'	$\text{tg } \delta$	h/a
0	33,85	$5,08 \times 10^{-2}$	0,96	33,85	$5,08 \times 10^{-2}$	0,96
1	33,61	$6,61 \times 10^{-2}$	0,90	46,72	$5,13 \times 10^{-2}$	1,00
2	48,96	$4,51 \times 10^{-2}$	0,78	25,27	$5,56 \times 10^{-2}$	1,00
5	58,93	$4,48 \times 10^{-2}$	0,77	32,30	$3,05 \times 10^{-2}$	0,97
10	70,24	$5,12 \times 10^{-2}$	0,72	36,13	$3,12 \times 10^{-2}$	1,00

Fonte: Próprio Autor.

A análise dielétrica do BBT adicionada de Nb_2O_5 pode ser visto nas Figuras 54, 55 e na Tabela 14, como nas observações da adição de ZnO o comportamento da permissividade dielétrica seguiu o comportamento observado no estudo da densidade relativa, onde as mesmas variam muito pouco com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , ou seja, os valores de permissividade dielétrica não teve alterações significativas em relação a pura e apresentando valores inferiores aos obtidos com a adição de ZnO. Para as perdas dielétricas, em geral apresentaram valores próximos ao do BBT, com perdas na ordem de 10^{-2} , mas com valores menores obtidos pelo BBT puro e do BBT adicionado de ZnO. Todas as relações de raio e altura mostraram muito próximo de um e confirmando os resultados de que a relação de raio e altura da adição de ZnO não influenciou na medida das propriedades dielétricas do BBT adicionado de óxido de zinco.

Figura 55. Perda dielétrica das cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e Nb₂O₅ obtidas na região de micro-ondas.



Fonte: Próprio Autor.

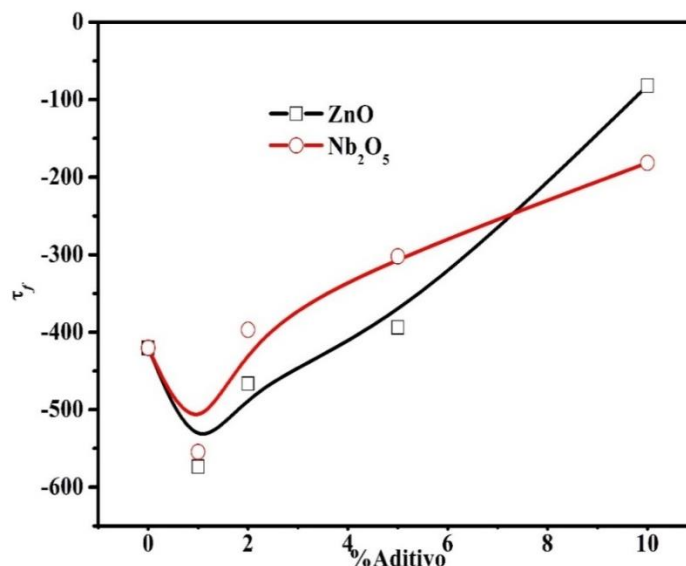
Com as propriedades dielétricas definidas para região de micro-ondas passou-se para estudo destas propriedades com a variação de temperatura, aonde irá se medir o coeficiente de temperatura da frequência ressonante ou simplesmente τ_f . A medida do τ_f é um importante parâmetro para engenharia na atualidade, visto que muitos dispositivos que a sociedade utiliza estão situados na faixa de micro-ondas, e estudar como o material que compõe estes dispositivos se comporta a uma mudança de temperatura é um fator necessário para a concepção de um projeto de engenharia eletrônica e elétrica.

Tradicionalmente a metodologia empregada para o estudo do τ_f seria o monitoramento do modo TE₀₁₁ com o aumento da temperatura e usando o arranjo experimental do método de Hakki-Coleman. Entretanto como a visualização do modo fica comprometida devido ao alargamento do modo por causa da alta perda dielétrica do BBT, foi utilizada a metodologia empregada por Silva *et al* [SILVA, 2012], onde é feito o monitoramento do modo HE_{11δ} com o aumento de temperatura usando o arranjo experimental de uma antena ressoadora dielétrica (ARD ou DRA, em inglês).

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 56 e na Tabela 15, os resultados obtidos demonstram o efeito dos fundentes sobre o valor de τ_f do BBT. Ambos fundentes mostram que o τ_f tende ao valor zero com o aumento da concentração dos dois fundentes. Ao

analisar a região de linearidade dos gráficos da Figura 56, constatou-se que as concentrações para um valor de $\tau_f=0$ seriam de 12% para ZnO e 15,69 % para Nb₂O₅.

Figura 56. Efeito da adição de ZnO e do Nb₂O₅ no τ_f das cerâmica de BBT.



Fonte: Próprio Autor.

Este comportamento já era previsto devido o estudo do TCC para a região de radiofrequência onde τ_f pode ser calculado pela equação abaixo:

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (35)$$

Onde, α_L é o coeficiente expansão linear do material e não desvia significativamente do valor de $8 \cdot 10^{-6}$ até $8 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ numa ampla faixa de temperatura para materiais cerâmicos dielétricos e τ_ϵ é o coeficiente de temperatura da permissividade que é um valor próximo ao TCC sendo este valor em geral muito maior do que α_L . Assim como TCC apresentou valores positivos e tendendo ao zero, era esperado o mesmo comportamento na região de micro-ondas. O ideal seria que tanto o TCC quanto o τ_f fosse o mais próximo possível do valor zero, pois o comportamento de um dispositivo eletrônico sofreria pouca influência da temperatura do

ambiente em que está submetido. A porosidade do material exerce dependência destes valores. Portanto, sua diminuição tende a aumentar a estabilidade térmica dos dispositivos.

Tabela 15. Valores de τ_f para as cerâmicas de BBT adicionadas de ZnO e de Nb₂O₅.

%	τ_f (ppm.°C ⁻¹)	
	ZnO	Nb ₂ O ₅
0	-420,31	-420,31
1	-573,41	-554,38
2	-466,30	-396,95
5	-393,92	-302,18
10	-81,91	-181,43

Fonte: Próprio Autor.

5.4. ESTUDO DE ANTENA

A aplicação e o estudo das cerâmicas obtidas nesta tese são foco deste tópico, onde se procurou testar os ressoadores dielétricos fabricados para os estudos dielétricos na região de micro-ondas como antenas. O estudo consistiu em sintonizar o ressoador dielétrico para se obter a menor perda de retorno possível e verificando que esta fique abaixo de -10dB, onde este é o maior valor permitido de perda de retorno para que uma antena opere de forma satisfatória. A outra parte envolve o estudo através da simulação numérica da DRA para se adquirir parâmetros de campos distante como o ganho da antena, diretividade, eficiência e o diagrama de radiação que só são possíveis obter em uma câmara anecóica.

A simulação numérica traz estas informações com dados bem próximos daqueles obtidos numa câmara anecóica. Para que os dados obtidos por simulação numérica sejam tão próximos da realidade, a simulação numérica deve apresentar resultados semelhantes aos obtidos experimentalmente como o parâmetro S₁₁, as impedâncias de entrada, a frequência de operação da DRA e a largura de banda a -10 dB que são medidos em laboratório através de

uma analisador de rede. Assim estes parâmetros serão os indicadores de quanto à simulação numérica está próxima da realidade.

Representar graficamente uma amostra com todos os detalhes e imperfeições inerentes a uma DRA real em se tratando que todas as DRAs utilizadas foram fabricadas de forma “artesanal” e, como ter uma precisão micrométrica da posição em que a DRA está localizada em relação a sua alimentação. Demandaria tempo e habilidade que certamente iriam fazer com este estudo levasse um tempo demasiadamente grande para ser concluído. Assim como sugerido na Figura 23 do tópico 4.5, o uso de gaps de ar entre a sonda de alimentação e a DRA e gaps de ar entre a DRA e o plano de terra foram inseridos para minimizar os erros provenientes de um modelo que não correspondem fielmente à realidade.

Depois do exposto como foi conduzida a simulação numérica, as DRAs de BBT adicionada de ZnO, foram simuladas e os resultados são apresentados nas Figuras 57, 58, 59 e na Tabela 16. Na Figura 57 são mostradas as perdas de retorno experimentais e simuladas. Nos gráficos apresentados pode-se notar uma boa concordância com os resultados experimentais e dos obtidos por simulação numérica e que são reforçados pelos pequenos erros calculados para a largura de banda, frequência de operação e do parâmetro S_{11} que são mostrados na Tabela 16, onde os erros para estes três parâmetros estão abaixo de 10 % reforçando a boa concordância dos resultados. Os maiores erros obtidos para os dados simulados foram para as larguras de banda onde os erros ficaram em torno de 6% para as amostras adicionadas de ZnO, estes erros podem estar associados as imperfeições inerente as cerâmicas fabricadas e bem como a uma possível diferença da perda dielétrica utilizada na simulação numérica que foi medida na metodologia de Hakki-Coleman e a frequência do modo TE_{011} é superior à da frequência do modo $HE_{11\delta}$ da DRA, assim uma possível alteração no valor da perda dielétrica é possível. Na questão das imperfeições o fator de qualidade, conseqüentemente a largura de banda dos modos, é influenciada pela geometria da DRA. Assim as imperfeições que não são contempladas no modelo numérico, ou seja, não são desenhadas com total fidelidade podem alterar a largura de banda.

As impedâncias de entrada simuladas e medidas mostraram boa concordância e pequenos erros entre si como pode ser visto na Tabela 16 e Figura 58.

Os diagramas de radiação para as DRAs de BBT adicionada de ZnO são mostrados na Figura 59, onde mostram que todas as antenas estudadas estão irradiando na direção de $\theta = 0^\circ$, e todos mostram mesmo perfil de radiação. Os parâmetros de campo distante obtidos pela simulação numérica, Tabela 16, demonstram que o ZnO não modificou significativamente o ganho, a eficiência e a diretividade da antena, apresentando baixos

valores de ganho (média de 1 dBi) e baixa eficiência (média de 30%). A largura de banda da DRA foi o parâmetro que foi mais afetado pela adição de ZnO, onde foi observado o estreitamento da largura de banda com o aumento da concentração do óxido de zinco, onde este efeito era esperado devido a largura de banda do modo $HE_{11\delta}$ ser bastante influenciada pela permissividade dielétrica do material como pode ser visto na equação abaixo:

$$Q_{HE_{11\delta}} = 0,01007 \varepsilon_r^{1,3} \frac{a}{h} \left[1 + 100 e^{-2,05 \left[\frac{a}{2h} - \frac{1}{80} \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right]} \right] \quad (36)$$

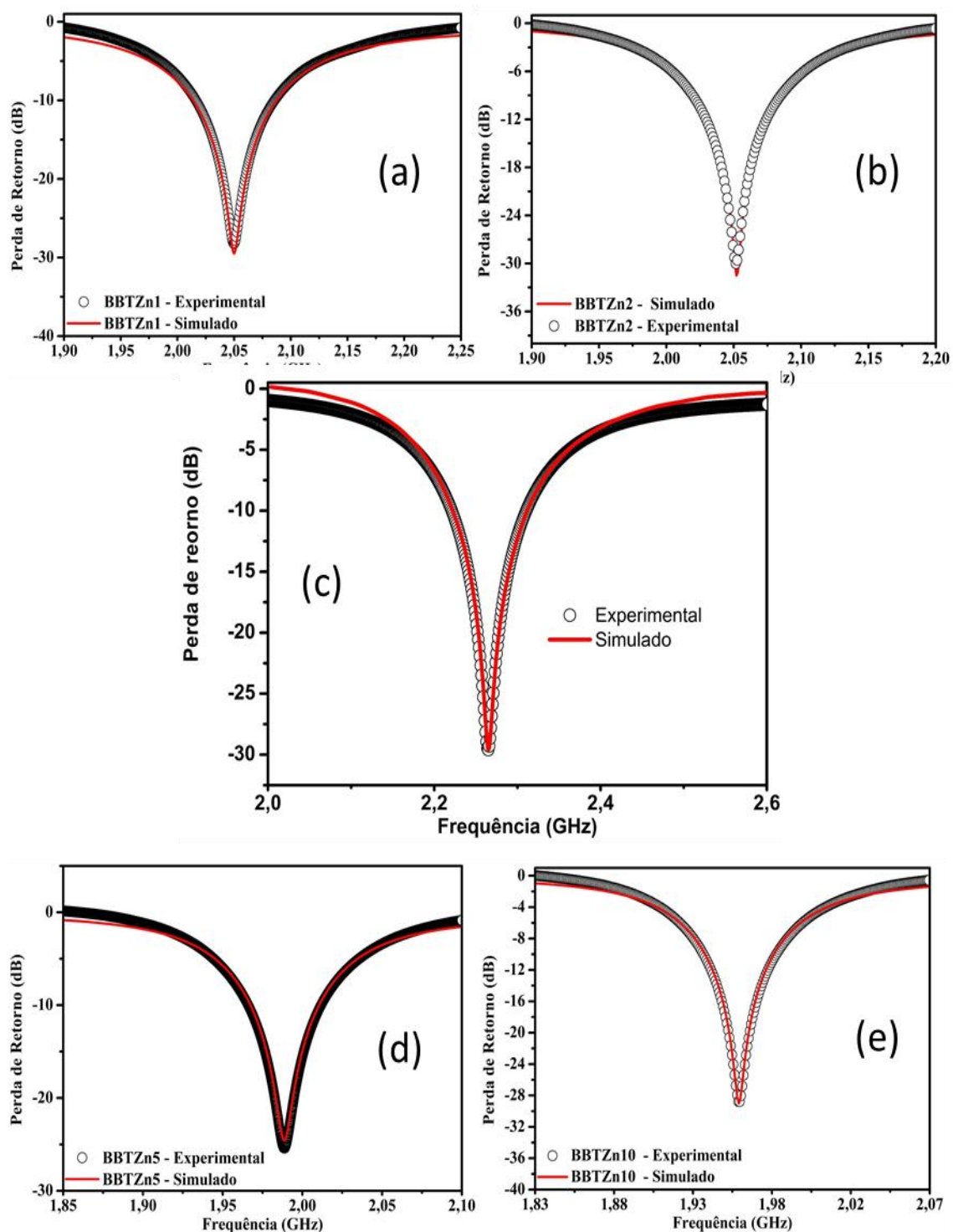
Onde a Equação (36) mostra o fator de qualidade do modo $HE_{11\delta}$, assim quanto maior for a permissividade da DRA maior irá ser o fator de qualidade e menor será a largura de banda da antena. Como a permissividade dielétrica das DRAs de BBT adicionadas de ZnO crescem com o aumento da frequência, como foi visto anteriormente, era esperado que a largura de banda também seguisse o comportamento inverso, vale ressaltar que as perdas dielétricas mostradas nos estudos dielétricos poderiam alargar a banda da antena.

Tabela 16. Parâmetros da medida de antena das DRA estudadas.

Parâmetro	BBT	BBTZn1	BBTZn2	BBTZn5	BBTZn10
a (mm)	8,839	8,586	8,319	8,108	8,0125
h (mm)	8,794	8,617	8,523	8,342	8,355
ϵ_r	52,54	58,20	70,70	65,90	69,26
tg δ	0,050	0,043	0,0305	0,025	0,0254
Eficiência	32,51	24,49	33,96	30,39	28,89
Ganho (dBi)	1,12	0,82	1,16	1,03	0,96
Diretividade (dBi)	3,45	3,33	3,41	3,39	3,32
$BW_{experimental}$	0,0890	0,0693	0,0575	0,0457	0,0460
$BW_{simulado}$	0,0896	0,0738	0,0535	0,0429	0,0436
Erro(%)	0,67	6,49	6,96	6,13	5,22
$f_{experimental}$ (GHz)	2,2652	2,0501	2,0520	1,9885	1,9542
$f_{simulado}$ (GHz)	2,2650	2,0501	2,0520	1,9887	1,9541
Erro(%)	0,008	0,00	0,00	0,01	0,01
$Z_{experimental}$ (Ohms)	49,1256	51,0815	53,5222	44,9893	47,2614
$Z_{simulado}$ (Ohms)	48,3354	52,1848	52,7880	44,7505	46,8429
Erro (%)	1,63	2,16	1,37	0,53	0,89
$S11_{experimental}$ (dB)	-29,578	-28,2804	-30,0312	-25,4080	-28,8920
$S11_{simulado}$ (dB)	-29,584	-29,4825	-31,4992	-24,5907	-29,0150
Erro(%)	0,02	4,25	4,89	3,22	0,43

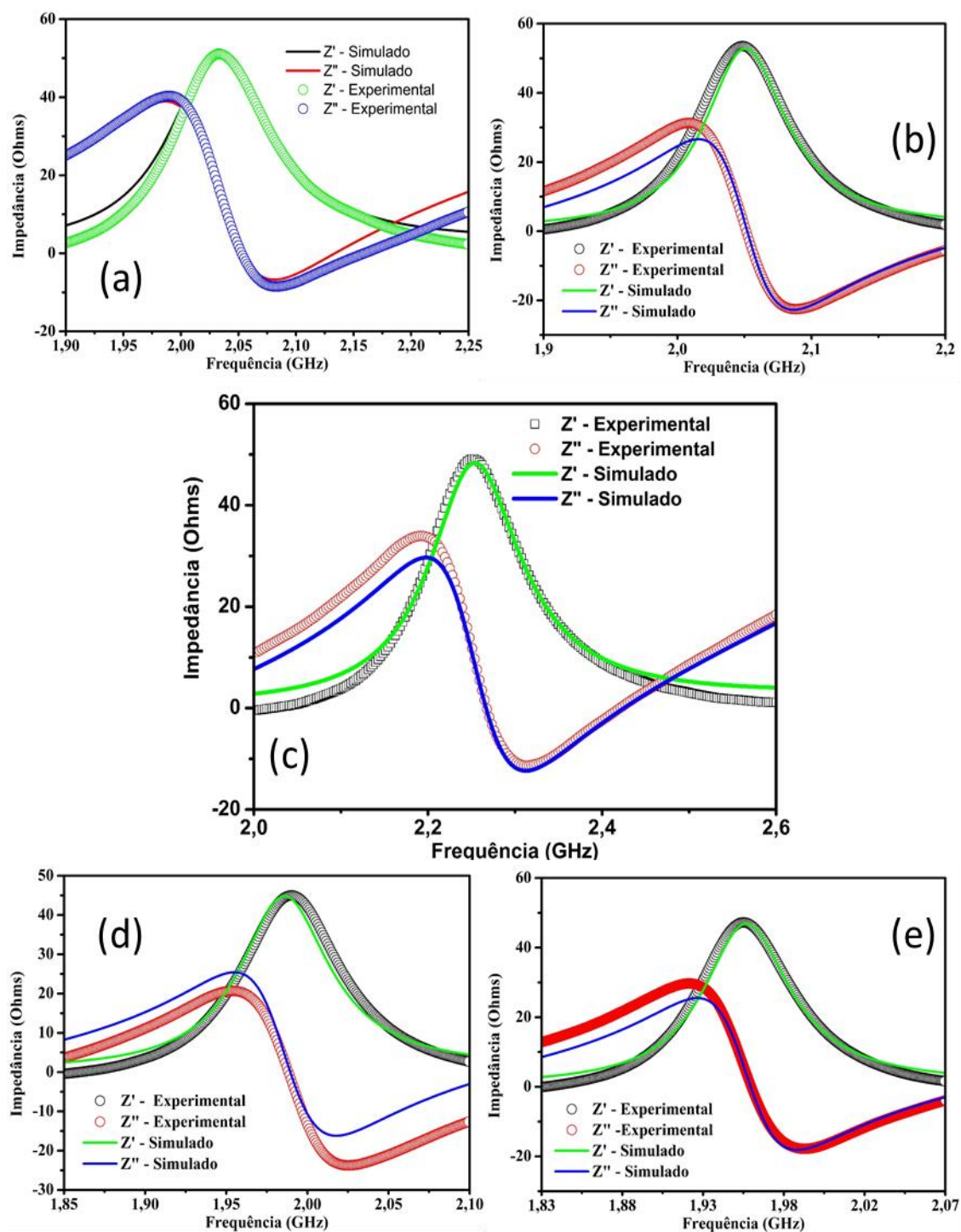
Fonte: Próprio Autor.

Figura 57. Perda de retorno simulada e experimental para as DRAs de BBT adicionada de ZnO: (a) 1% ZnO, (b) 2% ZnO, (c) BBT puro, (d) 5% ZnO, (e) 10% ZnO.



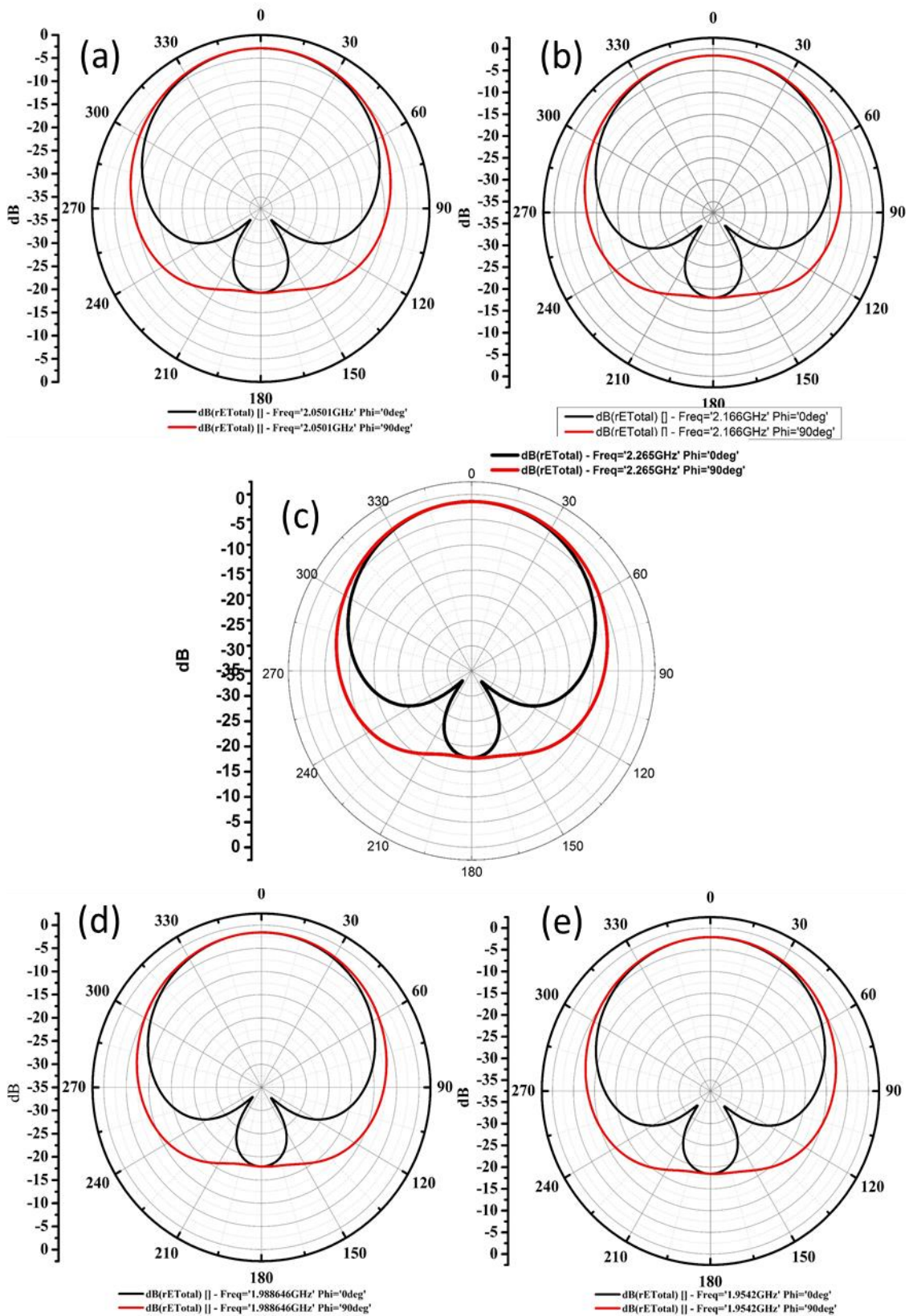
Fonte: Próprio Autor.

Figura 58. Impedância de entrada simulada e experimental para as DRAs de BBT adicionada de ZnO: (a) 1% ZnO, (b) 2% ZnO, (c) BBT puro, (d) 5% ZnO, (e) 10% ZnO.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 59. Diagrama de radiação para as DRAs de BBT adicionada de ZnO:(a) 1%ZnO, (b) 2% ZnO, (c) BBT puro, (d) 5% ZnO, (e) 10 %ZnO.



Fonte: Próprio Autor.

Para as DRAs adicionadas de Nb_2O_5 os resultados obtidos mostraram boa concordância com os resultados experimentais como mostrados nos gráficos nas Figuras 60, 61, 62 e na Tabela 17. Os maiores erros encontrados entre os resultados experimentais e os resultados simulados, também estão nas larguras de banda da antena a -10 dB. Todas as eficiências mostraram ganhos superiores a 32%, sendo que para a concentração de 5% apresentando o maior valor de eficiência de 42%. Os ganhos apresentando valores pequenos por volta de 1,1 dBi para as concentrações de 1, 2 e 10% , tendo a concentração de 5% o maior valor de ganho (1,4 dBi). A largura de banda para as DRAs adicionadas de Nb_2O_5 cresceram de acordo com a permissividade dielétrica, apresentando maior valor de banda para 1% de Nb_2O_5 e a menor para 5% de Nb_2O_5 .

Os diagramas de radiação para a DRAs adicionadas de Nb_2O_5 apresentaram-se semelhantes as adicionadas de ZnO tendo o máximo de radiação para $\theta = 0^\circ$.

Na comparação dos dois fundentes as adicionadas de Nb_2O_5 apresentaram os melhores ganhos e as melhores eficiências. As maiores larguras de banda encontram-se para as DRAs adicionadas de Nb_2O_5 e as menores para ZnO. Os resultados, apesar de apresentarem valores baixos de ganho e eficiência mostram que os valores na situação em que foram medidos não apresentavam os melhores casamentos de impedância da DRA com o sistema de alimentação, o que pode ser um dos motivos destes parâmetros apresentarem valores muito baixo, em conjunto com as altas perdas e permissividade dielétricas.

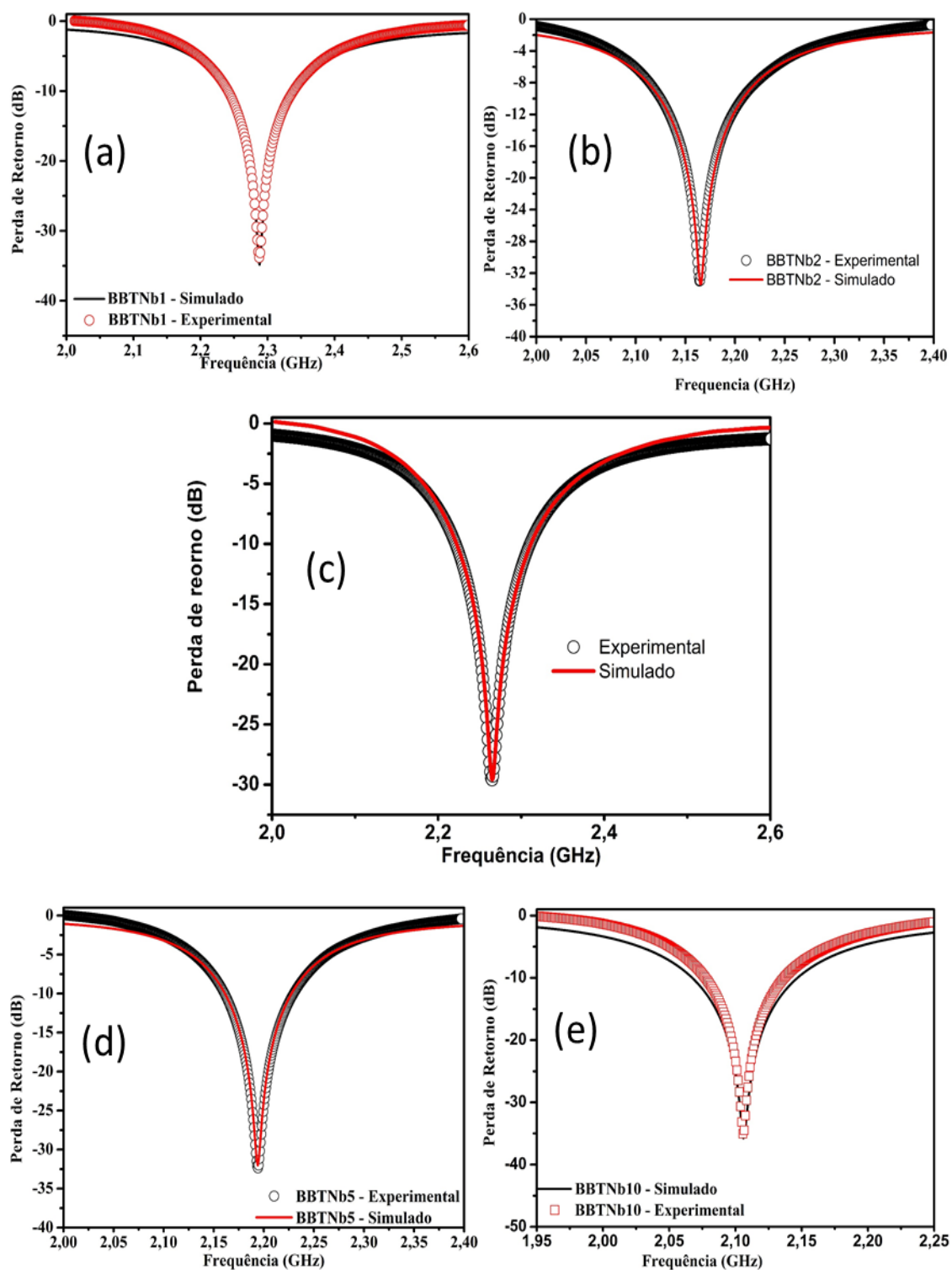
Para melhorar os valores de ganho e eficiência pode-se propor uma mudança da geometria, da altura e/ou do raio, bem como melhorar o casamento de impedância.

Tabela 17. Parâmetros da medida de antena das DRA estudadas.

Parâmetro	BBT	BBTNb1	BBTNb2	BBTNb5	BBTNb10
a (mm)	8,839	9,171	9,204	9,192	9,198
h (mm)	8,794	9,082	9,342	9,164	9,396
ϵ_r	52,54	44,28	46	44,00	55,48
tg δ	0,050	0,05	0,041	0,028	0,0435
Eficiência	32,51	32,78	33,87	42,21	35,09
Ganho(dBi)	1,12	1,15	1,12	1,41	1,13
Diretividade (dBi)	3,45	3,51	3,30	3,38	3,21
$BW_{experimental}$	0,0890	0,0972	0,0819	0,0688	0,0595
$BW_{simulado}$	0,0896	0,1020	0,0835	0,0665	0,0794
Erro(%)	0,67	4,94	1,95	3,34	33,45
$f_{experimental}$ (GHz)	2,2652	2,2876	2,1645	2,1942	2,1059
$f_{simulado}$ (GHz)	2,2650	2,2880	2,1654	2,1940	2,1065
Erro(%)	0,008	0,02	0,04	0,01	0,03
$Z_{experimental}$ (Ohms)	49,1256	54,2070	52,6069	50,1090	54,7702
$Z_{simulado}$ (Ohms)	48,3354	55,4622	53,7475	51,8397	52,5058
Erro (%)	1,63	2,32	2,17	3,45	4,13
$S11_{experimental}$ (dB)	-29,578	-33,8112	-33,0336	-32,3517	-35,2029
$S11_{simulado}$ (dB)	-29,584	-34,8254	-33,5302	-32,0114	-35,7177
Erro(%)	0,02	3,00	1,50	1,05	1,46

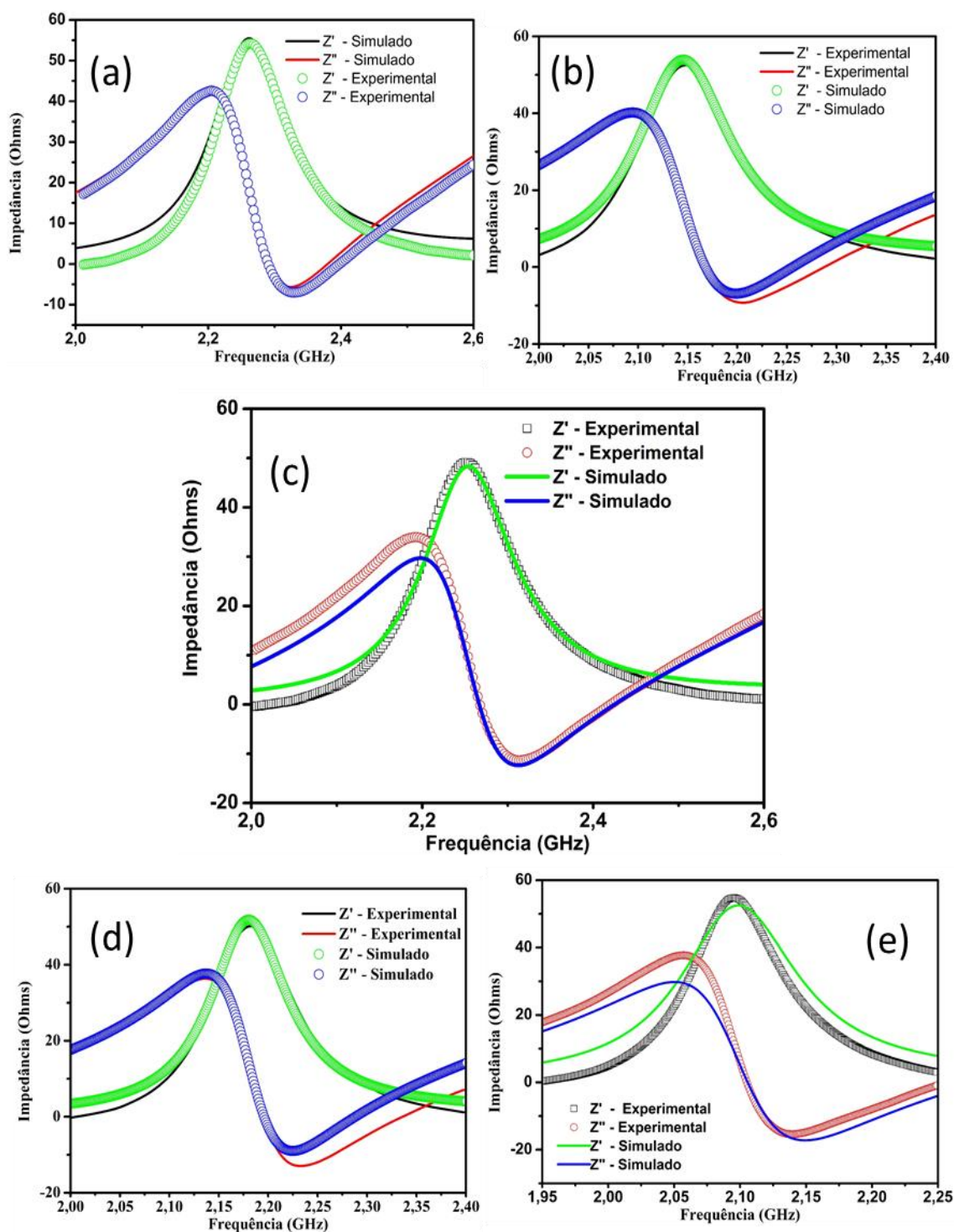
Fonte: Próprio Autor.

Figura 60. Perda de retorno simulada e experimental para as DRAs de BBT adicionada de Nb_2O_5 :(a) 1% Nb_2O_5 , (b) 2% Nb_2O_5 , (c) BBT puro, (d) 5% Nb_2O_5 , (e) 10 % Nb_2O_5 .



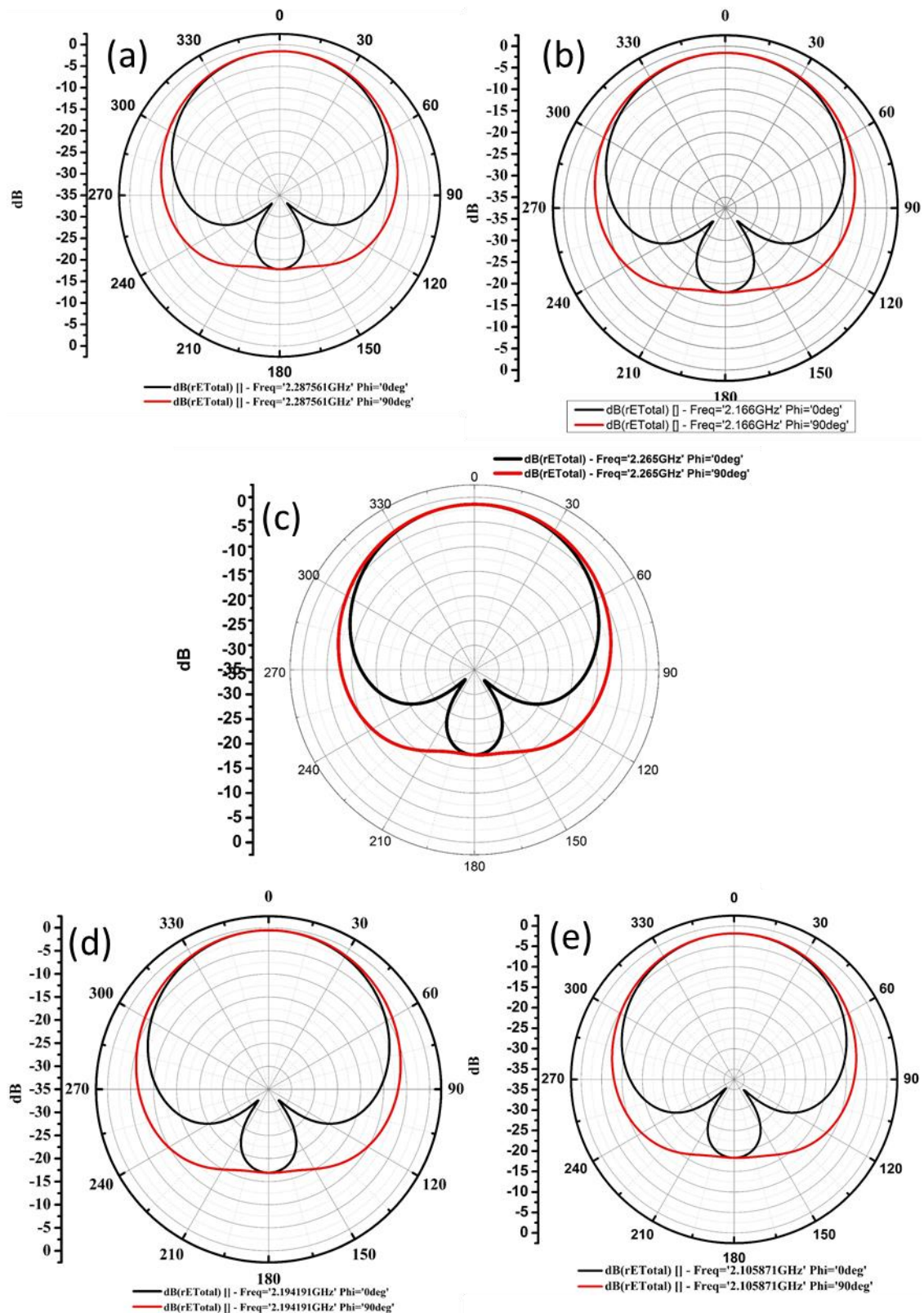
Fonte: Próprio Autor.

Figura 61. Impedância de entrada simulada e experimental para as DRAs de BBT adicionada de Nb_2O_5 : (a) 1% Nb_2O_5 , (b) 2% Nb_2O_5 , (c) BBT puro, (d) 5% Nb_2O_5 , (e) 10% Nb_2O_5 .



Fonte: Próprio Autor.

Figura 62. Diagrama de radiação para as DRAs de BBT adicionada de Nb_2O_5 :(a) 1% Nb_2O_5 , (b) 2% Nb_2O_5 , (c) BBT puro, (d) 5% Nb_2O_5 , (e) 10 % Nb_2O_5 .



Fonte: Próprio Autor.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver o titanato de bário-bismuto ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$), com a adição do óxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxido de zinco (ZnO) para seu uso em Rádio Frequência e como Antena Ressonadora Dielétrica (DRA). Neste capítulo serão descritas as conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

6.1. CONCLUSÕES.

Como conclusões tem-se que:

- A síntese da BBT mostrou eficiente já a partir de 750°C , pois a partir dela identificamos a formação de fase única do BBT;
- O BBT apresentou uma única fase cristalina em todas as temperaturas de calcinação testadas;
- O BBT apresentou permissividade dielétrica e perda dielétrica na região de radiofrequência ($\epsilon' = 80$, $\text{tg } \delta = 0,02$) e micro-ondas ($\epsilon = 33,85$, $\text{tg } \delta = 0,0508$);
- O τ_f apresentado pelo BBT foi de $-420,31 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$;
- O processo de sinterização utilizado neste trabalho mostrou pouco eficiente fazendo com a densidade relativa do BBT apresentasse valor de 56%;
- As características de antena ressonadora dielétrica do BBT apresentou ganho de 1,12 dBi com 32,51% de eficiência;
- A adição de ZnO na cerâmica de BBT mostrou que aumento da concentração de ZnO na cerâmica fez a densidade relativa crescer atingindo um máximo de $\rho_r = 77\%$;
- As permissividade dielétricas do BBT adicionado de ZnO na região de radiofrequência pouco foram afetadas, entretanto na região de micro-ondas as permissividades foram

bastante afetadas, o efeito sobre a perda dielétrica nas duas regiões não foram significativas;

- O τ_f da cerâmica de BBT adicionada de ZnO apresentaram uma aproximação do valor zero com o aumento da concentração do fundente;
- O aumento da concentração de ZnO fez a energia de ativação do BBT diminuir, facilitando o processo de condução dos portadores de carga;
- O TCC do BBT decresceu com o aumento da concentração de ZnO;
- As propriedades de antena do BBT adicionado de ZnO mostraram pouca influência da presença de ZnO, diminuindo apenas a largura de banda da DRA;
- A adição de Nb_2O_5 mostrou pouca influência nos valores da densidade relativa do BBT;
- As permissividades dielétricas das cerâmicas de BBT adicionadas de Nb_2O_5 apresentaram grande variação na região de radiofrequência e pouca variação na de micro-ondas;
- A energia de ativação do BBT teve forte influência da adição do Nb_2O_5 diminuindo com aumento da concentração do fundente.
- O τ_f do BBT diminuiu em módulo com aumento da concentração do Nb_2O_5 mostrando uma tendência a atingir valores positivos de τ_f ;
- As DRAs de BBT adicionada de Nb_2O_5 mostra que o aumento da concentração do fundente fez com que a largura de banda diminuísse e os ganhos melhorassem um pouco em relação ao BBT puro.
- O melhor fundente para o parâmetro de densidade relativa foi o ZnO;
- O melhor fundente para aumentar a permissividade dielétrica na região de radiofrequência foi o Nb_2O_5 ;
- O melhor fundente para aumentar a permissividade dielétrica na região de micro-ondas foi o ZnO;
- O melhor fundente para o uso como antena foi o BBT com 5% de Nb_2O_5 ;

- O fundente que apresentou os maiores valores de energia de ativação foi o ZnO;
- As perdas dielétricas não apresentaram grandes modificações para as adições de ZnO ou de Nb₂O₅;
- Ambos os fundentes utilizados apresentaram características de diminuir o valor do τ_f (diminuição em módulo) do BBT, apresentando o valor mais próximo de zero a concentração de 10% de ZnO com o valor de $-81,905 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$;

6.2. PERSPECTIVAS FUTURAS.

- Emprego de metodologias tais como: coprecipitação, precursor, sol-gel, Spray-drying etc para obtenção do material cerâmico;
- Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais como Infravermelho;
- Refinamento das amostras com adição de Nb_2O_5 e ZnO ;
- Estudo da adição de outros fundentes, como por exemplo, o óxido de bismuto (Bi_2O_3), para melhorar as características dielétricas dos materiais;
- Procurar desenvolver um material com τ_f próximo de zero a partir da adição de outros fundentes;
- Procurar desenvolver um material com TCC próximo de zero a partir da adição de outros fundentes para aplicação em circuitos de rádio frequência;
- Comparar o desempenho das amostras do BBT através de outros métodos de excitação (microfita, abertura, guia de onda coplanar, etc.);
- Desenvolver uma metodologia para aumentar a largura de banda das DRAs desenvolvidos através de empilhamento;
- Caracterizar o comportamento dos materiais desenvolvidos utilizando outros tipos de geometria, como por exemplo, cilíndrica ou o retangular;
- Comparar o desempenho das DRAs com a antena de microfita através da fabricação deste tipo de antena, utilizando o substrato produzido a partir dos materiais desenvolvidos nesta tese;
- Avaliar os diagramas de radiação das amostras produzidas através de medições experimentais em câmara anecóica;
- Produzir compósitos para melhorar as características dielétricas do material.

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

R. G. M. Oliveira, M. C. Romeu, M. M. Costa, P. M. O Silva, J. M. S. Filho, C. C. M. Junqueira and A. S. B. Sombra. Impedance spectroscopy study of Na₂Nb₄O₁₁ ceramic matrix by the addition of Bi₂O₃. **Journal of Alloys and Compounds** **584** (2014) 295-302. DOI 10.1016/j.jallcom.2013.08.208.

M.C. Romeu, R.G.M. Oliveira, A. J. M. Sales, P.M.O Silva, J.M.S. Filho, M.M. Costa, B. C. and A.S.B. Sombra. Impedance spectroscopy study of TiO₂ addition on the ceramic matrix by the addition of Na₂Nb₄O₁₁. **J. Mater Sci: Mater Electron**, (2013) **24**: 4993-4999. DOI 10.1007/s10854-013-1514-6.

C. A. Rodrigues Jr., J. M. S. Filho, P. M. O. Silva, M. A. S. Silva, C. C. M. Junqueira, A. S. B. Sombra. High dielectric permittivity and low loss of SrBi₄Ti₄O₁₅ with PbO and V₂O₅ additions for RF and microwave applications. **J. Mater Sci: Mater Electron**, v **24**, n **9**, p 3467-3473, September (2013). DOI 10.1007/s10854-013-1271-6.

E. O. Sancho, P. M. O. Silva, G. F. M. Pires Júnior, H. O. Rodrigues, D. B. Freitas and A. S. B. Sombra. High dielectric permittivity of SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) added Bi₂O₃ and La₂O₃. **J Electroceram**, v **30**, n **3**, p 119-128, May 2013, Springer. DOI 10.1007/s10832-012-9772-x.

M. J. S. Rocha, P. M. O. Silva, K. R. B. Theophilo, E. O. Sancho, P. V. L. Paula, M. A. S. Silva, S. B. Honorato and A. S. B. Sombra. High dielectric permittivity in the microwave region of SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) added La₂O₃, PbO and Bi₂O₃, obtained by mechanical alloying. **Physica Scripta**, v **86**, n **2**, 025701(9pp), August 2012. DOI: 10.1088/0031-8949/86/02/025701

H.O. Rodrigues, G.F.M. Pires Junior, A.J.M. Sales, P.M.O. Silva, B.F.O. Costa, P. Alcantara Jr., S.G.C. Moreira, A.S.B. Sombra. BiFeO₃ ceramic matrix with Bi₂O₃ or PbO added: Mossbauer, Raman and dielectric spectroscopy studies. **Physica B: Condensed Matter**, v **406**, n **13**, p 2532–2539, July 2011. DOI: 10.1016/j.physb.2011.03.050

P. M. O. Silva, H. F. G. Abreu, V. C. H. Albuquerque, P. L. Neto, J. M. R. S. Tavares. Cold deformation effect on the microstructure and mechanical properties of aisi 301ln and 316l stainless steels. **Materials and Design** v **32**, n **2**, p 605–614, February 2011. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.08.012.

ARTIGOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

P. M. O. Silva, T.S.M. Fernandes, R. M. G. Oliveira, M.A.S. Silva and A. S.B. Sombra. RADIOFREQUENCY AND MICROWAVE PROPERTIES STUDY OF THE ELECTROCERAMIC $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. **Submetido ao Materials Science & Engineering B(2013)**

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

M. C. Romeu; R. G. M. Oliveira, ; A. J. M. Sales,; P. M. O. SILVA,; J. C. Sales; J. M. Silva Filho,; C. A. R. Júnior, ; A. S. B. Sombra. Estudo estrutural e dielétrico da matriz cerâmica $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ adicionada com TiO_2 . In: Proc. do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 19 a 22 de maio, Natal-RN, 2013.

Rodrigues Júnior, C. A.; Silva Filho, J. M.; Freitas, D. B.; Oliveira, R. G. M.; Sales, A. J. M.; Silva, P. M. O; Silva, M. A. S.; Campos Filho, M. C.; Sales, J. C.; Sombra, A. S. B.. Estudo das propriedades dielétricas do $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (SBTi) dopada com V_2O_5 . In: Proc. do 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 19 a 22 de maio, Natal-RN, 2013.

SILVA, P. M. O. ; SALES, A. J. M; FREITAS, D. B; OLIVEIRA, R. G. M; SILVA, M. A. S; SALES, J. C; SOMBRA, A. S. B. Estudo e caracterização da cerâmica BBT ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) dopada com 1% de Nb_2O_5 . In: Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR, 2012.

SILVA, P. M. O. ; SANCHO, E. O. ; SALES, A. J. M; CARNEIRO, J. C. S; SALES, J. C; SOMBRA, A. S. B. Síntese e refinamento da cerâmica ferroelétrica $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (BBT) utilizando o método Rietveld. In: Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR, 2012.

SALES, A. J. M; SILVA, P. M. O. ; RODRIGUES JUNIOR, C. A. ; SALES, J. C; SILVA, M. A. S; SOMBRA, A. S. B. Sinterização e caracterização da cerâmica BNO (BiNbO_4) adicionada com 10% de CuO . In: Proc. do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 03 a 06 de junho, Curitiba-PR, 2012.

OLIVEIRA, R. G. M; ROMEU, M. C; SOMBRA, A. S. B; SILVA, P. M. O; FILHO, J. M. S; SALES, J. C. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DAS MATRIZES CERÂMICAS $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E MICROONDAS. In: Proc. do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho, Porto de Galinhas-PE, 2011.

FREITAS, D. B.; CAMPOS FILHO, M. C. ; SALES, J. C; SILVA, P. M. O; SOMBRA, A. S. B. Caracterização e estudo das propriedades elétricas e dielétricas do $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (CBT) adicionado com Bi_2O_3 . In: Proc. do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho, Porto de Galinhas-PE, 2011.

TRABALHOS APRESENTADOS ENCONTROS NACIONAIS

PAULO MARIA DE OLIVEIRA SILVA, MAÍRTON CAVALCANTE ROMEU, RONALDO CRISTINO MARIANO E BRUNO SOUSA ARAÚJO. (SP3-H12) Cold deformation effect on the microstructures and mechanical properties of AISI 301LN and 316L stainless steels. In: Proc. Do X SBPMat, 25 a 29 de setembro, Gramado-RS, 2011.

SILVA, P. M. O. ; FERNANDES, T. S. M. ; SIMAO, S. H. C. ; SILVA, M. A. S. ; ALMEIDA, J. S.; SOMBRA, A. S. B. The Electric Properties with Temperature Variation: $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT) with Addition of Nb_2O_5 . In: Proc. do XXX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste (EFNNE 2012), 05 a 09 de novembro, Salvador-BA, 2012.

SALES, A. J. M.; RODRIGUES, H. O.; SILVA, P. M. O. ; PIRES JUNIOR, G. F. M.; SALES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Study of dielectric and structural properties of $BiNbO_4$ (BNO) added with 5 wt% CuO. In: Proc. do XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 14 a 18 de maio, Águas de Lindóia-SP, 2012.

P. M. O. SILVA; J. E. V. de MORAES; T. S. M. FERNANDES; R. G. M. OLIVEIRA; M. A. S. SILVA; A. S. B. SOMBRA. The electric properties with temperature variation $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (BBT) with addition ZnO. In: Proc. do XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 13 a 17 de maio, Águas de Lindóia-SP, 2013.

C. A. RODRIGUES JUNIOR; J. E. V. de MORAES; T. S. M. FERNANDES; A. J. M. SALES; D. B. FREITAS; R. G. M. OLIVEIRA; P. M. O. SILVA; A. S. B. SOMBRA. Study of dielectric properties of $SrBi_4Ti_4O_{15}$ (SBTi) added with V_2O_5 . In: Proc. do XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 13 a 17 de maio, Águas de Lindóia-SP, 2013.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- AHMED, M. A.; BISHAY, S. T. Effect of annealing time, weight pressure and Fe doping on the electrical and magnetic behavior of calcium titanate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 446-450, 2009.
- ALMEIDA, A. F. L. et al. Experimental and numerical investigation of ceramic dielectric resonator (dra) : $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). **Physica B**, v. 403 , p . 586-594 , 2008.
- ALMEIDA, A. F. L. *et al.* Dielectric properties of BaTiO_3 (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) composite screen printed thick films for high dielectric constant devices in the medium frequency (MF) range. **Materials Science and Engineering B** 111 (2004) 113–123.
- ALMEIDA, J. M. A. **Propriedades estruturais de L-arginina.HCl.H₂O pura e dopada com ferro usando difração de raios-X com n-feixes.** Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, 2007.
- ALMEIDA, J. S. **Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BiNbO_4 e suas aplicações em rádiofrequência e antenas.** Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, 2011.
- AL-ZOUBI, A. S. *et al.* A Linear Rectangular Dielectric Resonator Antenna Array Fed by Dielectric Image Guide With Low Cross Polarization. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 58, n. 3, p. 697-705, March 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química.** 8ª ed, LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- AURIVILLIUS, B. Mixed oxides with layer lattices. III. Structure of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. **Ark. Kemi**, 2, nr. 37, 519 – 527, 1949.
- AURIVILLIUS, B. Mixed oxides with layer lattices. II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. **Ark. Kemi**, 1, nr. 58, 499 – 512, 1950.
- AZEVEDO Jr., W. F. **Difração de Raios-X.** Departamento de Física-Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas-UNESP, São José do Rio Preto. SP, 2004.
- BALANIS, C. A. **Teoria de Antenas: Análise e Síntese.** 3ª ed., v. 1 e 2, Rio de Janeiro: LTC, 2009.

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

BELL, A. J.; MOULSON, A. J.; CROSS, L.E. The effect of grain size on the permittivity of BaTiO₃. **Ferroelectrics**, 54 (1984), 147-150.

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

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

BOBIC, J. D. *et al.*. Electrical properties of niobium doped barium bismuth-titanate ceramics. **Materials Research Bulletin**, 47 (2012) 1874–1880.

BOBIC, J. D. **The Influence of Synthesis Parameters and Dopants on Structure and Properties of Barium Bismuth Titanate Ceramics**. Thesis FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY, UNIVERSITY OF BELGRADE. NOVEMBER, 2012.

BOBIC, J. D. *et al.* Dielectric and relaxor behavior of BaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics. **J. Alloys Comp.** 499 (2010) 221-226.

BOBIC, J. D. *et al.* Structure and properties of barium bismuth titanate prepared by mechanochemical synthesis, **Ferroelectrics**, 368: 1-9, 2008.

BOKOV, A. A , Ye, Z. G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, **J. Mater. Sci.**, 41 (2006) 31-52

BLEICHER, L. *et al.* Development of graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, p. 1189, 2000.

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

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

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

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

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

CHAKRABARTI, A. **Effect of some Isovalent and Aliovalent substitutions on Structure and Ferroelectric Properties of BaBi₄Ti₄O₁₅**. Thesis NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ROURKELA, INDIA. January, 2011.

CHAKRABARTI, A. *et al.* Dielectric properties of BaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics produced by cost-effective chemical method. **Physica B** 404 (2009) 1498

CHAKRABARTI, A. *et al.* Structure and relaxor behavior of BaBi₄Ti_{4-x}Zr_xO₁₅ ceramics. **Current applied Physics** 10 (2010) 574.

CHAKRABARTI, A. *et al.* Effect of La-substitution on the Structure and Dielectric properties of BaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds** 505 (2010) 668.

CHAKRABARTI, A. *et al.* Structure and ferroelectric properties of Ba(Bi_{3,8}M_{0,2})Ti_{3,8}Nb_{0,2}O₁₅ (M= Mg, Ca, Sr, Ba) ceramics. **Physica B: Condensed Matter** 406 (2011) 2891.

CHEN, X. *et al.* Relaxor properties of lanthanum-doped bismuth layer-structured ferroelectrics, **J. App. Phys**, 96 [10] (2004) 5697-5700 .

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

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

COSTA, A. D. S. B. **Estudo da estabilidade térmica e estrutural de matrizes de Ca (Nb_{1/2}Y_{1/2})_xTi_{1-x}O₃ Y = Bi, Fe e Ca (Nb_{1/2}Li_{2/3})_xTi_{1-x}O_{3-δ} e seu uso em antenas dielétricas ressoadoras (DRAs) em microondas**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fevereiro de 2011a.

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

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

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

COSTA, R. C. de S. *et al.* Structural Properties of CaTi_{1-x}(Nb_{1/2}Li_{2/3})_xO_{3-δ}, **Physica B**, 2009.

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

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre, 2007.

DURÁN, P *et al.* Low-temperature synthesis of bismuth titanate niobate (Bi₇Ti₄NbO₂₁) nanoparticles from a metal-organic polymeric precursor, **J. Am. Ceram. Soc.**, 83 (2000) 1029-1032

FAN, H.; CHAN, J. Dielectric behavior and phase transition of perovskite PMN-PT films, **Phys. Scr.** T139 (2010) 014039 5pp

FANG, P. *et al.* Studies of structural and electrical properties on four-layer aurivillius phase BaBi₄Ti₄O₁₅. **Solid State Com.** 152 (2012) 979-983.

FANG, P. *et al.*, The microstructure and dielectric relaxor behavior of BaBi_{4-x}La_xTi₄O₁₅ ferroelectric ceramics, **J. Alloy. Comp.**, 497 (2010) 416-419.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas dos filmes espessos dos compósitos (BaTiO₃)_x – (CaCu₃Ti₄O₁₂)_{1-x} e (BaTiO₃)_x – Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)_{1-x} obtidos**

pela técnica de “screen printing”. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, 2004.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $GdIG_xYIG_{1-x}$ e suas aplicações em componentes de micro-ondas.** Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, 2008.

FERNANDES, T. S. M. **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA LIGA $Ca(Nb_{1/2}Bi_{1/2})_xTi_{1-x}O_3:(B_2O_3)_y$ PARA USO EM ANTENA RESSOADORA DIELÉTRICA (DRA).** Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, 2012.

FOUSKOVA, A, CROSS, L. E Dielectric properties of bismuth titanate, **J. Appl. Phys.**, 41, 7 (1970) 2834-2838

FREITAS, M. R. de. **Preparação e Caracterização de Corpos Cerâmicos de $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x = 0.01; 0.05$ e 0.10).** Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2005.

FREY, M. H.; PAYNE, D. A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. **PHYSICAL REVIEW B** 54 [5] (1996)

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

FUENTES, MARIA, E, *et al.*, The Crystal Structure of $BaBi_4Ti_4O_{15}$. **Ferroelectrics**, v 269, (2002) pp 159-164.

GANGWAR, R. K. *et al.* Microwave dielectric properties of $(Zn_{1-x}Mg_{1-x})TiO_3$ (ZMT) ceramics for dielectric resonator antenna application. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 10195-10202, 2011.

GENTILLI, G. B.; MORINI, M.; SELLERI, S. Relevance of coupling effects on DRA array design. **IEEE Transactions on Antennas**, v. 51, n. 3, p. 399_404, March 2003.

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

- GRAVES, P. R. et al. The raman modes of the Aurivillius phases: temperature and polarization dependence, **J. Solid State Chem.** 114 (1995)112-122.
- HA, J. Y. *et al.* Microwave dielectric properties of Bi₂O₃ doped Ca[(Li_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}T_x]O_{3-δ} ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2413-2416, 2003.
- HAERTLIN, G. H, Ferroelectric ceramics: History and Technology, **J. Am. Ceram. Soc.**, 82 [4] (1999) 797-818.
- HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. **Microwave Theory Tech.** 3, 402-410 (1960).
- HSIANG, H. I.; YEN, F. S. Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultrafine BaTiO₃ powders. **J. Am. Ceram. Soc.** 79 [4] 1053-60 (1995).
- IRIE, H. *et al.* Structure dependence of ferroelectric properties in bismuth layer-structured ferroelectric single crystals. **J. Appl. Phys.** 90 (2001) 4089.
- ISMUNANDAR, *et al.* Structural studies of five layer Aurivillius oxides: A₂Bi₄Ti₅O₁₈ (A=Ca, Sr, Ba, and Pb) **J. Solid State Chem.**, 177 (2004)4188-4196.
- JANNET, D. B, *et al.*, Ferroelectric versus Relaxor Behaviour in Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ - BaBi₄Ti₄O₁₅ Solid Solutions, **J. Electroceramics**, 11, (2003) 101-106
- JARDIEL, T.; CABALLERO, A. C.; VILLEGAS, M. Aurivillius ceramics: Bi₄Ti₃O₁₂-based piezoelectrics. **Journal of the Ceramic Society of Japan** 116 [4] 511-518 (2008).
- KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonators**. Artech House, Inc, 1986.
- KANG, S-. J. L. **Sintering (Densification, Grain Growth and Microstructure)**. Elsevier Butterworth-Heinamann, 2005.
- KENNEDY, B.J. *et al.* Cation disorder and phase transition in the four-layer ferroelectric Aurivillius phases ABi₄Ti₄O₁₅ (A=Ca, Sr, Ba, Pb). **J.Solid State Chem.** 181 (2008) 1377-1386.
- KENNEDY, B.J. *et al* Structural phase transition in the layered bismuth oxide BaBi₄Ti₄O₁₅. **J. Solid State Com.** 126 (2003) 653–658.
- KIM, S. K. et al.,Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of Bi₄Ti₃O₁₂ single crystal, **Mater. Res. Bull.**, 31.

KIM, S. K. *et al.* Complex impedance and modulus analysis electrical anisotropy of layer-structured BaBi₄Ti₄O₁₅ single crystal in paraelectric phase. **Journal of the Ceramic Society of Japan** 103 [3] 315-318 (1995).

KIMURA, T, YOSHIDA, Y. Microstructure development in textured BaBi₄Ti₄O₁₅ made by templated grain growth method, **J. Electroceram.**, DOI 10.1007/s10832-007-9092-8

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

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

KOJIMA, S. *et al.* Raman study of ferroelectric bismuth layer-oxides ABi₄Ti₄O₁₅. **J. Molecular Structure** 348 (1995) 37-40

KUMAR, S.; VARMA, K.B.R. Dielectric relaxation in bismuth layer-structured BaBi₄Ti₄O₁₅. **Current applied Physics** 11 (2011) 203-2108.

KUMAR, S.; VARMA, K.B.R. Influence of lanthanum doping on the dielectric, ferroelectric and relaxor behavior of barium bismuth titanate ceramics. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 42 (2009) 075405 (9pp).

KUMAR, S. *et al.* Raman scattering, microstructural and dielectric studies on Ba_{1-x}Ca_xBi₄Ti₄O₁₅. **Materials Chemistry and Physics**, 136 (2012) 680-687-

KHOLKIN, A. L. *et al.* Dielectric relaxation in Ba-based layered perovskites, **App. Phys. Lett.**, 79 (2001) 662-664

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

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

LAZAREVIC, Z. Z. *et al.* Study of barium titanate prepared by mechanomechanical synthesis. **Science of Sintering**, 41 (2009) 329-335.

- LAZAREVIC, Z. Z. *et al.* Study on bi-layered ceramics powders prepared by the mechanomechanical synthesis. **J. Alloys Comp.** 486 (2009) 848-852.
- LEE, B. D. *et al.* Microwave dielectric properties of magnesium calcium titanate thin films. **Ceramics International**, v. 31, n. 1, p. 143-146, jan 2005.
- LEUNG, K. W. Complex resonance and radiation of hemispherical dielectric-resonator antenna with a concentric conductor. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 49, n. 3, p. 524-531, 2001.
- LIU, P. *et al.* Microwave dielectric properties of low-temperature sintered $\text{Ca}[(\text{Li}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}]\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 24 p. 1761–1764, 2004.
- LONG, S. A. *et al.* The Resonant Cylindrical Dielectric Cavity Antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, vol. 31, p. 406-412, 1983.
- LUK, K.-M.; LEUNG, K.-W. **Dielectric Resonator Antennas**. Hertfordshire, England: Research Studies Press LTD, 2003.
- MACEDO, Z. S.; FERRARI, C. R.; HERNANDES, A. C. Impedance spectroscopy of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique, **J. Euro. Ceram. Soc.**, 24 (2004) 2567-2574
- MANDAL, P.; SUNDARESAN, A. Dielectric and impedance studies on the double perovskite $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$. **Solid State Sciences** 11 (2009) 861–864.
- MAKOVEC, D *et al.*,. Incorporation of aliovalent dopants into the bismuth-layered perovskite-like structure of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, **J. Am. Ceram. Soc.**, 84 (2001) 2702-2704
- MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, apostila, 2006.
- MARK, P. *et al.* The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO_3). **Journal of Applied Physics**, vol. 83, n. 06, 1998.
- MEDEIROS, A. M. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método sol-gel protéico**. Dissertação (Dissertação de mestrado), Universidade Federal do Ceará, 2007.

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

MIRANDA, C. *et al.* Relaxor properties of Ba-based layered perovskites. **J. Eur. Ceram. Soc.** 21 (2001) 1303.

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

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

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

MOURA, A. M. C. **Apropriação do Telemóvel como Ferramenta de Medição em Mobile Learning. Estudos de Caso em Contexto Educativo**. Tese (Tese de doutorado) – Universidade do Minho, 2010.

MOURE, A. *et al.*, Aurivillius-type ceramics, a class of high temperature piezoelectric materials: Drawbacks, advantage and trends, *Prog. Solid State Ch.*, 37 (2009) 15-39

MURUGAN, A. V, *et al.*, Preparation of nanocrystalline ferroelectric BaBi₄Ti₄O₁₅ by Pechini method, **Mater. Lett.**, 60, 1023-1025 (2006)

NALINI, G.; T. N. GURU ROW, G.T.N. Structure determination at room temperature and phase transition studies above T_c in ABi₄Ti₄O₁₅ (A=Ba, Sr, or Pb). **Bull. Mater. Sci.** 25 (2002) 275-281.

NETTO, S. M. **CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA DA INCORPORAÇÃO DE ÍONS COBRE(II) EM GOETHITA (α-FeOOH) SINTÉTICA**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Campinas, 2001.

NEWNHAM, R. E, *et al.*, Ferroelectric bismuth titanates, **Mat. Res. Bull.**, 6 [5] (1971) 1029-1033.

NOGUCHI, Y. *et al.* Crystal structure and polarization properties of ferroelectric Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂, **J. Korean. Phys. Soc.**, 55 (2009) 862-868.

- OSADA, M. *et al.* Cation distribution and structural instability in $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, **Jpn. J. Appl. Phys.**, 40, (2001) 5572–5.
- PASCOAL, C. *et al.* Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica** 48 (306) Abr/Mai/Jun 2002.
- PENG, Z. *et al.* Dielectric resonator antennas using high permittivity ceramics. **Ceramics International**, p. 1211-1214, 2004.
- PEREIRA, F. M. M. *et al.* Experimental and numerical investigation of a magnetic resonator antenna based on the M-type hexaferrite ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$). **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 52, n. 2, 2010.
- PETOSA, A. *et al.* Recent Advances in Dielectric Resonator Antenna Technology. **IEEE Antennas and Propagation Magazine**, v.40, n. 3, p. 35-48, 1998.
- PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Norwood, MA: Artech House, ISBN 978-1-59693-206-7, 2007.
- PIRES JÚNIOR, G. F. m. **Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) adicionadas com PbO e Bi_2O_3 para aplicação em dispositivos de RF e micro-ondas**. Dissertação (Dissertação de Mestrado)-Universidade Federal do Ceará, 2010.
- PIROVANO, C. *et al.* Modelling the crystal structure of Aurivillius phases. **Solid State Ionics**, 140, 115-123, 2001.
- POZAR, D. M. **Microwave Engineering**. 2^a ed, New York: John Wiley & Sons, Inc, 1998.
- PRASAD, N. V. *et al.*,. Electric studies on A- and B-site-modified $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic, **Ceram. Int.**, 35 (2009) 1057-1062
- PRIBOSIC, I. *et al.* Electrical properties of donor-and acceptor-doped $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. **J. Eur. Ceram. Soc.** 21 (2001) 1327-1331.
- RACHNA, S. *et al.* Correlating structure, dielectric and impedance studies with lanthanum-ion substitution in bismuth titanate, **Mat. Sci. Eng B-adv.**, 175 (2010) 207-212
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2^a ed, New York: Marcel Dekker, 2003.

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

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

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

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

RIETVELD, H. M. Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J. Appl. Crystallogr.** 2, 65 (1969).

RIVERA, I, *et al.*, Divide line between relaxor, diffused ferroelectric, ferroelectric and dielectric, **J. Solid State Commun.**, 149 (2009) 172-176

ROCHA, M.S.J. *et al.* High dielectric permittivity in the microwave region of SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) added La₂O₃, PbO and Bi₂O₃, obtained by mechanical alloying. **Phys. Scr.** 86 (2012) 025701 (9pp).

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

ROUT, S. K. *et al.* Frequency-temperature response of CaBi₄Ti₄O₁₅ ceramic prepared by soft chemical route: Impedance and modulus spectroscopy characterization. **J. Applied Physics**, v. 10, p. 917-922, 2010.

ROUT, S. K. *et al.* Phase transition in ABi₄Ti₄O₁₅ (A=Ca, Sr, Ba) aurivillius oxides prepared through a soft chemical route. **J. Appl. Phys.** 105 (2009) 024105.

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

SANTOS, M. R. P. *et al.* Electrical properties of the electroceramic composite in the microwave frequency range: Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ (PFN)–Cr_{0.75}Fe_{1.25}O₃ (CRFO) **Physica Scripta**, v.78, p. 65704-65709, 2008.

SAMARA, G. A, VENTURINI, E. L. Ferroelectric/relaxor crossover in compositionally disordered perovskites, **Phase Transit.**, 79, 1–2, (2006) 21–40

SAMARDZIJA, Z. *et al.* Quantitative WDXS microanalysis of bismuth-based $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ perovskites doped with Nb and Fe, **Mikrochim. Acta.**, 139, (2002) 159-163

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

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

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

SILVA, M. A. S. *et al.* Na alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (T_f). **J. Appl. Phys.** 112 (2012) 074106.

SIMÕES, A. Z. *et al.* Preparation of lanthanum doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by the polymeric precursors method, **Mater. Chem. Phys.**, 98 (2006) 481-485

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

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

SUBBARAO, E. C Systematics of bismuth layer compounds, **Ferroelectrics**, 12 (1996) 33-41

SUBBARAO, E.C. A Family of ferroelectric Bismuth Compounds. **J. Phys. Chem Solids**. 23 (1962) 665-676

SUBBANNA, G.N.; GURU ROW, T.N.; RAO, C.N.R.. Structure and dielectric properties of recurrent intergrowth structures formed by the Aurivillius family of bismuth oxides of the formula $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$. **J.Solid State Chem.** 86 (1990) 206-211.

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

- TAKAHASHI, M. et al., Estimation of ionic and hole conductivity in bismuth titanate polycrystals at high temperature, **Solid State Ionics**, 172 (2004) 325-329
- TELLIER, J. *et al.* Structural evolution in three and four-layer Aurivillius solid solution: A comparative study versus relaxor properties. **J. Solid State Sciences** 10 (2008) 177-185
- TELLIER, J. *et al.* Structure versus relaxor properties in Aurivillius type compounds. **J. Eur. Ceram.Soc.**27 (2007) 3687-3690
- J. TELLIER, J. *et al.* A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. **J. Solid State Chem.** 177 (2004) 1829 -1837
- THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to Powder Metallurgy**. The Institute of Materials, ISBN 0-901716-26-X, 1993.
- VERASTEGUI, T. M. N. Parte 6 - Casamento de Impedâncias. CEFET-PR-1999. Curso Furukawa. Disponível em: http://pessoal.utfpr.edu.br/thomaz/linhas&antenas/Parte6_x.pdf.
- VENKATESH, J.; MURTHY, V. R. K. Microwave dielectric properties of $(\text{Ba,Sr})(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ dielectric resonators. **Materials Chemistry and Physics**, v. 58, p. 276-279, 1999.
- VILLEGAS, M. *et al.*, Factor affecting the electrical conductivity of donor-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric ceramics, **J. Am. Ceram. Soc.**, 89 [9] (1999) 2411-2416
- XIE, D, W. PAN, D. Study on $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ nanoscaled powders prepared by sol-gel method, **Mater. Lett.**, 57, 2970-2974 (2003).
- XU, R. *et al.*, Effect of grain size on the dielectric behavior of layered perovskite $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric ceramics, **Phys. B**, 404 (2009) 2045-2046
- YASHIMA, M.; ALI, R. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO_3 . **Solid State Ionics**, v. 180, p. 120-126, 2009.
- YAO, Y. Y. *et al.*, Doping effect on the dielectric property in bismuth titanate, **J. Appl. Phys.**, 95 (2004) 3126-3130
- YEN, F.S. *et al.* Cubic to tetragonal phase transformation of ultrafine BaTiO_3 crystallites at room temperature. **Jpn. J. Appl. Phys.** 34 (1995) 6149 – 6155.

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

ZHAI, J. *et al.* Structural, dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by sol-gel process, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 37 (2004) 748-752

ZHAO, F. *et al.* Microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Ca}[\text{Ti}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 14, p. 3347-3352, 2005

ZHANG, L. N. *et al.* Electrical properties of layer structured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectrics with W^{6+} doping, **Integr. Ferroelectr**, 79 (2006) 253-263

ZHANGA, S. T. *et al.* Y. F. Chen, J. Wang, G. X. Cheng, Z. G. Liu, N. B. Ming, Ferroelectric properties of La and Zr substituted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films, **Appl. Phys. Lett.**, 84, (2004) 18, 3660.