



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE  
CHUMBO E BISMUTO NAS PROPRIEDADES  
DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA  
 $\text{BiNbO}_4$  E SUAS APLICAÇÕES EM RÁDIO  
FREQUÊNCIA E ANTENAS

**Autor:** José Silva de Almeida

**Orientador:** Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

Fortaleza, 18 de abril de 2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE FÍSICA

ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE CHUMBO E BISMUTO NAS  
PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA  $\text{BiNbO}_4$  E SUAS  
APLICAÇÕES EM RÁDIO FREQUÊNCIA E ANTENAS

Tese submetida à Coordenação do Curso  
de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal do Ceará, como  
requisito parcial para a obtenção do grau  
de Doutor em Física.

**Autor:** José Silva de Almeida

**Orientador:** Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

Fortaleza, 18 de abril de 2011

A448e Almeida, José Silva  
Estudo dos Efeitos da Adição de Chumbo e Bismuto nas Propriedades  
Dielétricas da Matriz Cerâmica BiNbO<sub>4</sub> e suas Aplicações em Rádio Frequência  
e Antenas / José Silva de Almeida, -- Fortaleza, 2011  
132 f.: Il. ; enc

Orientador: Antônio Sérgio Bezerra Sombra  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011

1. Física do Estado Sólido. 2. Ressonadores Dielétricos. 3. Antenas.  
I. Título.

CDD 530.41

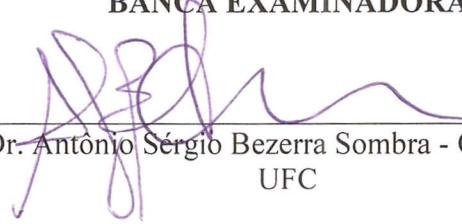
**José Silva de Almeida**

**Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica  $\text{BiNbO}_4$  e suas aplicações em rádio frequência e antenas**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

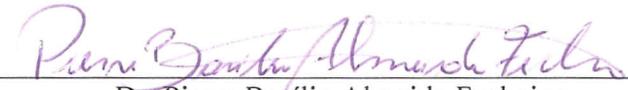
Aprovada em 18 / 04 / 2011

**BANCA EXAMINADORA**



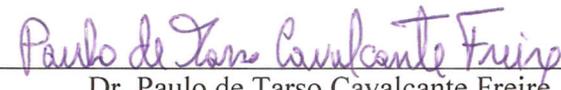
---

Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra - Orientador  
UFC



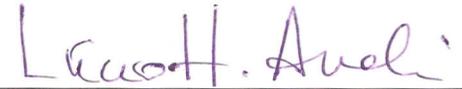
---

Dr. Pierre Basílio Almeida Fecheine  
UFC



---

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
UFC



---

Dr. Lúcio Hora Acioli  
UFPE



---

Dr. Mauro Miguel Costa  
UFMT

## **Dedicatória**

*Aos meus Pais*

*“Há pessoas que desejam saber só por saber, e isso é curiosidade; outras, para alcançarem fama, e isso é vaidade; outras, para enriquecerem com sua ciência, e isso é um negócio torpe; outras para serem edificadas, e isso é prudência; outras, para edificarem os outros, e isso é amor!” (São Tomás de Aquino)*

## Agradecimentos

Agradeço ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de realizar o doutorado nesta instituição e ao professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela orientação, incentivo e dedicação ao desenvolvimento deste trabalho. Sou grato, de forma muito especial, aos professores: Dr. Josué Mendes Filho e Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelo incentivo e apoio. Agradeço a todos os colegas do grupo de pesquisa LOCEM, aos professores do curso de pós-graduação em Física, pela formação e incentivo e a todos os servidores do Departamento de Física, em particular os funcionários da oficina mecânica, pela disponibilidade. Agradeço ao laboratório de difração de raios-x, na pessoa do professor Dr. José Marcos Sasaki, pela disponibilidade de realização de dezenas de medidas. Sou grato aos colegas: Marcelo, Tatiana, Roberval e Sara Rocha pelas contribuições ao longo deste trabalho e aos colegas e professores do LOCEM pela amizade e companheirismo. Agradeço a todos os colegas do curso de pós-graduação em Física da UFC (em especial: Apiano, Ana Tereza, Bruno e Sara Honorato) e a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para o desenvolvimento deste trabalho. Especiais agradecimentos aos financiadores dos projetos do grupo de pesquisa LOCEM: CNPq, CAPES, FUNCAP, Celéstica do Brasil - LTDA, Air Force Office of Scientific Research - AFOSR/USA e ORBISAT.

Fortaleza, Ceará  
18 de Abril de 2011

José Silva

# Índice

<b>Resumo</b> .....	vi
<b>Abstract</b> .....	vii
<b>Lista de Figuras</b> .....	viii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xi
<b>Lista de Siglas</b> .....	xii
<b>Motivação</b> .....	1
<b>Objetivos</b> .....	2
<b>1 – Introdução</b> .....	3
1.1 – Eletrocerâmicas.....	3
1.2 – Ressonadores Dielétricos .....	5
1.3 – Cerâmicas de Niobato de Bismuto (BiNbO <sub>4</sub> ).....	6
Referências .....	9
<b>2 – Métodos Experimentais</b> .....	13
2.1 – Difração de Raios X e Método Rietveld .....	13
2.2 – Permissividade e Relaxação Dielétrica .....	14
2.2.1 – Condutividade Elétrica em Sólidos .....	16
2.2.1.1 – Condução Iônica .....	18
2.2.1.2 – Condução Eletrônica .....	20
2.2.2 – Tempo de Relaxação Dielétrica .....	21
2.2.3 – Espectroscopia de Módulo elétrico .....	23
2.2.4 – Coeficiente de Temperatura da Capacitância .....	23
2.3 – Antenas Ressonadoras Dielétricas (ARD) .....	25
2.3.1 – Campos com ARD Cilíndrica .....	29
2.4 – Caracterização Elétrica em Microondas .....	31
2.5 – Simulação Numérica .....	34
2.5.1 – Carta de Smith e Coeficiente de Reflexão .....	34
2.5.2 – Potência de Radiação .....	37
2.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura .....	39
Referências .....	41
<b>3 – Procedimento Experimental</b> .....	46

3.1 – Síntese do BiNbO <sub>4</sub> .....	46
3.2 – Difração de Raios X .....	47
3.3 – Medidas das Propriedades Dielétricas .....	47
3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura .....	49
3.5 – Medidas Dielétricas em Microondas .....	49
3.5.1 – Preparação dos Ressonadores Dielétricos .....	49
3.5.2 – Método Hakki e Coleman .....	49
3.6 – Configuração Experimental de uma ARD .....	50
3.7 – Simulação Numérica de uma ARD .....	50
Referências .....	52
<b>4 – Resultados e Discussões</b> .....	<b>54</b>
4.1 – Análise dos diagramas DRX e Densidade do BNO .....	54
4.2 – Refinamento pelo Método Rietvelt .....	56
4.3 – Medidas Dielétricas à Temperatura Ambiente .....	58
4.4 – Medidas Dielétricas em Função da Temperatura .....	60
4.4.1 – Distribuição do Tempo de Relaxação .....	63
4.4.2 – Módulo Elétrico e Coeficiente de Temperatura da Capacitância .....	66
4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura .....	78
4.6 – Caracterização Elétrica em Microondas .....	83
4.7 – Antenas Ressonadoras Dielétricas .....	86
4.8 – Características de Radiação das ARD monopolo .....	96
Referências .....	104
<b>Conclusões</b> .....	<b>106</b>
<b>Perspectivas Futuras</b> .....	<b>107</b>
<b>Apêndice</b> .....	<b>108</b>
A – Artigos publicados em revistas internacionais .....	108
B – Trabalhos apresentados em Congressos .....	109
C – Participação em eventos .....	112
<b>Anexos</b> .....	<b>113</b>

## Resumo

Neste trabalho, as propriedades estruturais e dielétricas da fase triclinica ( $\beta$ ) de  $\text{BiNbO}_4$  com adição de óxidos (BNO:Y, Y=0,3,5,10% em peso de PbO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) foram investigadas em função da frequência e da temperatura para uso em ressoadores dielétricos e aplicações em dispositivos de rádio frequência e microondas. Nosso interesse foi obter dielétricos cerâmicos com uma permissividade dielétrica alta combinada com baixas perdas dielétricas e estabilidade térmica. Nas medidas realizadas em temperatura ambiente de 25°C obtivemos um alto valor da permissividade dielétrica ( $\epsilon'_r = 78,44$ ) com o BNO5Pb (5% de PbO) em 100kHz e um baixo valor da tangente de perda ( $\tan \delta = 2,19 \times 10^{-4}$ ) com o BNO3Pb (3% de PbO) em 33,69MHz. Com variação de temperatura e uma frequência fixa de 100kHz, obtivemos um alto valor da permissividade dielétrica com  $\epsilon'_r = 76,4$  a 200°C com o BNO5Pb e um baixo valor de perda dielétrica a 80°C com o BNO3Bi (3% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), com valor de  $\text{tg } \delta = 5,4 \times 10^{-3}$ . A medida do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) mostrou que a estabilidade térmica capacitiva pode ser alcançada, em 1MHz com o aumento do nível de adição de Bi ou Pb até obtermos o  $\text{TCC}=0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Para o BNO obtivemos um  $\text{TCC}=-55,06 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  que dopado com 3% de Bi passou para  $\text{TCC}=+86,74 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  e dopado com 3% de Pb passou para  $\text{TCC}=+208,87 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . As medidas na faixa de microondas de 4-6 GHz foram obtidas utilizando-se o método Hakki-Coleman. Com o BNO sinterizado a 1025°C por 3h, obtivemos um produto do fator de qualidade pela frequência de ressonância ( $Q_{xf}$ ) igual a 1470,75 GHz e uma permissividade dielétrica ( $\epsilon'_r$ ) igual a 31,38. Neste estudo obtivemos uma cerâmica BNO útil para o desenvolvimento de capacitores cerâmicos, aplicações em dispositivos de rádio frequência, dispositivos de microondas e desenvolvimento de ressoadores dielétricos.

Palavras chaves: Capacitores, Rádio frequência, Microondas, Dielétricos.

## Abstract

In this work, the structural and dielectric properties of triclinic phase ( $\beta$ )  $\text{BiNbO}_4$  with oxide additions ( $\text{BNO:Y}$ ,  $Y=0,3,5,10$  wt.% of  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) were investigated as a function of the frequency and temperature for use as dielectric resonators and applications in RF and microwaves devices. Our interest is to obtain dielectric ceramics with a high dielectric permittivity combined with low dielectric losses and thermal stability. In the measurements accomplished at room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) we obtained a high value of dielectric permittivity for  $\text{BNO5Pb}$  (5% of  $\text{PbO}$ ) with value of  $\epsilon'_r = 78.44$  at 100kHz and a low value of loss tangent for  $\text{BNO3Pb}$  (3wt.% of  $\text{PbO}$ ) with  $\tan \delta = 2.19 \times 10^{-4}$  at 33,69MHz. For the temperature varying and a fixed frequency of 100 kHz, we obtained a high value of dielectric permittivity to  $\epsilon'_r = 76.4$  at  $200^\circ\text{C}$  with  $\text{BNO5Pb}$  and a low value of dielectric loss at  $80^\circ\text{C}$  to  $\text{BNO3Bi}$  (3wt.% of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) with a value of  $\tan \delta = 5.4 \times 10^{-3}$ . The measurements temperature coefficient of capacitance (TCC) showed that the thermal capacitive stability can be reached, at 1MHz by increasing the addition level of Bi or Pb up to  $\text{TCC}=0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ . With BNO we have obtained a  $\text{TCC}=-55.06$  ppm/ $^\circ\text{C}$  that doped with 3% of Bi moved up for  $\text{TCC}=+86.74$  ppm/ $^\circ\text{C}$  and doped with 3% of Pb it passed to  $\text{TCC}=+208.87$  ppm/ $^\circ\text{C}$ . The measurements in the microwave range of 4-6 GHz were obtained using the Hakki-Coleman method. For the BNO, sintering at  $1025^\circ\text{C}$  for 3h, we obtained a product of quality factor for the resonance frequency ( $Qxf$ ) equal to 1470.75 GHz and a dielectric permittivity ( $\epsilon'_r$ ) equal to 31.38. In this study we obtained a ceramic BNO useful for the development of ceramic capacitors, radio-frequency device, microwave devices and dielectric resonator developments.

Key words: Capacitors. Radio-frequency. Microwaves. Dielectric.

## Lista de Figuras

Fig. 2.1 – Ilustração esquemática da blindagem de íons.....	18
Fig. 2.2 – Ilustração esquemática da barreira de energia potencial. ....	19
Fig. 2.3 – Diferentes geometrias para os RD.....	28
Fig. 2.4 – Desenho das configurações de campo da ARD cilíndrica .....	31
Fig. 2.5 – Configuração de um RD entre as placas condutoras paralelas.....	32
Fig. 2.6 – Medida experimental de um ressonador padrão .....	33
Fig. 2.7 – Resistências e Reatâncias na carta de Smith.....	35
Fig. 2.8 – Coordenadas convencionais de uma antena.....	37
Fig. 3.1 – Geometria da ARD cilíndrica .....	51
Fig. 4.1 – Diagrama de difração de Raios-X do BNO calcinado .....	55
Fig. 4.2 – Diagrama de difração de Raios-X do BNO sinterizado.....	56
Fig. 4.3 – Refinamento através método Rietveld do BNO calcinado .....	57
Fig. 4.4 – Permissividade dielétrica em função da frequência para BNO .....	58
Fig. 4.5 – Tangente de perda em função da frequência para BNO .....	59
Fig. 4.6 – Permissividade dielétrica e tangente de perda com temperatura.....	61
Fig. 4.7 – Dados experimentais da constante dielétrica e tangente de perda .....	62
Fig. 4.8 – Tempo de relaxação do BNO; BNO3Pb; BNO5Pb e BNO10Pb.....	66
Fig. 4.9 – Módulo real em função da frequência para o BNO .....	67
Fig. 4.10 – Módulo imaginário em função da frequência para o BNO .....	68
Fig. 4.11 – Gráfico Cole-Cole na região de relaxação do BNO .....	68
Fig. 4.12 – Módulo real em função da frequência do BNO3Pb.....	69
Fig. 4.13 – Módulo Imaginário em função da frequência do BNO3Pb.....	69
Fig. 4.14 – Gráfico Cole-Cole na região de relaxação do BNO3Pb.....	70
Fig. 4.15 – Módulo real em função da frequência do BNO5Pb.....	70
Fig. 4.16 – Módulo Imaginário em função da frequência do BNO5Pb.....	71

Fig. 4.17 – Gráfico Cole-Cole na região de relaxação do BNO5Pb.....	71
Fig. 4.18 – Módulo real em função da frequência do BNO10Pb.....	72
Fig. 4.19 – Módulo Imaginário em função da frequência do BNO10Pb.....	72
Fig. 4.20 – Gráfico Cole-Cole na região de relaxação do BNO10Pb.....	73
Fig. 4.21 – Energia de ativação do processo de relaxação do BNO.....	76
Fig. 4.22 – Energia de ativação do processo de relaxação do BNO3Bi.....	76
Fig. 4.23 – Energia de ativação do processo de relaxação do BNO3Pb.....	77
Fig. 4.24 – Energia de ativação do processo de relaxação do BNO5Pb.....	77
Fig. 4.25 – Energia de ativação do processo de relaxação do BNO10Pb.....	78
Fig. 4.26 – Micrografias MEV da amostra BNO.....	79
Fig. 4.27 – Micrografias MEV da amostra BNO10Bi.....	80
Fig. 4.28 – Micrografias MEV da amostra BNO3Pb.....	81
Fig. 4.29 – Micrografias MEV da amostra BNO10Pb.....	82
Fig. 4.30 – Permissividade dielétrica do BNO na faixa de microondas.....	85
Fig. 4.31 – Tangente de Perda do BNO na faixa de microondas.....	85
Fig. 4.32 – Perda de retorno para as ARD originárias do BNO.....	86
Fig. 4.33 – Perda de retorno simulada e experimental do BNO.....	89
Fig. 4.34 – Perda de retorno simulada e experimental do BNO5Bi.....	89
Fig. 4.35 – Perda de retorno simulada e experimental do BNO10Bi.....	90
Fig. 4.36 – Perda de retorno simulada e experimental do BNO5Pb.....	90
Fig. 4.37 – Perda de retorno simulada e experimental do BNO10Pb.....	91
Fig. 4.38 – Impedância real dos ressoadores dielétricos.....	93
Fig. 4.39 – Impedância imaginária dos ressoadores dielétricos.....	93
Fig. 4.40 – Carta de Smith do BNO.....	94
Fig. 4.41 – Carta de Smith do BNO5Bi.....	94
Fig. 4.42 – Carta de Smith do BNO10Bi.....	95

Fig. 4.43 – Carta de Smith do BNO5Pb.....	95
Fig. 4.44 – Carta de Smith do BNO10Pb.....	96
Fig. 4.45 – Diagrama de radiação do BNO.....	97
Fig. 4.46 – Diagrama de radiação do BNO5Bi.....	98
Fig. 4.47 – Diagrama de radiação do BNO10Bi.....	98
Fig. 4.48 – Diagrama de radiação do BNO5Pb .....	99
Fig. 4.49 – Diagrama de radiação do BNO10Pb .....	99
Fig. 4.50 – Ganho total da ARD monopolo BNO....	101
Fig. 4.51 – Ganho total da ARD monopolo BNO5Bi.....	101
Fig. 4.52 – Ganho total da ARD monopolo BNO10Bi.....	102
Fig. 4.53 – Ganho total da ARD monopolo BNO5Pb.....	102
Fig. 4.54 – Ganho total da ARD monopolo BNO10Pb.....	103

## Lista de Tabelas

Tab. 4.1 - Identificação das amostras BNO e densidades.....	55
Tab. 4.2 - Parâmetros estruturais do BNO.....	57
Tab. 4.3 – Propriedades dielétricas das cerâmicas BNO.....	60
Tab. 4.4 – Perda e permissividade dielétrica relativa com temperatura.....	63
Tab. 4.5 – Módulo e tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ) para o BNO.....	64
Tab. 4.6 – Módulo e tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ) para o BNO3Pb.....	65
Tab. 4.7 – Módulo e tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ) para o BNO5Pb.....	65
Tab. 4.8 – Módulo e tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ) para o BNO10Pb.....	65
Tab. 4.9 – Valores de TCC em função da frequência.....	74
Tab. 4.10 – Condutividade variando com temperatura.....	75
Tab. 4.11 – Medidas em microondas das amostras BNO.....	84
Tab. 4.12 – Medidas em microondas com diferença de temperatura.....	84
Tab. 4.13 – Frequência de ressonância e Largura de Banda.....	87
Tab. 4.14 – Perda de retorno das antenas .....	88
Tab. 4.15 – Parâmetros utilizados na simulação.....	88
Tab. 4.16 – Características da linha de transmissão.....	92
Tab. 4.17 – Ganho, diretividade e eficiência de radiação.....	100

## Lista de Siglas

UFC – Universidade Federal do Ceará

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TCC – *Temperature Coefficient of Capacitance* (Coeficiente de Temperatura da Capacitância)

BNO – Niobato de Bismuto

DRX – Difração de Raios X

RF – Rádio Frequência

ARD – (Antena Ressonadora Dielétrica)

TE – Transversal Elétrico

TM – Transversal Magnético

EDX – Energia Dispersiva de raios-X

HF – *High Frequency* (Frequência Elevada)

HFSS – *High Frequency Structure Simulator* (Simulador de Estrutura de Alta Frequência)

UHF – *Ultra High Frequency* (Frequência Ultra-Elevada)

# Capítulo I

---

## Motivação

Neste trabalho, fomos motivados a utilizar o niobato de bismuto ( $\text{BiNbO}_4$ ) como material cerâmico dielétrico por causa de sua alta permissividade dielétrica e sua baixa perda. O uso deste tipo de material cerâmico proporciona uma redução no tamanho das antenas e uma boa integração com circuitos de microondas. Além disso, as cerâmicas de niobato de bismuto possuem baixo peso, ocupam um pequeno volume, possuem uma baixa temperatura de sinterização, os materiais constituintes são de fácil aquisição e a sua obtenção é relativamente simples e de baixo custo.

A permissividade dielétrica relativa com valores elevados é de grande importância em substratos cerâmicos para serem usados na fabricação de dispositivos de microondas porque permitem a redução das dimensões destes dispositivos. Outro fator importante é reduzir as perdas dielétricas de forma a estreitar a largura de banda da antena baseada em materiais cerâmicos. Algumas das características básicas das cerâmicas dielétricas que são usadas em ressoadores com frequência na faixa de microondas são: um alto valor da permissividade dielétrica relativa, um alto fator de qualidade  $Q$  para assegurar a seletividade da frequência de ressonância, permitindo a redução de ruídos e interferências e um baixo valor da variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ).

O tamanho característico de uma antena ressoadora dielétrica é proporcional ao comprimento de onda de operação no ressoador dielétrico  $\lambda_D$  dado pela equação:

$$\lambda_D = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1.1)$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância, e  $\epsilon_r$  é a permissividade dielétrica do material [10]. Com isto vemos que, para termos uma menor dimensão da antena é necessário um menor comprimento de onda de operação no ressoador dielétrico que será obtido somente quando tivermos um valor elevado da permissividade dielétrica relativa. Tipicamente, o valor do fator de qualidade que é caracterizado pela tangente de perdas  $Q=1/tg\delta$ , necessário para um ressoador dielétrico deve ser de  $Q>1000$ . A estabilidade térmica da frequência determina o grau de confiabilidade de um dispositivo de microondas, quando esse dispositivo esteja sujeito a variações de temperatura. Um material cerâmico que tenha um baixo valor do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância mantém, portanto, a eficiência da antena com relação às mudanças na temperatura do meio ambiente. A cerâmica niobato de bismuto (BNO) possui um coeficiente de temperatura da frequência de ressonância médio em torno de  $\tau_f \approx 50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Assim, o BNO apresenta-se como um ótimo candidato para aplicações tecnológicas como dispositivos de microondas, rádio frequência e antenas.

## Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo obter e caracterizar matrizes cerâmicas para aplicação em dispositivos de rádio frequência (RF), dispositivos de microondas (MW) e antenas ressoadoras dielétricas cilíndricas. Os requisitos necessários para o uso destes materiais como componentes de rádio frequência, microondas e antenas são diversos e dependentes do tipo de aplicação. Podemos, entretanto, orientar o nosso objetivo na necessidade de que o material cerâmico possua baixas perdas dielétricas e alta permissividade dielétrica ( $\epsilon_r$ ). Outro fator importante é a estabilidade térmica da frequência de ressonância ( $\tau$ ) e da capacitância (TCC), necessária em aplicação tecnológica.

Nosso objetivo é analisar as propriedades dielétricas e estruturais de materiais cerâmicos à base de niobato de bismuto e a aplicação desses materiais, investigar as características no processo de sinterização da cerâmica BNO

utilizando a adição dos óxidos PbO e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, analisar a relação entre as temperaturas de sinterização e as propriedades dielétricas da cerâmica BNO com e sem a adição de óxidos.

## 1 Introdução

### 1.1 Eletrocerâmicas

A evolução das cerâmicas comuns para as cerâmicas avançadas ampliou o significado da palavra cerâmica para o qual ela agora descreve "artigos sólidos que têm como componente essencial materiais inorgânicos não metálicos" [2]. Nesta tese, o termo "cerâmica" será restrito aos materiais policristalinos, inorgânicos, não metálicos que adquiram a sua resistência mecânica através de um processo de queima ou sinterização.

Com o avanço da ciência do processamento cerâmico e com o desenvolvimento dos equipamentos eletro-eletrônicos as novas cerâmicas ganharam grande importância no grupo dos chamados novos materiais. Elas são de especial interesse porque podem ser produzidas com larga gama de propriedades distintas de acordo com o interesse. Elas são desenvolvidas com a finalidade de satisfazerem necessidades particulares como uma maior resistência à temperatura, boas propriedades mecânicas, propriedades elétricas especiais, maior estabilidade química.

O termo "eletrocerâmica" é utilizado para descrever os materiais cerâmicos que possuem propriedades elétricas, magnéticas, ou óticas específicas, podendo atuar como isoladores, materiais ferroelétricos, cerâmicas altamente condutoras, eletrodos, sensores e atuadores. Os materiais eletrocerâmicos de aplicação tecnológica incluem ferritas, substratos eletrônicos para capacitores de multicamadas, transdutores piezelétricos e termistores. O uso de cerâmica como dielétrico para capacitores tem a desvantagem de que não são facilmente preparadas em forma de placas finas e mesmo se isso for conseguido, são extremamente frágeis. No entanto, a mica (um monocrystal mineral silicato) tem sido amplamente utilizada em capacitores e pode ser conseguida em placas

bastante estáveis, mas a permissividade dielétrica desse material por ser de valor baixo ( $\epsilon_r' < 10$ ) tem limitado a sua utilização [1]. A introdução de titânio ( $\epsilon_r' \approx 100$ ) em 1930 [1] levou ao desenvolvimento de capacitores com valores na faixa de 1000 pF em tamanhos convenientes, mas com um elevado coeficiente de temperatura negativo que compromete a estabilidade térmica capacitiva. A partir de composições de titanatos e zirconatos obtiveram-se permissividades relativas próximas a 30 com baixos coeficientes de temperatura. A situação foi alterada no final da década de 1940 com o surgimento de cerâmicas com altas constante dielétricas, baseadas em titanato de bário ( $\epsilon_r' \approx 2000-10000$ ). Pequenas placas ou tubos, com espessura de 0,2 a 1,0 mm possibilitaram combinações de capacitância e tamanho úteis para muitas aplicações [1].

O desenvolvimento dos transistores e circuitos integrados levou a uma procura por alta capacitância e pequena dimensão, o que foi conseguido com estruturas monolíticas de multicamadas. Nesses tipos de estruturas, são feitos filmes finos de polímeros orgânicos preenchidos com cerâmica em pó. Padrões de tintas metálicas são depositados como desejados para formar elétrodos. Os filmes são empilhados e pressionados para formar blocos. Após a queima da matéria orgânica e sinterização, unidades robustas em multicamadas com dielétricos de espessura abaixo de 5  $\mu\text{m}$  têm sido obtidas. Essas unidades desempenham funções de acoplamento e desacoplamento entre circuitos integrados semicondutores [1]. A estrutura monolítica de multicamada pode ser aplicada a qualquer cerâmica dielétrica; e estruturas multicamadas são objetos de desenvolvimento contínuo para uma variedade de aplicações. Em especial, a chamada tecnologia LTCC, "*low temperature co-fired ceramic*" é intensamente adotada para encapsulamento de dispositivos eletrônicos [1].

As cerâmicas compreendem cristalitos que podem variar em estrutura e composição, bem como no tamanho, na forma e nas tensões internas às quais estão sujeitos. Além disso, as interfaces entre cristalitos são regiões em que ocorrem mudanças na orientação da rede cristalina, muitas vezes acompanhadas por diferenças na composição e efeitos elétricos. Como consequência, é muito difícil calcular precisamente o comportamento das cerâmicas [1].

O estudo das propriedades de monocristal dos principais componentes das cerâmicas pode produzir resultados significativos sobre o comportamento das

cerâmicas. No entanto, o crescimento de monocristais é geralmente uma tarefa difícil e demorada e o estudo das complexidades das microestruturas a partir do estudo dos seus correspondentes monocristais ainda é muito incerto, para que isso seja, de fato, um bom caminho para a compreensão da microestrutura das cerâmicas [1].

## 1.2 Ressonadores Dielétricos

A existência de ressoadores de microondas na forma de esferas dielétricas e toróides foi demonstrado teoricamente em 1939 por Richtinger [3], e seus modos foram analisados inicialmente em 1960 por Okaya e Barash [4]. O termo microonda se refere aos sinais alternados com frequência entre 300 MHz e 300 GHz [5], com um correspondente comprimento de onda entre  $\lambda=1m$  e  $\lambda=1mm$ , respectivamente. Os sistemas de comunicação sem fio, usando microondas para transportar informações, têm evoluído cada vez mais. As microondas são capazes de transportar mais informação do que as ondas de rádio devido a suas maiores frequências [6], que resultam em uma ampla largura de banda. Esses sistemas incluem telefones celulares (900 MHz), internet sem fio (2,4 GHz) e comunicação via satélite. Os mesmos utilizam componentes magnéticos e dielétricos de microondas, tais como os ressoadores para acoplagem, seleção e filtragem das microondas.

O desenvolvimento de materiais cerâmicos de baixa perda no final de 1960 abriu caminho para o uso desses ressoadores dielétricos como componentes de alto fator de qualidade  $Q$  (baixa perda) para aplicações em circuitos, tais como filtros e osciladores, oferecendo mais uma alternativa compacta para o guia de onda ressonador de cavidade e uma tecnologia mais acessível para integração de circuito impresso [7-9]. Para aplicações nesses circuitos, os ressoadores dielétricos são tipicamente moldados em formas cilíndricas utilizando-se materiais com uma constante dielétrica relativamente alta ( $\epsilon_r \geq 35$ ), para manter a compactação [10]. O estudo de ressoadores dielétricos como componentes de antenas iniciou-se intensamente no começo de 1980 com a investigação das características das formas retangulares, cilíndricas e hemisféricas por Long,

McAllister, e Shen [11-13]. Análises dos modos ressonantes dessas formas, padrões de radiação e métodos do modo de excitação tornaram evidente que estes ressoadores dielétricos poderiam ser usados como antenas e oferecendo uma alternativa nova e atrativa para os tradicionais radiadores de baixo ganho. Nesta década viu-se também uma demonstração do primeiro arranjo linear de antenas ressoadoras dielétricas por Birand e Gelsthorp [14] e o primeiro arranjo planar por Haneishi e Takazawa [15].

No começo de 1990, a ênfase esteve sobre várias investigações na busca de mecanismos para excitar as ARD e sobre aplicações de várias técnicas analíticas ou numéricas para determinação da impedância de entrada e do fator da qualidade (Q). Um número significativo desta caracterização foi conseguido por dois grupos de pesquisa; o primeiro grupo foi conduzido por Kishk, Glisson, e Junker [16-18] e o outro grupo por Luk e Leung [19]. Grande parte do trabalho inicial para caracterizar o desempenho dos componentes de antenas ressoadoras dielétricas foi resumido em um artigo em 1994 por Mongia e Bhartia [20], que também sugeriram padronizar a nomenclatura do modo e forneceram um conjunto de equações simples para determinar a frequência ressonante e o fator de qualidade para diversas formas de antenas ressoadoras dielétricas.

### 1.3 Cerâmicas de Niobato de Bismuto ( $\text{BiNbO}_4$ )

Dielétricos usados em microondas foram amplamente investigados para o uso de ressoadores e filtros nos sistemas de comunicação móveis e satélite. Compostos de perovskita complexa tais como  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (BZT) e  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (BMT) apresentam excelentes propriedades dielétricas em microondas [21,22]. Em contrapartida, são necessárias temperaturas de sinterização bastante altas ( $>1400$  °C) para se obter estes compostos cerâmicos. Eles não são apropriados para serem usados em dispositivos de microonda de multicamada por tecnologia LTCC por causa da alta temperatura. Dielétricos usados em microondas com baixa temperatura de calcinação são necessários para uso de condutores com baixo ponto de fusão tais como prata e cobre. As cerâmicas  $\text{BiNbO}_4$  (BNO) foram obtidas com uma baixa temperatura de

sinterização [23]. Kagata *et al.* [24] relataram as propriedades das cerâmicas BNO em microondas. A densificação das cerâmicas BNO sem a adição de óxido de baixo ponto de fusão é difícil de ser obtida. Eles obtiveram a densificação com a adição de  $V_2O_5$  e  $CuO$  e encontraram uma permissividade dielétrica com valor de  $\epsilon_r=43$  e um produto do fator de qualidade pela frequência de ressonância de  $Qxf=10000-17000\text{ GHz}$ . Estes pesquisadores obtiveram também, o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância  $\tau_f > 0\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  com adição de  $V_2O_5$  e  $\tau_f < 0\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  com adição de  $CuO$ . Foi observado que o  $\tau_f = 0\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  pode ser obtido pela adição conjunta de  $CuO$  e  $V_2O_5$  [24]. Cheng *et al.* obtiveram as cerâmicas  $BiNbO_4$  com 0,5% (percentual em peso) de adição de  $CuO$  com propriedades: permissividade dielétrica de  $\epsilon_r = 46$ , o produto do fator de qualidade pela frequência de ressonância de  $Qxf = 10070\text{ GHz}$  (6,25 GHz) e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância de  $\tau_f = -20,8\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  depois de calcinar a  $800^\circ\text{C}$  por 3h e sinterizar a  $920^\circ\text{C}$  por 4h [25]. Huang *et al.* obtiveram as cerâmicas  $BiNbO_4$  com 0,5% (percentual em peso) de adição de  $CuO$  com propriedades: permissividade dielétrica de  $\epsilon_r = 43,3$ ; um produto  $Qxf = 13000\text{ GHz}$  (6,3 GHz) e um  $\tau_f \approx 15\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  depois de calcinar a  $800^\circ\text{C}$  por 3h e sinterizar a  $900^\circ\text{C}$  por 3h [26].

Recentemente, Liou *et al.* prepararam cerâmicas dielétricas de microondas tais como  $BaTi_4O_9$ ,  $(Ba_xSr_{1-x})(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $(Pb,Ca)(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{1-x}Ti_xO_3$ ,  $Ba_5Nb_4O_{15}$ ,  $Sr_5Nb_4O_{15}$ ,  $CaNb_2O_6$ ,  $ZnNb_2O_6$ , e  $MgTiO_3-MgTi_2O_5$  usando processo de reação por sinterização [27–33].

O niobato de bismuto (BNO), um material dielétrico promissor, existe em dois polimorfos, uma fase ortorrômbica ( $\alpha$ ) a baixa temperatura e uma fase triclinica ( $\beta$ ) a alta temperatura. Uma transição de fase irreversível (no pó) ocorre da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  a  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  [34]. O BNO triclinico (fase  $\beta$  em alta temperatura) e o isoestrutural BTO ( $BiTaO_4$ ) foram primeiramente relatados por Aurivellius em 1951 [35]. Posteriormente, Roth e Waring [36,37] publicaram a existência da modificação ortorrômbica, à baixa temperatura (fase  $\alpha$ ), e os dados de difração de raios-x do pó mostraram que a forma a baixa temperatura (abaixo de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) está intimamente relacionada à estrutura do  $SbTaO_4$ . Da literatura acima, podemos concluir que o BNO- $\beta$  tem um volume da célula unitária menor e

uma estrutura mais estável do que o BNO- $\alpha$  [38]. Subramanian e Calabrese [39] relataram o crescimento de monocristais de BNO- $\alpha$  em 1993 a partir de fluxo BiOF abaixo de 900°C. Eles relataram que a diferença estrutural entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  poderia explicar o caráter da natureza irreversível da transformação entre as duas fases. As cerâmicas dielétricas à base de bismuto são conhecidas como materiais de baixa temperatura e têm sido estudadas para capacitores cerâmicos de multicamadas [40]. Uma cerâmica BNO com propriedades dielétricas práticas na frequência de microondas, no entanto, foi desenvolvido por Kagata *et al.* [24]. Eles descobriram que as cerâmicas BNO são difíceis de serem densificadas sem adição de óxido de baixo ponto de fusão. As propriedades dielétricas podem variar amplamente entre os sólidos e são uma função da temperatura, frequência de campo aplicado, umidade, estrutura de cristal, e outros fatores externos. Para funções capacitivas, é necessária uma alta permissividade dielétrica relativa juntamente com baixas perdas dielétricas. Dispositivos de multicamadas têm sido desenvolvidos para reduzir o tamanho dos dispositivos de microondas em sistemas de comunicação de rádio móvel [41].

Neste trabalho, utilizamos o niobato de bismuto (BNO) com a adição de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) e óxido de chumbo (PbO) como base para se projetar e obter substratos dielétricos cerâmicos com uma permissividade dielétrica alta combinada com baixas perdas dielétricas. Esses substratos foram empregados em dispositivos de antenas ressoadoras dielétricas cilíndricas para operar na faixa de frequência de microondas compreendida entre 2,8-3,4 GHz. Também, foram empregados em dispositivos de microondas compreendido na faixa de 4-6 GHz, e em dispositivos de rádio frequência. As características de sinterização das cerâmicas BNO com diferentes adições de PbO e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foram investigadas neste estudo. Usamos as quantidades de óxidos para baixar a temperatura de sinterização e melhorar as propriedades dielétricas das cerâmicas BNO. As relações entre as temperaturas de sinterização e as propriedades dielétricas das cerâmicas BNO com a adição dos óxidos PbO e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foram investigadas neste estudo.

## Referências

- [1]. Moulson, A. J., Herbert, A. J. *Eletroceramics*, 2nd Ed, Wiley, New York, 2003.
- [2] Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*, 2a Ed Wiley, New York, 1976.
- [3] Richtinger, R. D., "Dielectric Resonators," *Journal of Applied Physics*, Vol. 10 June 1939, pp.391-398.
- [4] Okaya, A., and L. F. Barash, "The Dielectric Microwave Resonator," *Proceedings of the IRE*, Vol. 50 Oct. 1962, pp. 2,081-2,092.
- [5]. Pozar, D. M., *Microwave Engineering*, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc.,1998.
- [6]. Shirey, H. M., *Low Temperature Synthesis of the Microwave Dielectric Material, Barium Magnesium Tantalate (BMT)*, 125 f. Dissertation (Degree of Master of Science), University of Pittsburgh, 2002
- [7] Cohn, S. B., "Microwave Bandpass Filters Containing High Q Dielectric Resonators," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol. 16 April 1968, pp. 218-227.
- [8] Cohn, S. B., "Microwave Dielectric Resonators," *Microwave Journal*, Sept. 1986, pp. 189-200.
- [9] Kajfez, D., and P. Guillon, (eds.), *Dielectric Resonators*, Dedham, MA: Artech House, 1986.
- [10] Aldo Petosa, *Dielectric Resonator Antenna Handbook*, Norwood, MA: Artech House, 2007.
- [11] Long, S. A., M. W. MacAllister, and L. C. Shen, "The Resonant Cylindrical Dielectric Cavity Antenna," *IEEE Transactions on Antennas and propagation*, Vol. 31, No. 3, March 1983, pp. 406-412.
- [12] MacAllister, M. W., and S. A. Long, "Rectangular Dielectric-Resonator Antenna," *IEE Electronics Letters*, Vol. 19, March 1983, pp. 218-219.
- [13] MacAllister, M. W., and S. A. Long, "Resonant Hemispherical Dielectric Antenna," *IEE Electronics Letters*, Vol. 20, Aug. 1984, pp. 657-659.
- [14] Birand, M. T., and R. V. Gelsthorpe, "Experimental Millimetric Array Using Dielectric Radiators Fed by Means of Dielectric Waveguide," *IEE Electronics Letters*, Vol. 17, No. 18, Sept. 1981, pp. 633-635.

- [15] Haneishi, M., and H. Takazawa, "broadband Circularly Polarised Planar Array Composed of a Pair of Dielectric Resonator Antenna," IEE Electronics Letters, Vol. 21, No. 10, May 1985, pp. 437-438.
- [16] Kishk, A. A., A. W. Glisson, and J. P. Junker, " Study of Broadband Dielectric Resonator Antennas," 1999 Antenna Applications Symposium, Allerton Park, Monticello, IL, Sept.1999, pp. 45-68.
- [17] Kishk, A. A., A. W. Glisson, and J. P. Junker, " Bandwidth Enhancement for Split Cylindrical Dielectric Resonator Antennas," Journal of Progress in Electromagnetics Research, Vol.33, 2001, pp. 97-118.
- [18] Kishk, A. A., A. W. Glisson, and J. P. Junker, " Bandwidth Enhancement for Split Cylindrical Dielectric Resonator Antennas," Journal of Electromagnetic Waves and Applications, Vol.15, No. 6, 2001, pp. 777-778.
- [19] Luk, K. M, and K. W. Leung (eds.), "Dielectric Resonator Antennas," Hertfordshire, England: Research Studies Press, 2003.
- [20] Mongia, R. K., and P. Bhartia, "Dielectric Resonator Antennas – A Review and General Design Relations for Resonant Frequency and Bandwidth," International Journal of Microwave and Millimeter-Wave Computer-Aided Engineering, Vol. 4, No. 3, 1994, pp. 230-247.
- [21] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda, H. Ouchi, Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies, J. Am. Ceram. Soc., 66 (6) (1983), pp. 233–241.
- [22] S. Nomura, K. Toyama, K. Kaneta, Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with temperature stable high dielectric constant and low microwave loss, Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982), L624–L626.
- [23] Yi-Cheng Liou, Wen-Chou Tsai, Hong-Meng Chen, Low-temperature synthesis of BiNbO<sub>4</sub> ceramics using reaction-sintering process, Ceramics International, 35 (2009), pp. 2119–2122.
- [24] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, I. Kameyama, Low-fire bismuth-based dielectric ceramics for microwave use, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), pp. 3152–3155.
- [25] C. -M. Cheng, S. -H. Lo, C. -F. Yang, The effect of CuO on the sintering and properties of BiNbO<sub>4</sub> microwave ceramics, Ceram. Int., 26 (2000), pp. 113–117.
- [26] C. -L. Huang, M. -H. Weng, C. -C. Yu, Low firable BiNbO<sub>4</sub> based microwave dielectric ceramics, Ceram. Int., 27 (2001), pp. 343–350.

- [27] Y. -C. Liou, C. -T. Wu, K. -H. Tseng, T.C. Chung, Synthesis of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics by reaction-sintering process, *Mater. Res. Bull.*, 40 (9) (2005), pp. 1483–1489.
- [28] Y. -C. Liou, J. -H. Chen, H. -W. Wang, C.-Y. Liu, Synthesis of (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics by Reaction-Sintering Process and Microstructure, *Mater. Res. Bull.*, 41 (3) (2006), pp. 455–460.
- [29] Y. -C. Liou, M. -H. Weng, J. -H. Chen, H. -Y. Lu, Synthesis of (Pb,Ca)(-Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramics by a reaction-sintering process, *Mater. Chem. Phys.*, 97 (1) (2006), pp. 143–150.
- [30] Y. -C. Liou, W. -H. Shiue, C. -Y. Shih, Microwave ceramics Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Sr<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> prepared by a reaction-sintering process, *Mater. Sci. Eng. B*, 131 (2006), pp. 142–146.
- [31] Y. -C. Liou, M. -H. Weng, C. -Y. Shiue, CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics prepared by a reaction-sintering process, *Mater. Sci. Eng. B*, 133, (2006), pp. 14–19.
- [32] Y. -C. Liou, Y. -L. Sung, Preparation of columbite MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics by reaction-sintering, *Ceram. Int.*, 34 (2008), pp. 371–377.
- [33] Y. -C. Liou, S. -L. Yang, Calcium doped MgTiO<sub>3</sub>-MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics prepared using a reaction-sintering process, *Mater. Sci. Eng. B*, 142 (2007), pp. 116–120.
- [34] Scott S. Dunkle and Kenneth S. Suslick, Photodegradation of BiNbO<sub>4</sub> Powder during Photocatalytic Reactions, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 24, 2009.
- [35] B. Aurivellius, *Ark. Kemi*, X-ray Investigations on BiNbO<sub>4</sub>, BiTaO<sub>4</sub> and BiSbO<sub>4</sub> Vol. 3, p. 153–161, (1951).
- [36] R. S. Roth and J. L. Waring, “Phase Equilibrium Relations in the Binary System Bismuth Sesquioxide-Niobium Pentoxide,” *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 66A, 451–63, (1962).
- [37] R. S. Roth and J. L. Waring, Synthesis and Stability of Bismutotantalite, Stibiotantalite and Chemically Similar ABO<sub>4</sub> Compounds, *American Mineralogist*, Vol. 48, p. 1348 (1963).
- [38] Di Zhou, Hong Wang, Xi Yao, Xiaoyong Wei, Feng Xiang, and Lixia Pang, Phase transformation in BiNbO<sub>4</sub> ceramics, *Applied Physics Letters*, Vol. 90, p. 172910 (2007).
- [39] M. A. Subramanian and J. C. Calabrese, Crystal Structure of the Low Temperature form of Bismuth Niobium Oxide [ $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub>], *Materials Research Bulletin*, Vol. 28, pp. 523-529 (1993).

[40] Eung Soo Kim, Woong Choi, Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of  $\text{BiNbO}_4$ , *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006), pp. 1761-1776.

[41] Di Zhou, Hong Wang, Xi Yao, Layered complex structures of  $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3})\text{O}_7$  and  $\text{BiNbO}_4$  dielectric ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007), pp. 151–153.

# Capítulo II

---

## 2 Métodos Experimentais

### 2.1 Difração de Raios X e Método Rietveld

A difração de raios X é um método de análise muito utilizado na caracterização de materiais. A caracterização da estrutura cristalina com relação às dimensões da célula unitária, a densidade e a distribuição atômica é importante para o controle do processo de fabricação. A difração de raios X é um método que possibilita a análise qualitativa e quantitativa de fases, a determinação da cristalinidade, os parâmetros da rede cristalina, e as medidas de tensão residual e textura [1]. A quantificação das fases é uma etapa fundamental na determinação da estrutura, propriedades e aplicações de um material. A análise quantitativa de fases é baseada no cálculo das intensidades integradas dos picos de difração. Foram desenvolvidos vários métodos de análise quantitativa de fases como o método de difração por absorção, o método da comparação direta, o método de matriz, o método polimorfo, etc. [2,3]. A precisão das intensidades de reflexão obtidas é determinante para a eficiência destes métodos, além, da utilização de padrões para construção de curvas de calibração.

Rietveld (1969) [4] desenvolveu um método para refinamento de estruturas, que foi estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases. O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. Para a aplicação do método, é necessário que a estrutura cristalina de cada fase seja conhecida, assim como dados de difração de raios X ou nêutrons por policristais. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e

parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados [1].

Este método tem como principal vantagem a obtenção de um padrão de difração utilizando modelos matemáticos, tornando desnecessária a preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. O método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg [1].

A convergência é definida através de alguns índices que são calculados no final de cada ciclo de refinamento e que ajudam na qualidade do refinamento a ser finalizado. O que determina um bom refinamento é a observação de que os índices não variam mais. Esses índices são o R ponderado ( $R_{wp}$ ) e o “goodness of fit” ( $S$ ). O  $R_{wp}$  é o índice que mostra se o refinamento está convergindo. Se ele está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido e no final do refinamento ele não deve estar mais variando. Se  $R_{wp}$  está aumentando, então algum parâmetro está divergindo do valor real. Ao término do refinamento, o parâmetro “ $S$ ” deve estar próximo de 1. Ele é dado por  $S=R_{wp}/R_{exp}$ , onde  $R_{exp}$  é o valor esperado para o  $R_{wp}$ .

A obtenção de dados digitais por difratômetros automáticos e a evolução dos métodos de computação, estimulou o desenvolvimento do método de Rietveld. O programa para aplicação do método tem sido constantemente aperfeiçoado por vários autores. A versão DBWS9411 é a versão desenvolvida por R. A. Young, A. Saktivel, T. S. Moss, C. O. Paiva Santos [5], em 1995. A versão utilizada neste trabalho é a versão DBWS9807.

## 2.2 Permissividade e Relaxação Dielétrica

Um capacitor de placas paralelas consiste em duas placas condutoras paralelas de área  $A$ , separadas por uma distância  $d$ . Supondo que nenhum meio material esteja presente na região entre as placas podemos escrever [6,7]:

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot A / d \quad (2.1)$$

onde  $\varepsilon_0$  representa a permissividade dielétrica do espaço livre ( $8,8549 \times 10^{-12}$  F/m).

Preenchendo-se o espaço entre as placas de um capacitor com um material dielétrico, a capacitância aumentará por um fator numérico denominado de permissividade dielétrica ( $\varepsilon_r$ ) do material introduzido. Para um capacitor com um dielétrico a capacitância é escrita como:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

A permissividade é uma constante física que descreve como um campo elétrico afeta e é afetado por um meio. A permissividade é determinada pela habilidade de um material de polarizar-se em resposta a um campo elétrico aplicado e, dessa forma, cancelar parcialmente o campo dentro do material. Está diretamente relacionada com a suscetibilidade elétrica. Por exemplo, em um capacitor uma alta permissividade faz que a mesma quantidade de carga elétrica seja guardada com um campo elétrico menor e, portanto, a um potencial menor, levando a uma maior capacitância do mesmo. A permissividade dielétrica é uma quantidade complexa [7] representada por

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \varepsilon_0 \quad (2.3)$$

Assim, podemos escrever a capacitância na forma complexa ( $C^*$ ) como [7]

$$C^* = C' - jC'' = \varepsilon_0 \frac{A}{d} (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \quad (2.4)$$

onde  $\varepsilon_r'$  é a permissividade dielétrica real [6,7], e  $\varepsilon_r''$  a parte imaginária negativa indicando perdas de energia. Conseqüentemente, a perda em um dielétrico pode ser atribuída a uma condutividade efetiva  $\omega\varepsilon''$  [8].

Em geral, uma onda propagando-se em um dielétrico sofre perdas, e a permissividade do material já não pode ser representado por um valor real. Estas perdas podem ser atribuídas a um número de causas, incluindo condução, fenômenos de relaxação, ambos no dielétrico como também impurezas, ressonâncias moleculares, e estrutura molecular [9,10,11]. Assim, o dielétrico deve ser representado por um valor complexo de acordo com a equação (2.3), onde  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  são respectivamente, a parte real e imaginária da constante dielétrica. Em um dielétrico, a razão  $\varepsilon''/\varepsilon'$  ( $=\sigma/\omega\varepsilon'$ ) é uma medida direta da relação da corrente de condução à corrente de deslocamento. Para o principal caso de interesse, onde há somente uma pequena perda condutiva, a permissividade é escrita frequentemente como

$$\varepsilon = \varepsilon' \left( 1 - j \frac{\sigma}{\omega\varepsilon'} \right) = \varepsilon' (1 - j \tan \delta) \quad (2.5)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica do material,  $\tan \delta = \sigma / \omega\varepsilon'$ , e o fator,  $\tan \delta$ , chamado de tangente de perda, é comumente usado para caracterizar a perda em comprimentos de onda na faixa de microondas e ondas milimétricas, embora as perdas não possam ser devido apenas a condução. Em geral,  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  são função da frequência, embora eles possam ser considerados constantes sobre uma faixa limitada de frequência de interesse em muitas aplicações [12-15]. As propriedades dielétricas dispersivas podem também depender da temperatura.

### 2.2.1 Condutividade Elétrica em Sólidos

A condução elétrica de um material é essencialmente governada pelo modo como os portadores de carga são gerados e transportados [16-21]. A condutividade elétrica pode ser classificada em três categorias:

1. Condutividade intrínseca: portadores de carga são gerados no material baseado somente em sua estrutura química.

2. Condutividade extrínseca: portadores de carga são gerados por impurezas no material, que podem ser introduzidas através do processo de fabricação ou são gerados deliberadamente por adição de dopantes no material para um propósito específico.

3. Condutividade por injeção-controlada: os portadores de carga são injetados no material principalmente de elétrodos metálicos através da interface metal e material.

A condutividade elétrica é dada pela seguinte equação empírica [8]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / kT) \quad (2.6)$$

onde  $\sigma_0$  é o fator pré exponencial e  $E_\sigma$  é a energia de ativação.

A energia de ativação é a barreira de energia para a condutividade dependente do movimento dos íons no dielétrico. Ela pode ser obtida a partir da determinação da condutividade medida em diferentes temperaturas. É importante notar que com o aumento da temperatura, há um acréscimo na condutividade. Isto ocorre porque a temperatura tem uma influência nas vibrações da rede que, conseqüentemente, aumenta a capacidade de condução do dielétrico [22].

Devido à condução elétrica envolver vários processos de transporte, a interpretação de  $\sigma_0$  e  $E_\sigma$  é bastante incerta. A equação básica para condutividade elétrica total pode ser escrita como [8,21]

$$\sigma_T = q(\mu_n n + \mu_p p) + q(\mu_- n_- + \mu_+ n_+) = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad (2.7)$$

onde  $n$  e  $p$  são, respectivamente, as concentrações de elétrons e buracos;  $\mu_n$  e  $\mu_p$  são, respectivamente, a mobilidade média dos elétrons e buracos;  $n_-$  e  $n_+$  são,

respectivamente, a concentração de íons negativos e positivos;  $\mu_-$  e  $\mu_+$  são, respectivamente, a mobilidade média de íons negativos e positivos; e  $\sigma_{el}$  e  $\sigma_{ion}$  são, respectivamente, a condutividade eletrônica e iônica [8]. Sob certas condições, a condução elétrica pode envolver condução iônica e eletrônica.

### 2.2.1.1 Condução Iônica

A condução iônica em sólidos dielétricos envolve o transporte de íons que têm um grande número de átomos em torno de suas vizinhanças. Um íon com uma carga  $q$  em um sólido polarizará suas vizinhanças. Como resultado, os átomos polarizados ou moléculas se rearranjarão para formar um buraco de dipolo, produzindo, um efeito de blindagem no íon, como mostrado na figura 2.1.

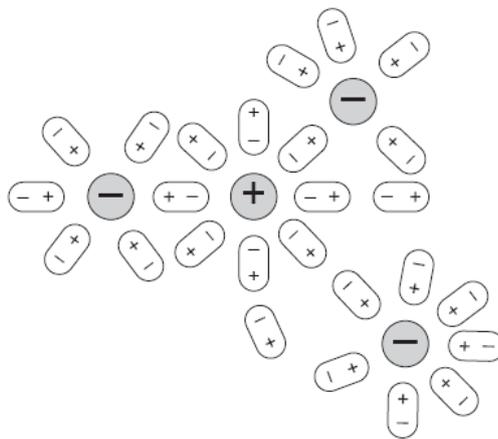


Figura 2.1 Ilustração esquemática da blindagem de íons pela vizinhança polarizada de moléculas ou átomos [8].

Como a polarização das vizinhanças reduz a energia eletrostática do íon, o efeito pode ser considerado uma armadilha iônica impedindo o movimento do íon. Isto é equivalente à criação de uma barreira potencial; um íon deve se mover por um processo de ativação de um poço potencial para outro transpondo a altura da

barreira, como mostrado na figura 2.2 (a). Um íon não só polariza as vizinhanças, mas também é polarizado pelos dipolos de cargas opostas assim como se move além deles. Isto causa um aumento na altura da barreira potencial. Em resumo, a interação entre íons e suas vizinhanças impede o movimento de íons. Isto significa que, os íons precisam de energia para transpor a altura da barreira, como também sítios desocupados para os quais eles podem se mover. Vibração de íons envolvendo uma energia  $kT$  pode provocar íons e vacâncias a trocar de sítios [8].

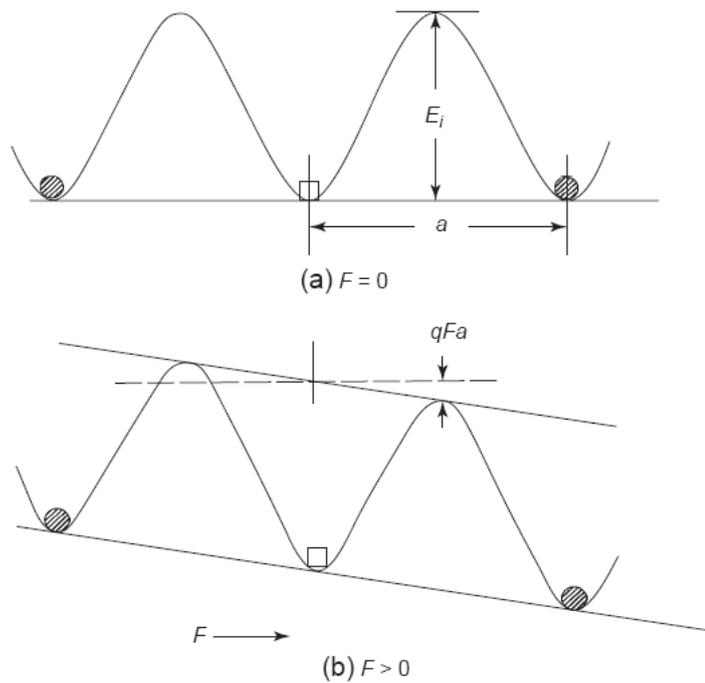


Figura 2.2 Ilustração esquemática da barreira de energia potencial impedindo o transporte de uma vacância de cátion na rede: (a) na ausência de um campo elétrico e (b) com um campo  $\vec{F}$  aplicado [8].

### 2.2.1.2 Condução Eletrônica

Materiais isolantes geralmente têm uma grande lacuna de energia entre a banda de valência e a banda de condução (band gap maior que 5 eV), uma grande concentração de vários estados localizados na banda de lacuna, e por isso, uma baixíssima condutividade. Considerando um cristal idealmente perfeito, a concentração intrínseca de elétrons  $n$  e de buracos  $p$  são iguais, e  $n$  é cerca de  $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  para uma banda de lacuna de 1,1eV (a largura da lacuna de energia do silício é  $E_g = 1,1 \text{ eV}$ , caracterizando-o como um semiconductor) [8]. A concentração intrínseca de portadores é dada por

$$n = p = n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp(-E_g / 2kT) \quad (2.8)$$

onde  $N_c$  e  $N_v$  são as densidades de estados efetivas nas bandas de condução e de valência, respectivamente,  $E_g$  é a energia da banda de lacuna, e  $k$  e  $T$  são a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente.

Para o mesmo cristal idealmente perfeito,  $E_g$  mudando de 1,1 eV para 5,0 eV (a largura da lacuna de energia do diamante é  $E_g = 5,4 \text{ eV}$ , é um isolante),  $n_i$  se reduzirá a  $3 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-3}$  de acordo com a equação 2.8 [8].

A condutividade elétrica é definida como

$$\sigma = qu_n n \quad (2.9)$$

onde  $u_n$  é a mobilidade do elétron e  $q$  é a carga eletrônica.

Com base na equação (2.9), a condutividade elétrica intrínseca seria desprezivelmente pequena se comparada aos valores finitos de  $\sigma$  para todos os materiais isolantes reportados na literatura [23-25]. A condutividade do polietileno,

por exemplo, é cerca de  $10^{-17} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Este simples cálculo nos mostra que para  $E_g \geq 5 \text{ eV}$ , a condução elétrica é extrínseca e a contribuição intrínseca pode ser completamente excluída [8].

## 2.2.2 Tempo de Relaxação Dielétrica

A relaxação dielétrica é estudada para reduzir as perdas de energia em materiais usados em praticamente todas as importantes áreas de materiais isolantes e resistência mecânica [7]. Uma análise do processo de polarização aponta para as importantes equações de Debye. O fenômeno da relaxação de Debye é comparado com outras funções de relaxação oriundas das teorias de relaxação Cole-Cole, Davidson-Cole e Havriliak-Negami. Quando uma voltagem aplicada a um dielétrico, por um tempo de duração suficientemente longo, é repentinamente afastada, a polarização cai para o valor zero levando um intervalo de tempo finito. Este é o tempo requerido para os dipolos retornarem a uma distribuição aleatória. Semelhantemente, a polarização que segue a aplicação súbita de uma voltagem, leva um intervalo de tempo finito antes de atingir seu valor máximo. Este fenômeno descrito acima é definido como relaxação dielétrica [8].

A representação Cole-Cole trata-se de um método de plotagem que descreve a resposta de um material dielétrico para voltagens aplicadas em função da frequência. O método permite identificar os efeitos de relaxação observados com processos atômicos e microestruturais. As equações de Debye, baseadas em um único tempo de relaxação, não são suficientes para descrever os fenômenos de relaxação para a maioria dos materiais dielétricos, como polímeros, por exemplo [7,8]. Neste caso, a distribuição do tempo de relaxação ( $\tau$ ) é necessária para interpretar dados experimentais. Porém, para levar em conta o efeito de uma distribuição de tempos de relaxação, Cole-Cole [26] propuseram um diagrama de Argand, no qual  $\epsilon_r''$  é representado graficamente em função de  $\epsilon_r'$ , e em forma normalizada a constante dielétrica complexa, pode ser construída da seguinte relação empírica [8]

$$\varepsilon_r - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.10)$$

onde  $\varepsilon_r$  é a permissividade dielétrica complexa,  $\varepsilon_{rs}$  e  $\varepsilon_{r\infty}$  são, respectivamente, a permissividade dielétrica "estática" e a "permissividade dielétrica" infinita",  $\omega$  é a frequência angular,  $\tau$  é o tempo de relaxação médio e  $\alpha$  um parâmetro que descreve a largura da distribuição da propriedade material (neste caso uma distribuição do tempo de relaxação dielétrica no espaço da frequência), tendo um valor  $0 < \alpha < 1$ . A equação 2.10 é a equação Cole-Cole que é um modelo de relaxação dielétrico. Com base na sugestão de Cole e Cole, a equação (2.10) pode ser escrita como

$$\frac{\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \alpha\pi / 2}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \alpha\pi / 2 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.11)$$

$$\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \alpha\pi / 2}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \alpha\pi / 2 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.12)$$

e a tangente de perda pode ser obtida por

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \alpha\pi / 2}{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \alpha\pi / 2) + \varepsilon_{r\infty}(1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \alpha\pi / 2 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)})} \quad (2.13)$$

quando  $\alpha = 0$ , as equações 2.11 e 2.12 reduzem-se às equações de Debye. A curva de dispersão com  $\alpha > 0$  é mais larga que no caso de um único tempo de relaxação, mas ainda simétrica em torno de  $\omega\tau = 1$ .

### 2.2.3 Espectroscopia de Módulo Elétrico

A função módulo foi primeiramente introduzido por Schrama [27] e tem sido usado por McCrum *et. al.* [28], Macedo *et. al.* [29,30], e Hodge e *outros* [31-34]. A função módulo é usualmente definida como  $M = M' + jM''$  e a permissividade dielétrica complexa como  $\epsilon^* = M^{-1} = \epsilon' - j\epsilon''$ . Alguns autores têm usado a designação *espectroscopia de módulo* para denotar a medição do sinal de  $M$  versus  $\omega$ . A função módulo pode ser escrita como [35]

$$M = 1 / [\epsilon' - j\epsilon''] \quad (2.14)$$

de onde são obtidas as partes real e imaginária com a seguinte relação:

$$M' = \epsilon' / [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2] \quad (2.15)$$

$$M'' = \epsilon'' / [(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2] \quad (2.16)$$

### 2.2.4 Coeficiente de Temperatura da Capacitância

Uma função comum de circuitos é dispor de um estado de ressonância preciso [36]. Da condição de ressonância temos:

$$\omega_0 = (LC)^{-1/2} \quad (2.17)$$

diferenciando a equação 2.17 com respeito a temperatura, obtemos

$$\frac{1}{\omega_0} \frac{\partial \omega_0}{\partial T} = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} + \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T} \right) \quad (2.18)$$

Na maioria das aplicações uma tolerância de ressonância de 0,1% seria útil somente se a ressonância fosse correspondentemente precisa, por exemplo, com um  $Q$  em torno de 1000 ( $tg\delta = 10^{-3}$ ). Assim, os capacitores de baixo TCC também devem ser de baixa perda se eles forem de valor prático em tais aplicações [36].

Os parâmetros que contribuem para o TCC podem ser identificados considerando-se um capacitor de placas paralelas retangular com lados de comprimento  $x$  e  $y$  e espessura  $z$ . Então, sendo a capacitância determinada por

$$C = \frac{\varepsilon xy}{z} \quad (2.19)$$

e diferenciando a equação 2.19 com respeito a temperatura, obtemos

$$\frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + \frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial T} + \frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial T} - \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial T} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + \alpha_L \quad (2.20)$$

ou

$$TCC = TC_\varepsilon + \alpha_L \quad (2.21)$$

em que  $TC_\varepsilon$  é o coeficiente de temperatura da permissividade e  $\alpha_L$  é o coeficiente de expansão linear. A capacitância pode mudar com a temperatura não só por causa das dimensões do capacitor, mas também pelas mudanças dielétricas da permissividade. A equação (2.21) é deduzida sob a suposição de que os coeficientes de expansão nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  são idênticos, isto é, o dielétrico tem características de expansão linear isotrópica.

Para entendermos a origem da variação da permissividade com a temperatura, tomaremos a equação de Clausius–Mosotti, [36]

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} \quad (2.22)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade e  $N$  é a densidade de partículas. Diferenciando a equação 2.22 com respeito à temperatura, obtemos

$$TC_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \left( \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial T} \right) \quad (2.23)$$

com  $\varepsilon_r \geq 2$ ,

$$\text{fazendo, } \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \approx \frac{\varepsilon_r}{3}$$

e utilizando a igualdade

$$\frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial T} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = -3\alpha_L \quad (2.24)$$

onde  $V$  é o volume contendo  $N$  unidades polarizáveis, a equação 2.23 se reduz a

$$TC_{\varepsilon} \sim \frac{\varepsilon_r}{3} \left( \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T} - 3\alpha_L \right) \quad (2.25)$$

Dielétricos que combinam eficiência volumétrica, um baixo  $TC_{\varepsilon}$  com alta permissividade têm sido pesquisados. Em muitos casos, o  $TC_{\varepsilon}$  não é zero, mas seu valor pode ser controlado pela combinação de componentes com diferentes valores de  $TC_{\varepsilon}$  [36].

### 2.3 Antenas Ressoradoras Dielétricas (ARD)

Uma antena é definida como um meio de radiação ou recepção de ondas de rádio [38]. Em outras palavras, a antena é uma estrutura de transição entre o espaço livre e um dispositivo de guia de ondas. O dispositivo de guia de ondas é feito de uma linha coaxial ou um tubo oco que é usado para transportar a energia

eletromagnética da fonte de transmissão para a antena, ou da antena para um receptor. Neste caso, temos uma antena transmissora e uma antena receptora.

A diretividade de uma antena é definida como a razão da intensidade de radiação em uma dada direção de uma antena pela intensidade de radiação média sobre todas as direções. A diretividade é uma medida que descreve somente as propriedades direcionais da antena [38]. Matematicamente, a diretividade pode ser escrita como

$$D = \frac{U}{U_0} = \frac{4\pi U}{P_{rad}} \quad (\text{adimensional}) \quad (2.26)$$

onde  $U$  é a intensidade de radiação (W/unidade de ângulo sólido),  $U_0$  é a intensidade de radiação de uma fonte isotrópica (W/unidade de ângulo sólido) e  $P_{rad}$  é a potência radiada total (W).

O ganho é uma medida que descreve o desempenho de uma antena. O ganho da antena está relacionado com a diretividade e é uma medida que leva em conta a eficiência da antena bem como sua capacidade direcional. O ganho absoluto de uma antena em uma dada direção é definido como a razão da intensidade, em uma dada direção, pela intensidade de radiação que seria obtida se a potência de alimentação da antena fosse isotropicamente radiada. A intensidade de radiação correspondente à potência isotropicamente radiada é igual à potência de alimentação da antena dividida por  $4\pi$  e está relacionada pela seguinte equação:

$$G = 4\pi \frac{U(\theta, \phi)}{P_{in}} \quad (\text{adimensional}) \quad (2.27)$$

onde  $U(\theta, \phi)$  é a intensidade de radiação e  $P_{in}$  é a potência de entrada total.

Por causa das características de uma antena e da operação de uma antena ser dependente da geometria, uma ampla variedade de tipos e geometrias pode ser desenvolvida [37,38]:

- Antenas tradicionais de tubos ou fios metálicos são os tipos mais simples. As de dipolo ou monopolo (montada em um plano de terra) são mais comumente usadas em menores frequências (HF - “High Frequency” até UHF – Ultra High Frequency) e possuem baixo ganho. Ambas são fáceis de fabricar e de alimentar.

- Antenas de abertura podem ter a forma de um guia de onda ou de uma corneta com abertura quadrada, retangular, circular, elíptica etc. São utilizadas geralmente em naves espaciais e aviões. As mesmas operam comumente nas frequências de microondas e possuem ganhos moderados.

- Antenas impressas consistem de condutores impressos, na forma de microlinha ou similares, sobre um substrato e, portanto, compatíveis com a tecnologia de circuitos planares para microondas. Essas antenas geralmente operam em microondas e são de baixo ganho.

- Antenas refletoras alcançam grandes ganhos por focalizar a radiação de uma pequena fonte de alimentação com um grande refletor. Devido ao seu grande tamanho, refletores normalmente operam nas frequências de microondas. Um exemplo é a antena parabólica.

Todas as antenas descritas acima são elementos unitários. Contudo, existe uma classe de antenas consistindo de um número de elementos de antena, geralmente todos do mesmo tipo, arranjados em forma de grade. Pelo controle da amplitude e da fase da excitação de cada elemento, o perfil de radiação da rede pode ser controlado [44].

A antena ressoadora dielétrica (ARD) é fabricada a partir de um material com baixa perda e elevada permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) na região de microondas. Geralmente esse material é de composição cerâmica, sendo rotulado de ressoador dielétrico (RD). Por conta de suas aplicações tradicionais em circuitos de microondas (cavidades ressoadoras, filtros e osciladores) [39], o RD foi primeiramente tratado como um dispositivo para estocar energia ao invés de um radiador. O estudo dos RD como elementos de antenas começou na década de 1980 com Long, McAllister e Shen [40-42], onde as principais formas geométricas (cilíndrica, retangular, hemisférica etc.) das amostras são utilizadas

até os dias atuais, como está ilustrado na Figura 2.3. Das geometrias estudadas a cilíndrica oferece grande flexibilidade de configurações, onde a razão raio/altura controla a frequência de ressonância ( $f_0$ ) e o fator de qualidade ( $Q$ ) [43].

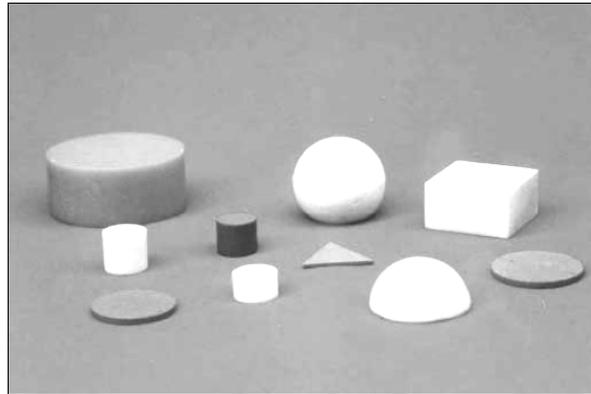


Figura 2.3 Diferentes geometrias para os RD, com as formas cilíndrica, retangular, hemisférica, esférica e as de baixo perfil: discos circulares e triangulares [43].

O modelo de uma ARD em uma geometria qualquer deve satisfazer várias especificações, incluindo a frequência de operação ( $f_0$ ), a distribuição de campo dentro do ressonador, e do campo irradiado e também a largura de banda ( $BW$ ). Como o RD é geralmente menor em tamanho, peso e custo do que uma cavidade metálica equivalente pode-se incorporá-lo facilmente em circuitos integrados de microondas e aplicá-los em linhas de transmissão planar [37].

As perdas em função do condutor são ausentes nestes materiais. Contudo, as perdas dielétricas geralmente aumentam com o aumento da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ). Algumas das características das antenas ressoadoras dielétricas (ARD) estão listadas a seguir [43,44],

- O tamanho do ARD é proporcional a  $\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r'}$ , onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda do espaço livre no  $f_0$ .
- O fator de qualidade ( $Q$ ) e o  $f_0$  também são afetados pelo  $\epsilon_r'$ .

- Uma ampla faixa de  $\epsilon_r'$  de 8 a 100 ou superior pode ser utilizada, permitindo um bom planejamento para o controle do tamanho físico do ARD e de sua *BW*.
- Os ARD podem ser construídos para operar em uma ampla faixa de frequências (de 1,3GHz até 40GHz).
- Os mecanismos de alimentação são simples, flexíveis e facilmente controlados. Diferentes espécies de linha de transmissão são disponíveis para o acoplamento do ARD.
- Vários modos podem ser excitados com a ARD, os quais podem possuir perfis similares a pequenos dipolos elétricos e magnéticos. Permitindo diferentes perfis de radiação. Quando comparada à antena de micro-linha, A antena ressoadora dielétrica possui maiores valores de *BW* (~10% para  $\epsilon_r' = 10$ ) [43]. Isso ocorre devido à antena de micro-linha irradiar somente através de duas fendas estreitas, enquanto que na ARD ocorre irradiação ao longo da superfície inteira, exceto na parte aterrada.

### 2.3.1 Campos com ARD Cilíndrica

Os campos de uma ARD cilíndrica operando no modo  $TE_{01\delta}$  podem ser aproximadamente dados por [45-47]:

$$H_z \propto J_0(\beta r) \cos\left(\frac{\pi}{2h} z\right) \quad (2.28)$$

$$H_r \propto J_1(\beta r) \text{sen}\left(\frac{\pi}{2h} z\right) \quad (2.29)$$

$$E_\phi \propto J_1(\beta r) \cos\left(\frac{\pi}{2h} z\right) \quad (2.30)$$

$$E_z = E_r = H_\phi = 0 \quad (2.31)$$

onde  $J_0(\beta r)$  e  $J_1(\beta r)$  são funções de Bessel de primeira ordem e  $\beta$  é a solução para  $J_0(\beta a) = 0$ .

Os campos  $TM_{01\delta}$  são similares aos campos  $TE_{01\delta}$  com alternância das componentes do campo elétrico e magnético. Para o modo  $HE_{11\delta}$  da ARD cilíndrica, as componentes do campo podem ser expressas como [44]:

$$E_z \propto J_1(\alpha r) \cos\left(\frac{\pi}{2h} z\right) \begin{cases} \cos\phi \\ \text{sen}\phi \end{cases} \quad (2.32)$$

$$E_r \propto \frac{\partial J_1(\alpha r)}{\partial(\alpha r)} \text{sen}\left(\frac{\pi}{2h} z\right) \begin{cases} \cos\phi \\ \text{sen}\phi \end{cases} \quad (2.33)$$

$$E_\phi \propto J_1(\alpha r) \text{sen}\left(\frac{\pi}{2h} z\right) \begin{cases} \text{sen}\phi \\ \cos\phi \end{cases} \quad (2.34)$$

$$H_r \propto J_1(\alpha r) \cos\left(\frac{\pi}{2h} z\right) \begin{cases} \text{sen}\phi \\ \cos\phi \end{cases} \quad (2.35)$$

$$H_\phi \propto \frac{\partial J_1(\alpha r)}{\partial(\alpha r)} \cos\left(\frac{\pi}{2h} z\right) \begin{cases} \cos\phi \\ \text{sen}\phi \end{cases} \quad (2.36)$$

$$H_z = 0, \quad (2.37)$$

onde  $\alpha$  é a solução para  $J_1(\alpha a) = 0$ . A escolha de  $\cos\phi$  ou  $\text{sen}\phi$  depende da localização do campo. Os campos para esses três modos estão esboçados na figura 2.4.

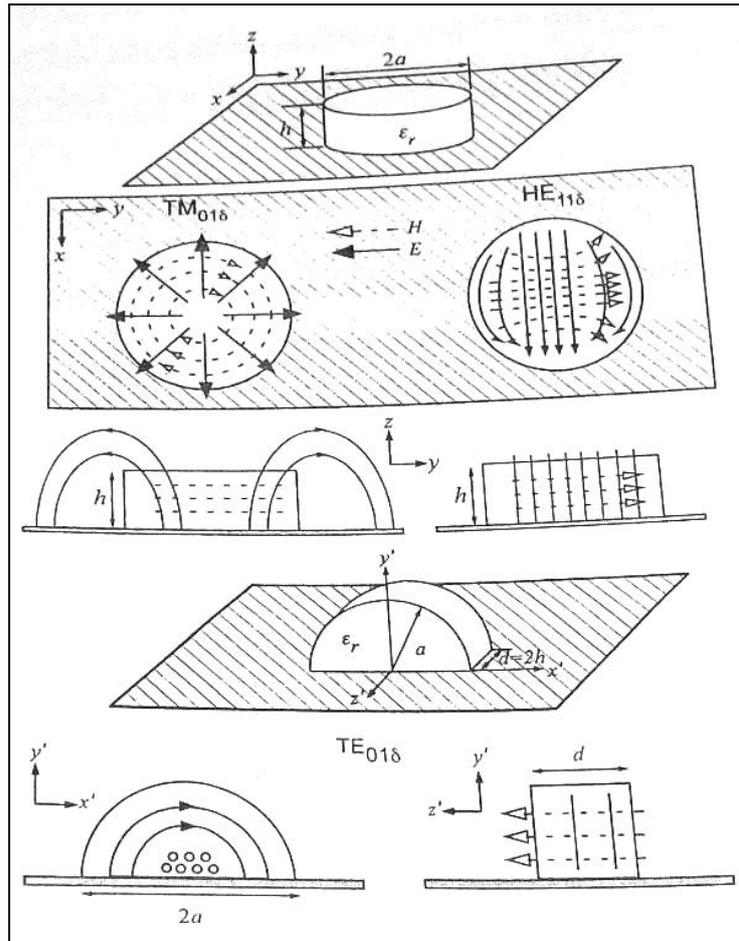


Figura 2.4 Desenho das configurações de campo da ARD cilíndrica [44].

## 2.4 Caracterização Elétrica em Microondas

A configuração adotada para medir as propriedades dielétricas dos RD está apresentada na Figura 2.5, onde o RD é colocado entre duas placas condutoras paralelas e excitado por meio de uma sonda elétrica com acoplamento ótimo, e outra sonda é usada como dispositivo receptor para detectar o sinal proveniente do ressoador. Dependendo da frequência e da natureza da excitação do campo, muitos modos são possíveis nesse experimento [48]. Os modos do ressoador são classificados em duas categorias principais; elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM). Além deles, pode aparecer o modo eletromagnético híbrido (HE) [48]. Cada um desses três grupos possui uma variedade infinita de modos individuais. Os índices subscritos em cada modo ( $TE_{mnp}$ ) se referem a variações

nas direções azimutal ( $m = \varphi$ ), radial ( $n = r$ ) e axial ( $p = z$ ). O valor de  $\delta$  no subscrito pode variar de zero até um (para valores elevados de  $\varepsilon_r'$ ). Geralmente, os modos utilizados para aplicações em que o ressonador é o elemento radiante são:  $TM_{01\delta}$ ,  $TE_{01\delta}$  e  $HE_{11\delta}$  [44]. O modo de operação depende da geometria do ressonador e do perfil da radiação solicitado [49].



Figura 2.5 Configuração de um RD cilíndrico entre as placas condutoras paralelas e as sondas.

A frequência de ressonância é medida para um ressonador, com raio e altura conhecidos, pelo método de transmissão de um dado modo, preferencialmente o  $TE_{011}$  [48]. O gráfico da Figura 2.6 ilustra o perfil dos modos obtidos de um analisador de rede para um ressonador dielétrico BNO, medido em nossos laboratórios, onde os picos indicam as frequências em que ocorrem as ressonâncias da amostra. Destes, o modo  $TE_{011}$  ou sua variante é o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia, e por isso, é o mais adequado para aplicação em telecomunicação [50]. Com o valor da medida da frequência de ressonância ( $f_r$ ) determina-se a permissividade dielétrica ( $\varepsilon_r'$ ), a tangente de perda dielétrica ( $tg\delta_E$ ) e o fator de qualidade ( $Q$ ). Esse procedimento foi primeiramente introduzido por Hakki e Coleman [51]. Para determinar a permissividade dielétrica é essencial encontrar as soluções da equação de campos eletromagnéticos, obtida a partir das equações de Maxwell. Estas foram detalhadas por Kobayashi e Katoh [52]. Contudo, utiliza-se o software Courtney para realizar estes cálculos, onde estão inseridas as equações derivadas por Hakki e Coleman [51], que também são capazes de determinar a  $tg\delta_E$  no mesmo arranjo de placas paralelas. Courtney mediu o  $\varepsilon_r'$  para vários materiais e encontrou resultados bastante consistentes. Ele pôde estimar uma precisão de  $\pm$

1MHz para a medida de frequência e um erro menor que 0,3% para o cálculo do  $\varepsilon_r'$  [48].

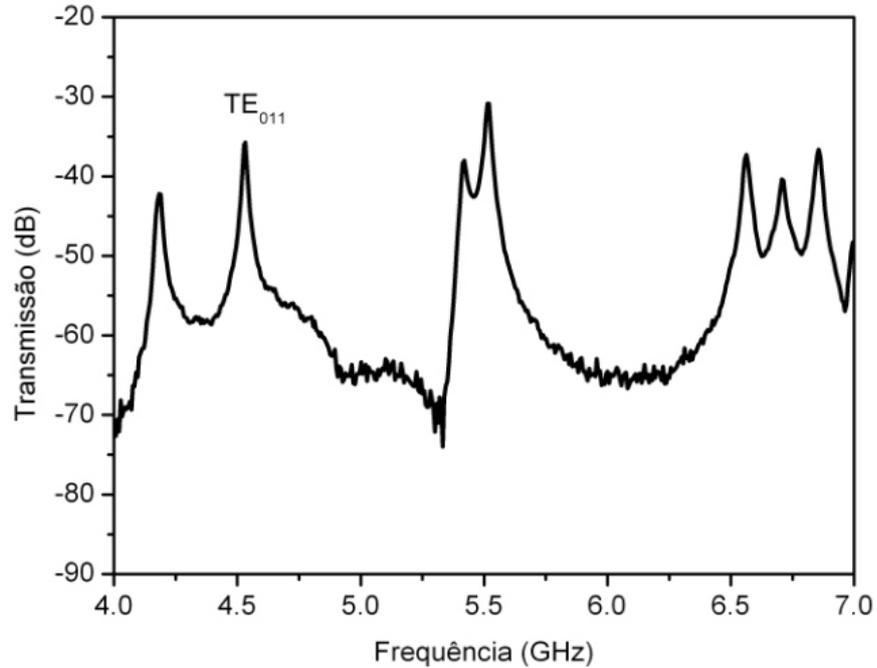


Figura 2.6 Medida experimental da transmissão do ressoador BiNbO<sub>4</sub> com o modo de ressonância transmitido TE<sub>011</sub>.

As propriedades elétricas, mecânicas e físicas das cerâmicas usadas comercialmente dependem acentuadamente da temperatura [53]. Como esses materiais podem estar sujeitos a esse tipo de variação, torna-se imprescindível conhecer os limites térmicos de um material e qual a variação das propriedades citadas em função da temperatura e da sua capacidade de conduzir calor. É possível observar o deslocamento da frequência de ressonância medida em função da temperatura do experimento, pois os valores de  $\varepsilon_r'$  e  $tg\delta_E$  também se alteram. Essa variação é representada pelo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) que é determinado pela equação:

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} \frac{\Delta f}{\Delta T} [ppm / ^\circ C] \quad (2.38)$$

onde  $\Delta f$  é a diferença entre as frequências final e inicial,  $\Delta T$  é a variação de temperatura e  $f_i$  é a frequência de ressonância no início do processo [50]. O  $\tau_f$  é dependente do coeficiente de dilatação térmica do material dielétrico [36].

## 2.5 Simulação Numérica

O programa HFSS (Ansoft's High Frequency Sfructure Simulator) é um programa que calcula os parâmetros "S" [54] de estruturas passivas e a distribuição tri-dimensional dos campos dentro de uma estrutura. Os parâmetros S são relações entre ondas que saem e entram nos portos do dispositivo a caracterizar. O  $S_{11}$  é o coeficiente de reflexão de entrada. O  $S_{12}$  é o coeficiente de transmissão, o  $S_{21}$  é o coeficiente de transmissão inverso e o  $S_{22}$  é o coeficiente de reflexão da saída. O HFSS utiliza como base os métodos de elementos finitos (MEF). Este divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos). Através do HFSS é possível estimar parâmetros importantes da antena, como diagramas de radiação, diretividade, ganho, dentre outros.

### 2.5.1 Carta de Smith e Coeficiente de Reflexão

Embora, a matemática associada às linhas de transmissão seja simples, a resolução de determinados problemas, pode envolver processos complexos e um longo tempo, devido a quantidades complexas e um grande número de variáveis. A carta de Smith permite relacionar coeficientes de reflexão complexos com impedâncias complexas, e pode ser utilizada para a determinação de impedâncias, para a determinação do coeficiente de reflexão e de onda estacionária. Na carta de Smith estão desenhadas circunferências de resistência constante e de reatância constante em número suficiente para permitir uma precisão razoável na leitura de impedâncias. Na figura 2.7 estão representadas todas as impedâncias onde cada circunferência é o lugar geométrico de impedância com valor de resistência e cada curva é o lugar geométrico

de impedância com valor de reatância. Para os valores positivos, as reatâncias são indutivas e correspondem às curvas localizadas acima do eixo real e para os valores negativos, reatâncias são capacitivas e correspondem às curvas localizadas abaixo do eixo real. As resistências são sempre positivas.

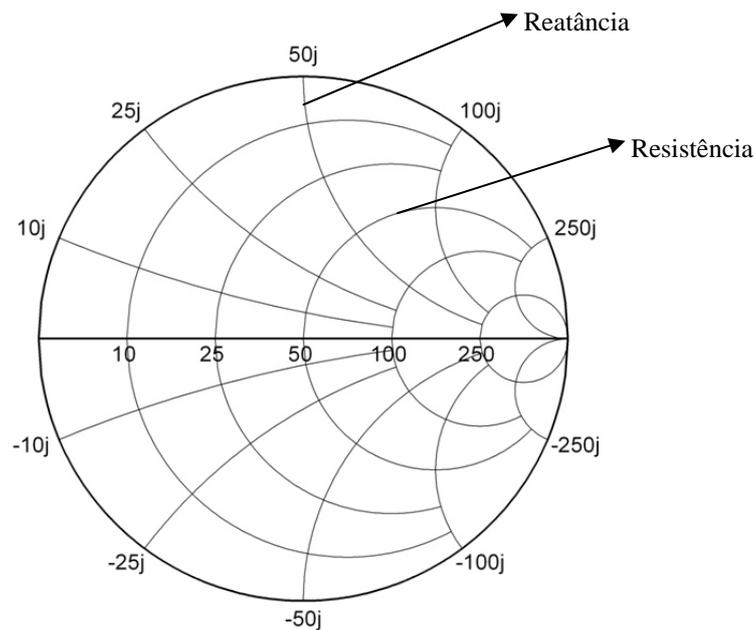


Figura 2.7 Resistências e Reatâncias na carta de Smith.

Sendo  $Z_0$  a impedância característica de uma linha de transmissão e definindo a impedância normalizada e o coeficiente de reflexão na forma complexa, temos [54]

$$\bar{Z} = \frac{Z}{Z_0} = \bar{R} + j\bar{X} \quad (2.39)$$

$$\Gamma = \Gamma_r + j\Gamma_i \quad (2.40)$$

Escrevendo o coeficiente de reflexão na forma polar, temos

$$\Gamma = |\Gamma| \cdot e^{j\phi} \quad (2.41)$$

onde  $|\Gamma| = \sqrt{\Gamma_r^2 + \Gamma_i^2}$  e  $\phi = \arctg \frac{\Gamma_i}{\Gamma_r}$

Sendo a relação do coeficiente de reflexão com a impedância dada por [54]

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad (2.42)$$

Usando a equação 2.39 podemos reescrever a equação 2.42 como

$$\Gamma = \frac{\bar{Z} - 1}{\bar{Z} + 1} \quad (2.43)$$

Conhecendo o coeficiente de reflexão podemos calcular o coeficiente de onda estacionária de tensão (VSWR) que para um bom casamento de impedância geralmente é necessário ter um valor baixo, próximo de 1. O VSWR é definido como a razão da máxima voltagem pela mínima voltagem [54]

$$VSWR = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{1 + |\Gamma|}{1 - |\Gamma|} \quad (2.44)$$

O VSWR é uma importante especificação para todos os componentes de microondas e pode ser medido por um analisador de rede. Um ótimo VSWR ocorre quando  $|\Gamma|=0$  ou  $VSWR=1$ . Isto significa que toda a potência é transmitida pela antena e não há reflexão. Tipicamente,  $VSWR \leq 2$  é aceitável para muitas aplicações [54].

A perda de retorno e a eficiência de reflexão também são obtidas a partir do coeficiente de reflexão pelas seguintes relações [54]

$$RL(dB) = -20 \log |\Gamma| \quad (\text{em dB}) \quad (2.45)$$

$$e_r = 1 - |\Gamma|^2 \quad (2.46)$$

## 2.5.2 Potência de Radiação

A potência radiada (ou recebida) por uma antena é uma função da posição angular e da distância radial da antena. Para distâncias eletricamente grandes a densidade de potência diminui com  $1/r^2$  em qualquer direção [54]. A variação da densidade de potência com a posição angular pode ser observada graficamente pelo diagrama de radiação. Para distâncias grandes (isto é, campo distante ou regiões de ondas planas), os padrões são independentes da distância. Na figura 2.8 a antena tem os planos E e H com componentes de co-polarização e polarização transversal. O plano E refere-se ao plano contendo o vetor campo elétrico ( $E_\theta$ ) e a direção de máxima radiação. O parâmetro ( $E_\phi$ ) é a componente da polarização transversal. Similarmente, o plano H contém o vetor campo magnético e a direção de máxima radiação [38,54].

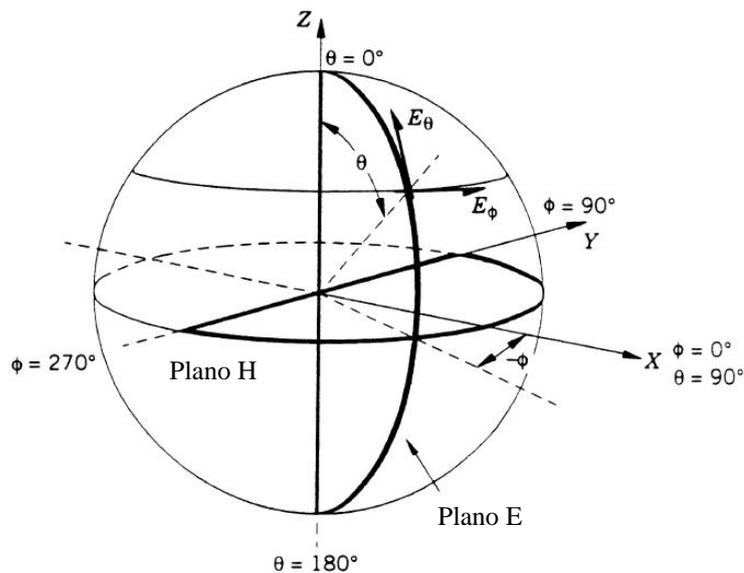


Figura 2.8 Coordenadas convencionais de uma antena [54,55]

De acordo com Balanis [38] podemos escrever a potência de radiação total como:

$$P_{rad} = e_{cd} P_{in} \quad (\text{adimensional}) \quad (2.47)$$

onde  $e_{cd}$  é a eficiência de radiação da antena (adimensional) e  $P_{in}$  é a potência de entrada total (aceita). A conversão dos valores em dB para watts é obtida considerando-se a seguinte relação:

$$P_{rad}(dB) = 10 \log_{10} P_{rad}(W) \quad (2.48)$$

A potência radiada também está relacionada à perda de retorno ( $RL$ ) pela equação [54]

$$RL = 10 \log \frac{P_{in}}{P_{rad}} \quad (2.49)$$

De acordo com os padrões da IEEE, o ganho não inclui perdas que surgem do descasamento de impedância (situação onde a impedância do terminal de transmissão ou recepção de um sistema não combinam entre si, resultando na perda de potência do sinal) [38]. A eficiência total da antena ( $e_0$ ) é usada para levar em conta as perdas nos terminais de entrada e na estrutura da antena [38]. Tais perdas podem ser devido a:

- a) Reflexões por causa do descasamento entre linha de transmissão e antena
- b) Perdas  $I^2R$  (condução e dielétrico)

Em geral a eficiência total pode ser escrita como:

$$e_0 = e_r e_c e_d \quad (2.50)$$

onde

$e_0$  = eficiência total (adimensional)

$e_r$  = eficiência de reflexão (descasamento) =  $1 - |\Gamma|^2$  (adimensional)

$e_c$  = eficiência de condutância

$e_d$  = eficiência do dielétrico

Em geral,  $e_c$  e  $e_d$  são muito difíceis de serem calculados, mas podem ser determinados experimentalmente. Mesmo através de medições experimentais não podem ser separados, e geralmente é mais conveniente escrever a equação (2.50) como [38]

$$e_0 = e_r e_{cd} = e_{cd} (1 - |\Gamma|^2) \quad (2.51)$$

onde  $e_{cd}$  é a eficiência de radiação da antena, que é usada para relacionar o ganho com a diretividade.

## 2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

O termo microestrutura é utilizado para descrever as características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos). As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção e composição das fases presentes, e pela forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos [56]. No estudo dos materiais cerâmicos, a análise da microestrutura é empregada na tentativa de explicar diferentes propriedades e, conseqüentemente, diferentes aplicações para os materiais. Uma amostra de um material de mesma composição química pode apresentar uma determinada propriedade bem superior à outra, mesmo que ambas tenham se submetido aparentemente ao mesmo processamento. Este fato bastante comum na análise dos materiais, quase sempre encontra explicação ao estudar-se a microestrutura, observando-se, por exemplo, o tamanho de grão, quantidade de fase vítrea, forma do poro, características essas acessíveis a técnicas de análise bastante simples [56].

O microscópio eletrônico de varredura [57] (MEV) é uma ferramenta poderosa devido à alta capacidade de resolução de imagens, permitindo-se observar imagens com excelente resolução [56]. A utilização do MEV assistido por micro-sonda EDX (*Energy Dispersive X-ray*) possibilita a análise química elementar pontual, representando um recurso de grande valia na investigação da microestrutura [56]. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o micro-volume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser

utilizados para caracterizar propriedades da amostra [56]. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados, ao passo que na micro-sonda eletrônica o sinal de maior interesse corresponde aos raios-X característicos, resultantes do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra, permitindo a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes [57]. A versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se a diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Estas interações, avaliadas por diferentes detectores, fornecem informações sobre a composição, topografia, cristalografia, potencial elétrico e campos magnéticos locais, dentre outras [57].

## Referências

- [1] Elizabeth Fancio, Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1999
- [2] Smith, K.D.; Metals Handbook , vol.10, Diffraction Methods, p.326-355, 1981.
- [3] Bish,L.D.; Post,E.J.; Reviews in Mineralogy , vol.20 , Modern Powder Diffraction; The Mineralogical Society of America, Washington ,D.C.,1989.
- [4] Rietveld, H. M.; A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. J. Appl. Cryst. **2**, p. 65-71,1969.
- [5] Young, R. A.; Sakthivel, A.; Moss, T. S.; Paiva Santos, C.O. ; User's Guide to Program DBWS9411 for Rietveld Analysis of X ray and Neutron Powder Diffraction Patterns; School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta,1995.
- [6] Andrew K Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids, J. Phys. D: Appl. Phys. **32** (1999)
- [7] Gorur G. Raju, Dielectrics in Electric Fields, University of Windsor, Windsor Ontario – Canada, chapters 3 – 4, 2003.
- [8] Kwan Chi Kao, Dielectric Phenomena in Solids, Elsevier Academic Press, San Diego, USA, Pages from 90 -100.
- [9] Eung Soo Kim, Woong Choi, Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of BiNbO<sub>4</sub> , Journal of the European Ceramic Society **26** (2006) 1761-1776.
- [10] Di Zhou, Hong Wang, Xi Yao, Microwave dielectric properties and co-firing of BiNbO<sub>4</sub> ceramics with CuO substitution, Materials Chemistry and Physics **104** (2007) 397–402.
- [11] Ning Wang, Mei-Yu Zhao, Zhi-Wen Yin, Wei Li, Effects of complex substitution of La and Nd for Bi on the microwave dielectric properties of BiNbO<sub>4</sub> ceramics - Materials Research Bulletin **39** (2004) 439–448.
- [12] C. Yeh; F. I. Shimabukuro, The Essence of Dielectric Waveguides, New York, 2008.
- [13] M. N. Afsar and K. J. Button, "Millimeter-wave dielectric measurement of materials," Proc. IEEE **73**, 131 (1985).

- [14] M. N. Afsar, "Precision dielectric measurements of non-polar polymers in millimeter wavelength range," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* MTT-33, 1410 (1985)
- [15] W. B. Bridges, M. B. Kline, and E. Schwarz, "Low loss flexible dielectric waveguides for millimeter wave transmission and its application to devices," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* MTT-30, 286 (1982)
- [16] IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society, "Digest of Literature on Dielectrics," published annually since 1940 by the National Academy of Science, Washington, D.C.
- [17] J. O'Dwyer, *The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, (Clarendon, Oxford, 1973).
- [18] D. A. Seanor (Ed.), *Electrical Properties of Polymers*, (Academic Press, New York, 1982).
- [19] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd edition, (Clarendon, Oxford, 1979).
- [20] H. J. Wintle, "Conduction Processes in Polymers," in *Engineering Dielectrics*, vol. IIA, edited by R. Bartnikas and R. M. Eichhorn, (ASTM, Philadelphia, 1983), p. 239.
- [21] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, (Pergamon, Oxford, 1981).
- [22] Thiago H. S. Bossa, Nora Díaz-Mora, Sílvio Buchner, Murilo C. Crovace, Paulo C. Soares Jr., Carlos M. Lepienski, *Estudo da condutividade elétrica de vidros de isoladores de linhas de transmissão HVDC dopados*.
- [23] D. A. Seanor (Ed.), *Electrical Properties of Polymers*, (Academic Press, New York, 1982).
- [24] Tahira, K. and Kao, K.C., Anomalous photocurrent transient in polyethylene, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 18, pp. 2247–2259, (1985).
- [25] A. B. Blythe, *Electrical Properties of Polymers*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1979).
- [26] R. H. Cole and K. S. Cole, Dispersion and Absorption in dielectrics, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 9, (1941).
- [27] B. Hague, *Alternating Current Bridge Methods*, London: Sir Isaac Pitman & Sons, 5th edition, 1957.

- [28] J. R. MacDonald, Complex Rate Constant for an Electrochemical System Involving an Adsorbed Intermediate, *J. Electroanal. Chem.* 70, 17–26, 1976.
- [29] Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, J.-C. Lestrade, and H. Takenouti, Passivation of Iron in Sulfuric Acid Medium, *J. Electrochem. Soc.* 119, 1631–1637, 1972.
- [30] P. B. Macedo, R. Bose, V. Provenzano, and T. A. Litowitz, In *Amorphous Materials*, ed. R. W. Douglas and B. Ellis, Interscience, London, p. 251, 1972
- [31] Binary Electrolyte Small-Signal Frequency Response, *J. Electroanal. Chem.* 53, 1–55, 1975.
- [32] Lányi, Polarization of Ionic Crystals with Incompletely Blocking Electrodes, *J. Phys. Chem. Solids* 36, 775–781, 1975.
- [33] M. Kimura, T. Osaki, and S. Toshima Interfacial Capacity between a Silver Bromide Solid Electrolyte and a Blocking Electrode, *Bull. Chem. Soc. Japan* 48, 830–834, 1975.
- [34] J.R. Macdonald, Interpretation of ac Impedance Measurements in Solids, in: G.D. Mahan, W.L. Roth (Eds.), *Superionic Conductors*, Plenum Press, New York, 1976, pp. 81–97.
- [35] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Copyright 2005 by John Wiley & Sons, Inc.
- [36] Moulson, A. J., Herbert, J. M., *Electroceramics (Materials-Properties Applications)*, 2. ed. London: Chapman & Hall, 2003.
- [37] Pozar, D. M., *Microwave Engineering*, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [38] Balanis, C. A. *Antenna theory: analysis and design*. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [39] Peng, Z., Wang, H., Yao, X., 'Dielectric resonator antennas using high permittivity ceramics', *Ceramics International*, 2004, 30, pp. 1211–1214.
- [40] Long, S. A., McAllister, M. W., Shen, L. C., "The resonant dielectric cavity antenna," *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. AP-31, pp. 406–412, May 1983.
- [41] McAllister, M. W., Long, S. A. and Conway, G. L., "Rectangular Dielectric Resonator Antenna", *Electronics Letters*, Vol. 19, (1983), 218-219.
- [42] Mcallister, M. W., Long, S. A., "Resonant Hemispherical Dielectric Antenna, " *Electronics Letters*, Vol. 20, No. 16, pp. 657-659, August 2, 1984.

- [43] Luk, K. M., Leung, K. -W. Dielectric Resonator Antennas. Hertfordshire, England: Research Studies Press LTD, 2003.
- [44] Petosa, A., Dielectric Resonator Antenna Handbook, Norwood: Artech House, 2007.
- [45] Sethares, J. C., and J. Naumann, "Design of Microwave Dielectric Resonators," IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques, Vol. 14, No. 1, Jan. 1966, pp 2-7.
- [46] Verplanken, M., and J. van Bladel, "The Magnetic Dipole Resonance of Ring Resonators of Very High Permittivity," IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques, Vol. 27, No. 4, April 1979, pp 328-332.
- [47] Kajfez, D., and P. Guillon, (eds.) Dielectric Resonators, Dedham, MA: Artech House, 1986.
- [48] Auda, H. A., Kajfez, D., Dielectric Rod Waveguides. In: Dielectric Resonator. Washington: Artech House, Inc., p. 65- 112, 1986.
- [49] Wu, Z., Davis, L. E., Drossos, G., Cylindrical dielectric resonator antenna arrays, 11th , International Conference on Antennas and Propagation, Conference Publication no 480, IEEE, 668-671, 2001.
- [50] Castro, P. J., Nono, M. C. A., Microwave Properties of Barium Nanotitanate Dielectric Resonators, Journal of Microwaves and Optoelectronics, No. 4, pp.12, Vol. 1, 1999.
- [51] Hakki, B. W., Coleman, P. D., A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range, IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques, MTT-8, 402, 1960.
- [52] Kobayashi, Y., Katoh, M., "Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric resonator method," IEEE Transaction on Microwave Theory and Techniques, vol. MTT-33, pp. 586–592, July 1985.
- [53] Schmidt, W., Materiais Elétricos; Isolantes e Magnéticos, São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, V. 2, p. 136, 1979.
- [54] Kai Chang, RF and Microwave Wireless Systems, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., 2000
- [55] J. A. Navarro and K. Chang, Integrated Active Antennas and Spatial Power Combining, John Wiley & Sons, New York, 1996.

[56] Bragança, S. R. & Bergmann, C. P., Microestrutura e propriedades de porcelanas. Scielo: Cerâmica, v. 50, p. 291-299, 2004.

[57] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., & Lifshin, E., Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 2 ed. New York, Plenum Press, 1992.

# Capítulo III

---

## 3 Procedimento Experimental

### 3.1 Síntese do BiNbO<sub>4</sub>

Para a síntese das cerâmicas preparadas neste trabalho, os materiais com alto grau de pureza Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9% de pureza) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99,99% de pureza) foram obtidos da Sigma-Aldrich. O niobato de bismuto (BNO) foi sintetizado usando-se a técnica padrão de reação do estado sólido: os reagentes óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) foram pesados em uma razão estequiométrica apropriada e misturados juntos em um almofariz e triturados por um pilão até que a mistura ficasse uniforme. A mistura foi moída usando-se um moinho planetário (Fritsch Pulverisette 5) com uma velocidade de rotação de 370 rpm por um tempo de 2 horas, usando-se bolas de aço para o processo de moagem. Os óxidos depois de serem misturados, foram calcinados em temperaturas de: 750; 850; 950 e 1050°C por 3 horas, em seguida foram realizadas medidas de difração de raios x nas amostras calcinadas para confirmar a formação da fase do BNO. A fase do BNO conseguida a 850°C por processo de calcinação foi adicionada com pequenas quantidades de PbO e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0, 3, 5 e 10% em peso). Então, as amostras (BNO com e sem a adição de óxidos) foram misturadas com 3% em peso de adição de ligante PVA (polyvinyl alcohol, 10 vol.%) para facilitar a compactação das mesmas (ver tabela 4.1), e depois foram prensadas em formas cilíndricas a uma pressão de 1500 kg/cm<sup>2</sup> usando-se uma prensa hidráulica. Após este procedimento, as amostras foram submetidas a uma temperatura de sinterização de 1025°C por 3 horas, cuja taxa de aquecimento foi 5°C/min. Após esse processo, elas foram polidas usando-se uma lixa de papel de alta qualidade para deixar suas faces lisas e paralelas. O método de Archimedes foi usado para se medir a densidade das amostras sinterizadas.

### 3.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com um difratômetro de raios X: Rigaku Dmax-B, usando um detector de radiação Cu  $k\alpha$  ( $k = 0.1542$  nm) com um cintilômetro operando a 40 kV e 25 mA. As fases cristalinas dos pós calcinados e das amostras sinterizadas foram varridas por um ângulo de  $2\theta$ , na escala de 20–80° com uma taxa de varredura de 0.5°/min.

As fases foram identificadas pelo programa *Philips X'Pert HighScore*, em conjunto com o banco de dados do *Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (JCPDS) e do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), através da comparação do difratograma com padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados nestes bancos de dados. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld [1] utilizando o programa DBWS9807a [2,3].

### 3.3 Medidas das Propriedades Dielétricas

As medidas dielétricas da parte real ( $\epsilon_r'$ ) e imaginária ( $\epsilon_r''$ ) da permissividade, assim como o fator de perda dielétrica ( $\text{tg}\delta_E = \epsilon_r'' / \epsilon_r'$ ), foram realizadas utilizando o analisador de impedância Agilent 4294A. A varredura em frequência foi na faixa de 100Hz até 100MHz em temperatura ambiente (25°C). Para a realização das medidas em rádio frequência, as amostras sólidas sob investigação, conformadas como discos, com diâmetros e espessuras em torno de 10 mm e 1,2 mm, respectivamente, tiveram suas superfícies lixadas e recobertas por tinta prata condutora diluída (Joint Metal, tinta condutiva – PFT, Tipo 9045). Após secagem à temperatura ambiente, foram adicionados contatos metálicos. Após colagem dos contatos, foi realizada a secagem da tinta prata, desta vez em estufa a 100 °C por 20 minutos, para cada superfície do disco.

Com o intuito de analisar as propriedades dielétricas em função da frequência e da temperatura, as medidas foram feitas na faixa de frequência de  $10^{-1}$  a  $10^6$  Hz, utilizando uma tensão de referência de 2.0 V e uma faixa de temperatura de 30 a 240 °C, obtida com um forno resistivo cilíndrico comandado

através de um controlador *Coel HW4200* com sensor de temperatura *PT-100*, de precisão 0.1 °C. Após atingir a estabilidade térmica em cada temperatura, num tempo médio de 20 min, o analisador varria a faixa de frequência definida, num tempo médio de 10 min, capturando 20 pontos por década. Assim, para cada amostra medida em 10 pontos de temperatura, foram necessárias cerca de 6 h para a execução das medidas, levando-se em conta o tempo de preparação do equipamento. O equipamento permite as medidas diretas da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência. A partir desses dados, os demais parâmetros foram determinados, levando-se em conta os parâmetros geométricos da amostra. O coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) foi obtido para as amostras circulares, em uma estufa comercial da marca Icamo acoplada a um analisador de impedância Solartron – SI 1260. A capacitância em função da frequência foi medida de 30°C até 100°C. Os cálculos dos valores de TCC foram realizados a partir da seguinte equação:

$$TCC = \frac{(C_{T_2} - C_{T_1})}{C_{T_1}(T_2 - T_1)} \quad (3.1)$$

onde  $C_{T_1}$  é a medida da capacitância em 30°C e  $C_{T_2}$  é o valor da capacitância em 100°C.

A energia de ativação ( $E_a$ ) do processo de relaxação ativado por temperatura foi calculada a partir dos valores das frequências máximas em cada curva de  $M''(f)$  em função da temperatura pela equação:

$$f = f_0 e^{(-E_a/kT)} \quad (3.2)$$

onde  $f$  é a frequência máxima na amostra (à temperatura  $T$ ),  $f_0$  é um fator pré-exponencial que corresponde a frequência inicial,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $E_a$  é a energia de ativação e  $T$  é a temperatura (K). Os valores de  $E_a$  e  $f_0$  foram obtidos da curva de  $\ln f$  versus  $1/T$ .

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As fotomicrografias da superfície das amostras sólidas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, *Philips*, modelo *XL30*, com detector de Energia Dispersiva de raios-X (EDX), modelo *EDAX-CDU Leap Detector*, operando com tensão de aceleração igual a 20 kV. A preparação das amostras sólidas no porta-amostra foi feita com tinta prata condutora. As amostras foram recobertas (metalizadas) por finíssima camada de carbono (*BAL-TEC Carbon Thread*), em um depositador de camada condutora por evaporação *BAL-TEC* modelo *SCD050 Sputter Coater*.

### 3.5 Medidas Dielétricas em Microondas

#### 3.5.1 Preparação dos Ressonadores Dielétricos (RD)

Foram preparadas amostras de RD com o material BNO e com uma relação geométrica de 2:1 (diâmetro e espessura, respectivamente). Essas dimensões são desejáveis para se obter um melhor acoplamento eletromagnético do modo  $TE_{011}$  com o ressonador dielétrico e um maior confinamento da radiação, aumentando assim o fator de qualidade. As dimensões reais das amostras em média são: 18 mm de diâmetro por 9 mm de espessura. O procedimento empregado para a fabricação dos mesmos foi igual ao relatado no item 3.1.

#### 3.5.2 Método Hakki e Coleman

As propriedades dielétricas (permissividade dielétrica e perda dielétrica) na região de microondas foram deduzidas a partir da geometria das amostras e dos valores de frequência de ressonância, utilizando o experimento desenvolvido por Hakki e Coleman [4-7]. O analisador de rede Agilent N5230A foi empregado para fazer os experimentos [4,8,9], o qual permitiu cobrir uma faixa de frequência de 10 MHz a 20 GHz.

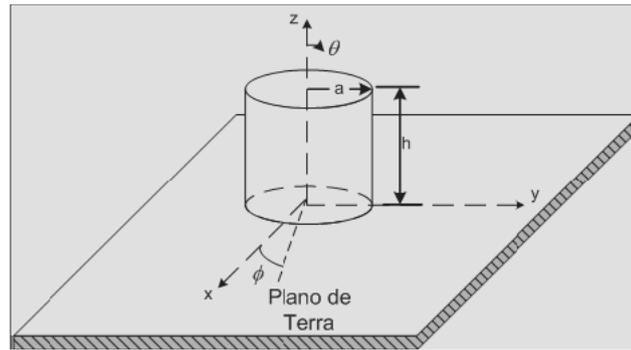
### 3.6 Configuração Experimental de uma ARD

Experimentalmente os ressoadores dielétricos são excitados por uma antena monopolo (fio metálico) sobre um plano de terra [10-12]. A configuração da DRA cilíndrica pode ser observada nas Figuras 3.1 (a) e (b). O plano de terra foi feito de cobre, com as dimensões de 35,5 cm x 30 cm x 2,14 mm. O RD foi excitado com o modo  $HE_{11\delta}$  por uma sonda proveniente de um cabo coaxial de 9 mm de comprimento. Essa sonda foi ligada ao plano de terra através de um conector SMA. Na Figura 3.1 a ARD possui raio  $a$ , altura  $h$  e permissividade dielétrica  $\epsilon_r$  [13,14]. O alimentador está localizado ao longo do eixo  $x$ , na posição  $x=a$  e  $\phi=0$ .

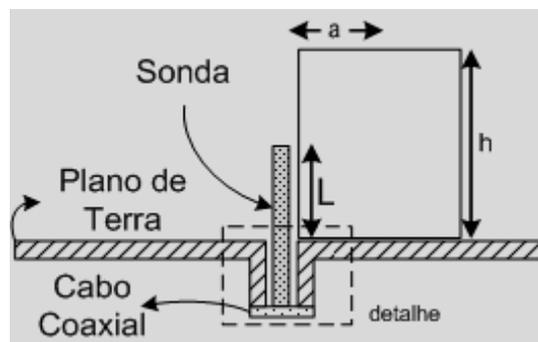
Para cada amostra foi obtido o parâmetro experimental de impedância e perda de retorno. Diversos valores de impedância de entrada e perdas de retorno foram medidos para diferentes posições em relação ao excitador, para verificar a influência de lacunas de ar (gaps) indicados na figura 3.1 (c).

### 3.7 Simulação Numérica de Uma ARD

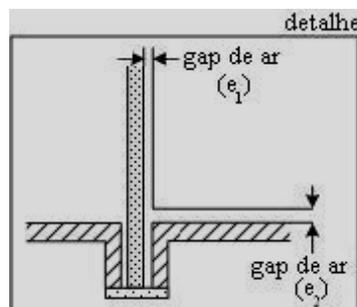
A simulação numérica foi realizada utilizando-se o software HFSS (“High Frequency Structure Simulator”). Os valores da permissividade dielétrica e da tangente de perda obtidos pelo método Hakki-Coleman foram utilizados como ponto de partida para simulação no HFSS.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.1 Geometria da ARD cilíndrica para excitar o modo  $HE_{11\delta}$ . (a) RD sobre o plano de terra, (b) corte transversal explicitando os componentes da antena (RD, sonda, plano de terra e cabo coaxial) e (c) lacunas (gaps) de ar lateral ( $e_1$ ) e horizontal ( $e_2$ ).

## Referências

- [1] Rietveld, H. M., Line Profiles of Neutron Powder Diffraction Peaks for Structure Refinement, *Acta Cryst.*, 22, 151, 1967.
- [2] Young, R. A., Larson, A. C., Paiva- Santos, C. O., Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – User’s Guide to Program DBWS9807a, 2000.
- [3] Young, R. A.; Sakthivel, A.; Moss, T.S.; Paiva Santos, C.O. ; User’s Guide to Program DBWS9411 for Rietveld Analysis of X ray and Neutron Powder Diffraction Patterns; School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1995.
- [4] Hakki, B. W., Coleman, P. D., *IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, MTT-8, 402, 1960.
- [5] Auda, H. A., Kajfez, D., Dielectric Rod Waveguides. In: *Dielectric Resonator*. Washington: Artech House, Inc., p. 65- 112, 1986.
- [6] Wu, Z., Davis, L. E., Drossos, G., Cylindrical dielectric resonator antenna arrays, 11th , International Conference on Antennas and Propagation, Conference Publication No 480, IEEE, 668-671, (2001).
- [7] Castro, P. J., Nono, M. C. A., Microwave Properties of Barium Nanotitanate Dielectric Resonators, *Journal of Microwaves and Optoelectronics*, Vol. 1, No. 4, p. 12, (1999).
- [8] Kobayashi, Y., Kato, M., Microwave Measurement of Dielectric Properties of Low Loss Materials by the Dielectric Rod Resonator Method, *IEEE Transaction on Microwave Theory and Techniques*, MTT-33, No. 7, 586–592, (1985).
- [9] Grabovickic, R., Accurate Calculations of Geometrical Factors of Hakki-Coleman Shielded Dielectric Resonators, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, No. 9, 4607-4612, (1999).
- [10] Pozar, D. M., *Microwave Engineering*, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [11] Balanis, C. A. *Antenna theory: analysis and design*. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [12] Peng, Z., Wang, H., Yao, X., ‘Dielectric Resonator Antennas Using High Permittivity Ceramics’, *Ceramics International*, pp. 1211-1214, 30, (2004).

[13] Petosa, A., Dielectric Resonator Antenna Handbook, Norwood: Artech House, 2007.

[14] Sethares, J. C., and J. Naumann, "Design of Microwave Dielectric Resonators," IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques, Vol. 14, No. 1, Jan. 1966, pp 2-7.

# Capítulo IV

---

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Análises dos Diagramas DRX e Densidade do BNO

A fase cristalina do pó calcinado e das amostras sinterizadas foi identificada por padrões de difração de raios X. Os diagramas da difração de raios X mostraram a formação da fase ortorrômbica da amostra BNO calcinada em diferentes temperaturas, 850 °C e 950 °C por 3 horas, como mostra a figura 4.1. A formação da fase triclínica foi obtida à temperatura de 1050 °C por 3 horas por processo de calcinação. A figura 4.2 mostra que durante o processo de sinterização das amostras a 1025 °C por 3h ocorreu uma transição da fase ortorrômbica para uma fase triclínica. Nesta mesma figura podemos observar os padrões da difração de raios X em várias adições de PbO, onde a fase triclínica é identificada nas amostras com adições de 0, 3, 5 e 10 (% em peso). Sabe-se que as cerâmicas BNO têm a fase ortorrômbica abaixo de 1020°C que gradualmente se transforma para a fase triclínica com o aumento de temperatura [1]. A tabela 4.1 mostra a identificação e a densidade relativa do BNO com e sem adições de óxidos. Para o BNO sem adição de óxido, a densidade relativa foi de 93,75%. O BNO com adição de Pb (5 % em peso) mostrou uma densidade relativa de 99,14%. Na literatura encontramos para o BNO com adição de óxido de vanádio (0,5 % em peso de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) uma densidade relativa ao redor de 98% relatado por Wen-Cheng Tzou [2]. As adições de Pb e Bi aumentaram a densificação do BNO mostrando que podem ser usadas para baixar a temperatura de densificação desse material.

Tabela 4.1 Sumário de identificação das amostras (BNO- $\beta$ ) com % em peso para as adições de óxidos, ligante com % em peso e cálculo das densidades.

<i>Código</i>	<i>Amostras</i>	<i>Ligante (3%)</i>	<i>d(teo.)(g / cm<sup>3</sup>)</i>	<i>d(exp.)(g / cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Densidade Relativa(%)</i>
<i>BNO</i>	BiNbO <sub>4</sub>	-	6,56	6,15	93,75
<i>BNO3Pb</i>	BiNbO <sub>4</sub> + PbO (3%)	PVA	6,75	6,47	95,85
<i>BNO5Pb</i>	BiNbO <sub>4</sub> + PbO (5%)	PVA	6,95	6,79	99,14
<i>BNO10Pb</i>	BiNbO <sub>4</sub> + PbO (10%)	PVA	6,92	6,87	97,69
<i>BNO3Bi</i>	BiNbO <sub>4</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%)	PVA	6,61	6,25	94,55
<i>BNO5Bi</i>	BiNbO <sub>4</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)	PVA	6,89	6,59	95,64
<i>BNO10Bi</i>	BiNbO <sub>4</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)	PVA	6,87	6,57	95,63

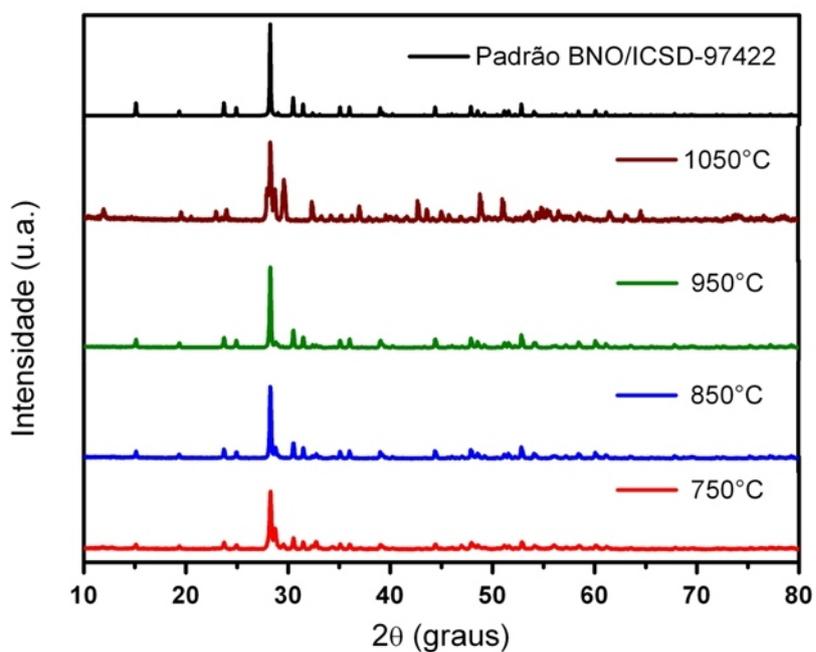


Figura 4.1 Diagrama de difração de Raios-X do BNO calcinado a 750, 850, 950 e 1050 °C por 3 horas.

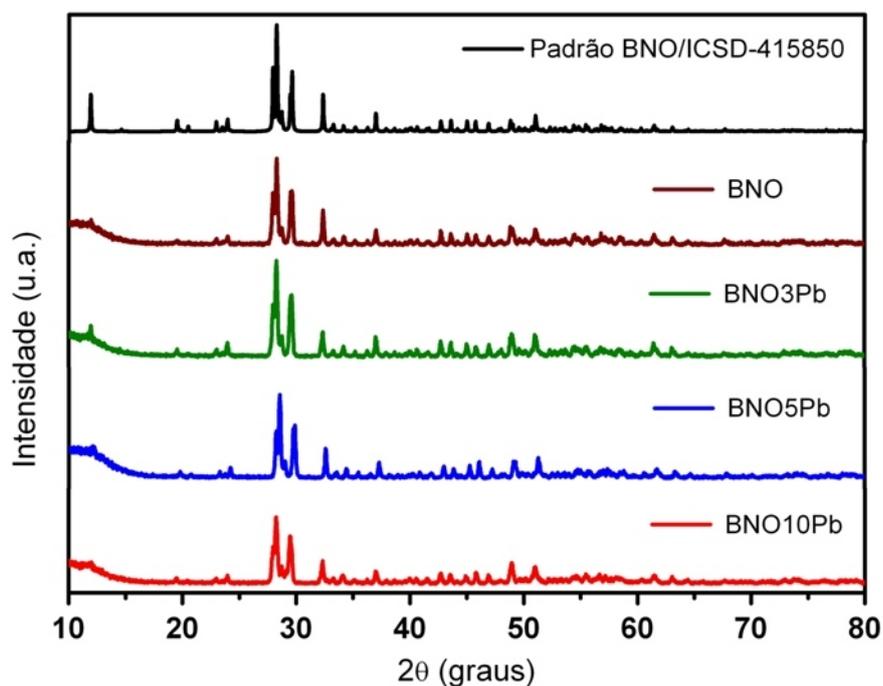


Figura 4.2 Diagrama de difração de Raios-X do BNO sinterizado a 1025 °C em diferentes adições de PbO.

#### 4.2 Refinamento pelo Método Rietvelt

Os parâmetros estruturais foram refinados pelo método Rietveld através do programa DBWS-9807a, usando os dados obtidos pelos difratogramas. A análise feita no BNO calcinado a 850 °C por 3 horas mostrou a formação da fase com sistema cristalino ortorrômbico. Foi confirmada através do refinamento Rietveld a estrutura ortorrômbica do BNO com parâmetros de rede atômica:  $a=5.6797\text{Å}$ ,  $b=11.7090\text{Å}$ ,  $c= 4.9857\text{Å}$ , e volume da célula unitária=  $331.57\text{Å}^3$ . Esses parâmetros de rede são similares aos relatados na literatura por R. Radha [3]. Os valores utilizados para avaliar o progresso do refinamento e da concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos obtidos a partir das diferenças de intensidades observadas e calculadas. O resultado do refinamento apresentado na tabela 4.2 está de acordo com as estimativas qualitativas. Os picos de difração foram obtidos, mantendo  $R_{exp}$  (valor do erro esperado) em valor baixo. Os outros resíduos ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $s=R_{wp}/R_{exp}$ ) apresentaram baixos valores condizentes com  $R_{exp}$ , mostrando uma boa aproximação entre o padrão

observado e o calculado. O resultado obtido para a estrutura refinada foi bastante satisfatório, tanto no que se refere aos parâmetros que definem a estrutura, como na definição do perfil e os parâmetros instrumentais. Na figura 4.3 temos o gráfico do refinamento pelo método Rietveld para a amostra BNO- $\alpha$  (fase ortorrômbica) calcinada a 850 °C por 3 horas, onde os diagramas observado (obs), calculado (calc) e diferença (obs-calc) são mostrados.

Tabela 4.2 Parâmetros estruturais da amostra BNO- $\alpha$  refinada pelo Método Rietveld. BNO calcinado a 850°C por 3 horas.

<i>Parâmetros Estruturais</i>					
<i>a</i>	5.6797Å	<i>b</i>	11.7090Å	<i>c</i>	4.9857Å
$\alpha$	90	$\beta$	90	$\gamma$	90
<i>R-P</i> (%)	15,56	<i>R-WP</i> (%)	20,02	<i>R-experado</i> (%)	10,77
<i>S</i>	1,85	<i>D-W</i>	0,35	<i>Grupo Espacial</i>	P N N A (52)

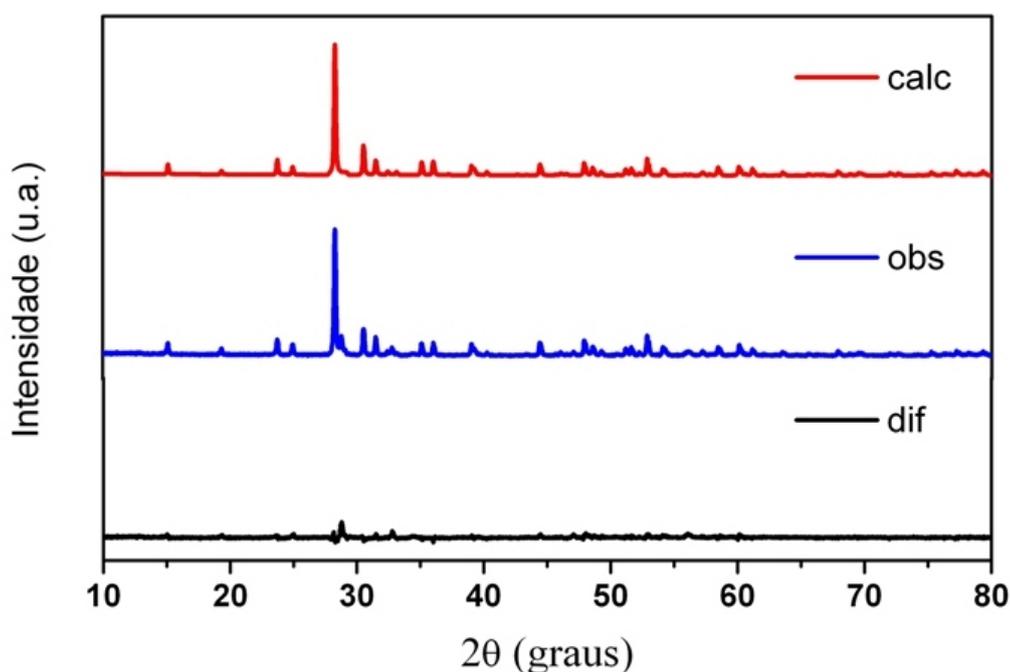


Figura 4.3 Refinamento através do método Rietveld do BNO calcinado a 850 °C por 3h. Os padrões observado (obs), calculado (calc) e a diferença (obs-calc).

### 4.3 Medidas Dielétricas à Temperatura Ambiente

As medidas dielétricas foram, primeiramente, realizadas em temperatura ambiente (25°C) numa faixa de frequência de 100Hz-100MHz para a fase triclinica das amostras BNO com adições de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{PbO}$ . Essas amostras foram obtidas por processo de sinterização a 1025 °C por 3 h e analisadas para a aplicação em rádio frequência. A permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) e a tangente de perda dielétrica ( $\text{tg}\delta$ ) foram obtidas para o BNO com adições variando de 0, 3, 5 e 10 % em peso. As figuras 4.4 (a) e 4.4 (b) mostram as curvas da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) onde observamos uma dispersão nos valores da permissividade dielétrica na faixa de frequência abaixo de 100kHz. Essa dispersão é maior nas amostras com adição Pb que nas amostras com adição Bi. Para a frequência de 100kHz, os maiores valores da permissividade dielétrica observados são para o BNO5Bi e o BNO5Pb com valores de  $\epsilon_r' = 59,54$  e  $\epsilon_r' = 78,44$ , respectivamente. Esses valores são importantes porque permitem reduzir as dimensões físicas do capacitor.

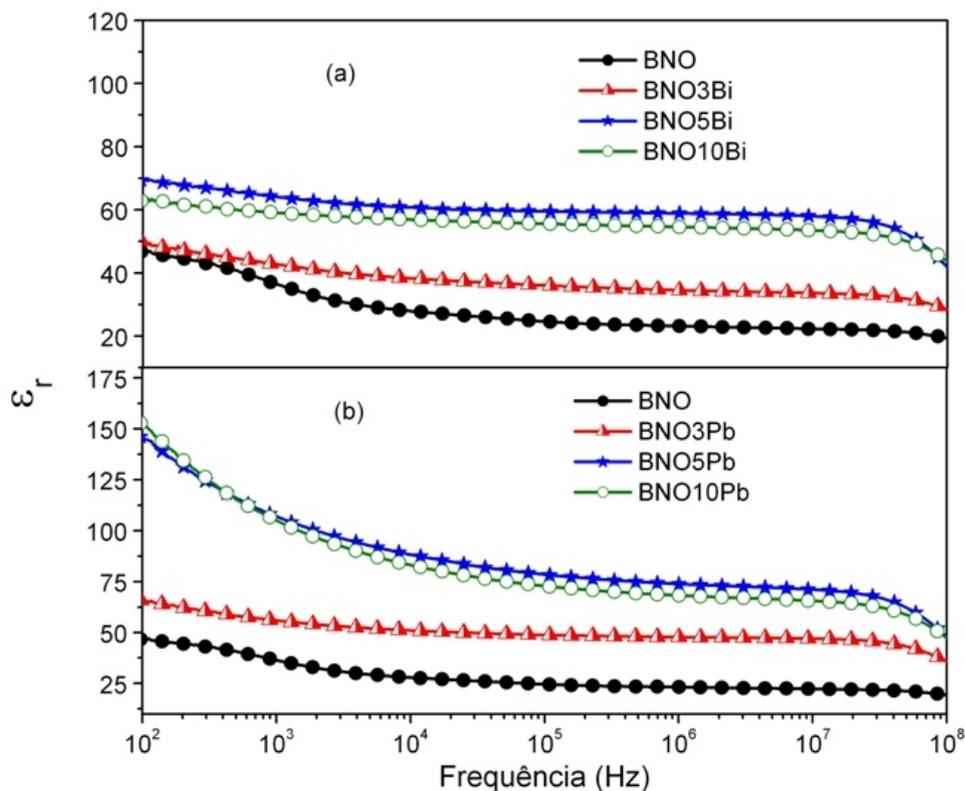


Figura 4.4 Permissividade dielétrica relativa em função da frequência do BNO (a) com adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e (b) com adição de  $\text{PbO}$ .

As figuras 4.5 (a) e 4.5 (b) mostram a tangente de perda em função da frequência para a amostra BNO com diferentes adições onde o menor valor observado ocorre para as amostras BNO5Bi e BNO3Pb em 33,69MHz com valores de  $tg \delta = 5,71 \times 10^{-4}$  e  $tg \delta = 2,19 \times 10^{-4}$ , respectivamente. Esses baixos valores da tangente de perda dielétrica são importantes para funções capacitivas porque permitem um baixo valor da variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância. A tangente de perda dielétrica da cerâmica BNO é relativamente alta para baixas frequências e ela aumenta significativamente para as amostras BNO5Bi, BNO5Pb e BNO10Pb. A tangente de perda dielétrica e a permissividade dielétrica para as frequências de 100kHz, 28MHz e 33,69MHz são mostradas na tabela 4.3 para os valores com a adição de Bi e PB de onde podemos concluir que os mais baixos valores da tangente de perda acontecem para frequências iguais ou superiores a 28MHz.

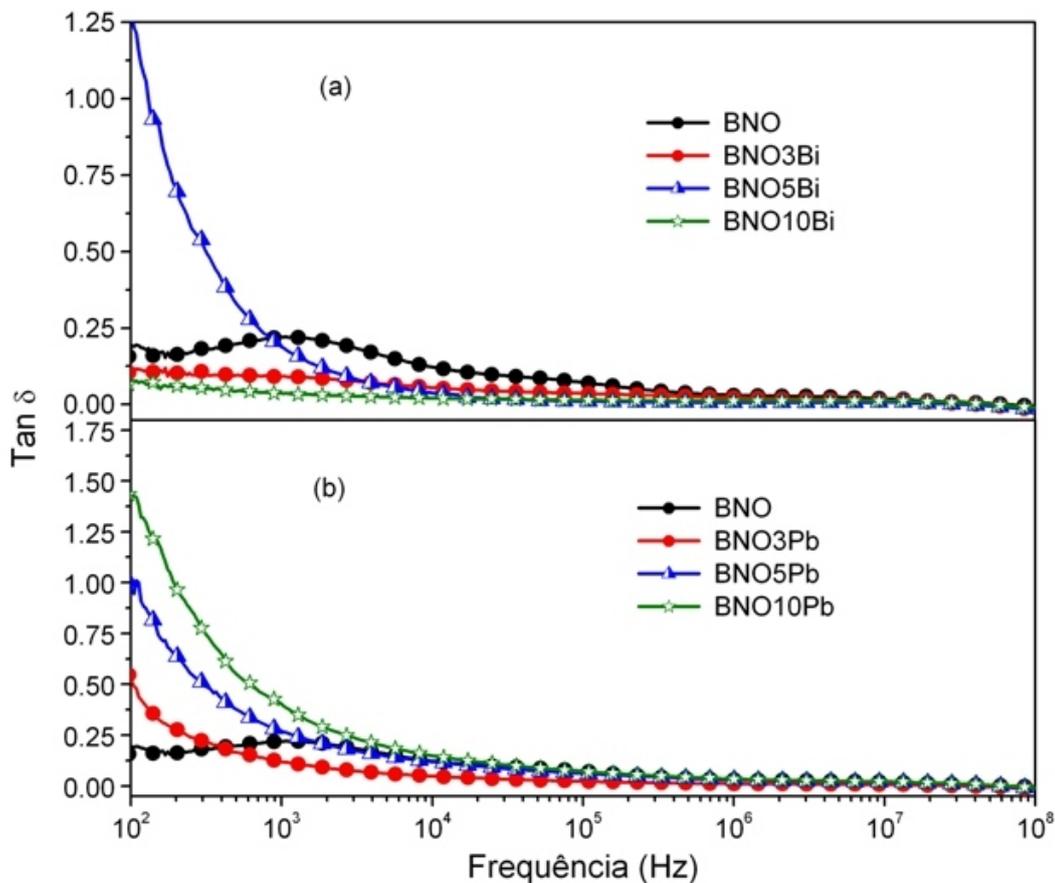


Figura 4.5 Tangente de perda em função da frequência do BNO (a) com adição de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) com adição de PbO.

Tabela 4.3 Propriedades dielétricas à temperatura ambiente das amostras BNO (fase triclinica). Tangente de perda ( $tg\delta$ ), permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r'$ ) para algumas frequências fixas.

Amostras	100kHz		28MHz		33,69MHz	
	$\epsilon_r'$	$tg\delta$	$\epsilon_r'$	$tg\delta$	$\epsilon_r'$	$tg\delta$
<i>BNO</i>	24,56	$7,33 \times 10^{-2}$	21,90	$8,69 \times 10^{-3}$	21,75	$7,80 \times 10^{-2}$
<i>BNO3Bi</i>	36,08	$3,64 \times 10^{-2}$	32,96	$4,87 \times 10^{-3}$	32,69	$2,74 \times 10^{-2}$
<i>BNO5Bi</i>	59,54	$1,09 \times 10^{-2}$	56,08	$2,21 \times 10^{-3}$	55,23	$5,71 \times 10^{-4}$
<i>BNO10Bi</i>	55,60	$1,45 \times 10^{-2}$	52,25	$7,05 \times 10^{-3}$	51,74	$5,49 \times 10^{-3}$
<i>BNO3Pb</i>	48,84	$2,32 \times 10^{-2}$	45,77	$1,67 \times 10^{-3}$	45,19	$2,19 \times 10^{-4}$
<i>BNO5Pb</i>	78,44	$6,26 \times 10^{-2}$	67,91	$1,11 \times 10^{-2}$	66,61	$8,85 \times 10^{-3}$
<i>BNO10Pb</i>	72,73	$7,16 \times 10^{-2}$	63,02	$1,29 \times 10^{-2}$	62,02	$1,07 \times 10^{-2}$

#### 4.4 Medidas Dielétricas em Função da Temperatura

As propriedades dielétricas do BNO- $\beta$  sinterizado a 1025°C foram obtidas em função da temperatura com variação de 30 a 240 °C, como mostrado na figura 4.6. Foi observado que aumentando-se a temperatura, a permissividade dielétrica e a tangente de perda dielétrica, aumentam para as frequências abaixo de 100kHz. A figura 4.6 (a) mostra a permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r'$ ) em função da temperatura onde observamos que para a temperatura de 240 °C o máximo valor alcançado é  $\epsilon_r' = 114,18$  para a frequência de 1kHz. Subsequentemente, para a tangente de perda dielétrica ( $tg\delta$ ), a figura 4.6 (b) mostra os valores mínimos de  $tg\delta = 1,24 \times 10^{-2}$  e de  $tg\delta = 1,62 \times 10^{-3}$  para as frequências de 100kHz e 1MHz, respectivamente, a 50°C. Observamos uma dispersão nos valores da permissividade dielétrica e da tangente de perda dielétrica para as frequências de 10Hz, 100Hz e 1kHz para as quais os máximos valores de  $tg\delta$  e  $\epsilon_r'$  são alcançados em 240 °C.

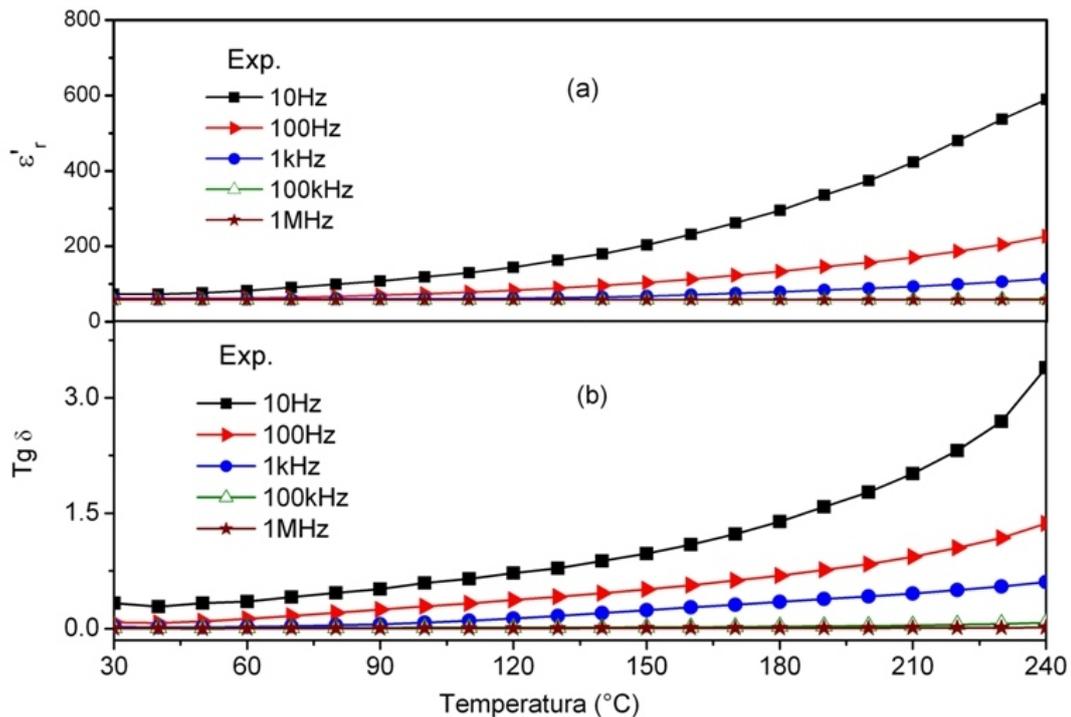


Figura 4.6 (a) Permissividade dielétrica relativa e (b) tangente de perda em função da temperatura do BNO sinterizado a 1025 °C, dados experimentais.

A figura 4.7 (a) mostra a permissividade dielétrica em função da frequência que permanece constante na faixa de frequência de 1kHz-1MHz e a figura 4.7 (b) mostra a tangente de perda ( $tg\delta$ ) em função da frequência na qual os menores valores observados são para as frequências na faixa de 100kHz-1MHz. A permissividade dielétrica e a tangente de perda dielétrica das amostras para a frequência na faixa de 100kHz estão listadas na tabela 4.4. Considerando as amostras com adição de bismuto, encontramos o valor mais elevado da permissividade dielétrica relativa para o BNO5Bi a 50°C ( $\epsilon'_r=61,05$ ), e o mais baixo valor da tangente de perda dielétrica ( $tg\delta=5,40 \times 10^{-3}$ ) para o BNO3Bi a 80°C. Para as amostras com adição de chumbo, o maior valor da permissividade dielétrica relativa foi para o BNO5Pb com valor de  $\epsilon'_r=76,40$  a 200°C e o menor valor da perda dielétrica foi para o BNO3Pb a 50°C com valor de  $tg\delta=5,79 \times 10^{-3}$ . Observamos na tabela 4.4 que com a adição de 3 e 5% em peso de Bi e com a adição de 3% em peso de Pb conseguimos reduzir a tangente de perda dielétrica do BNO.

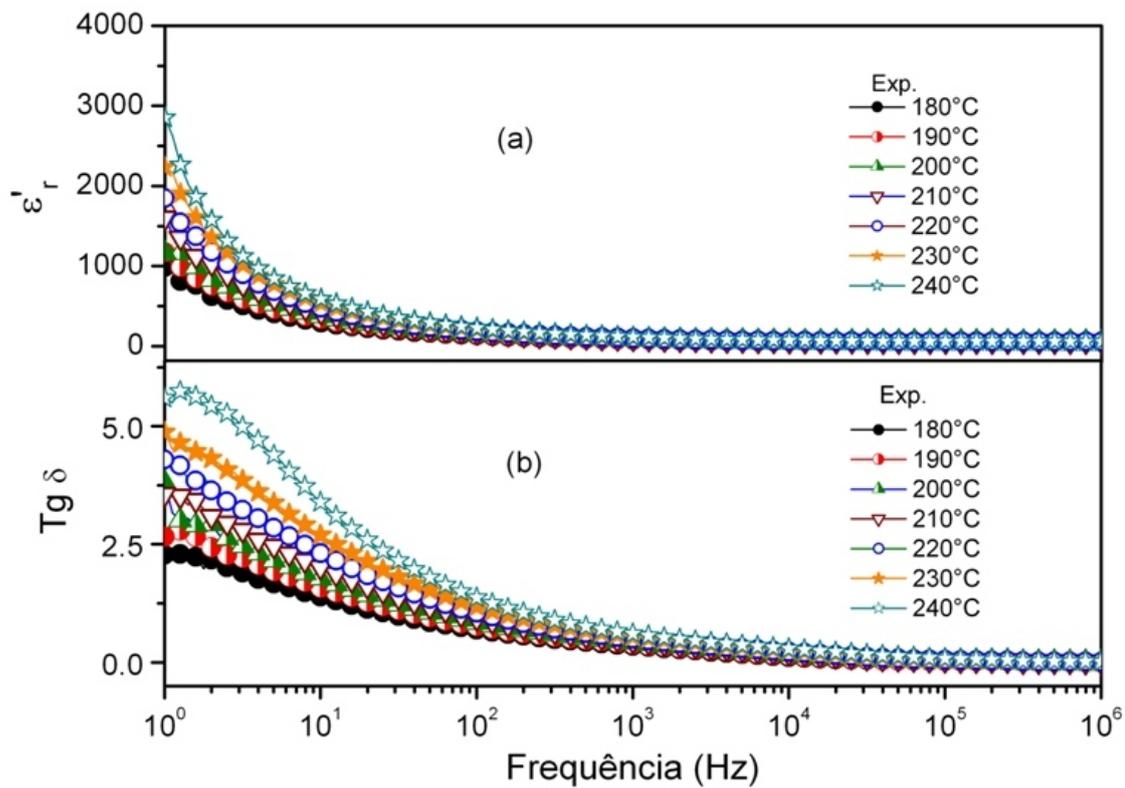


Figura 4.7 Dados experimentais da (a) permissividade dielétrica relativa e (b) tangente de perda em função da frequência e da temperatura do BNO sinterizado a 1025 °C.

Tabela 4.4 Tangente de perda ( $tg\delta$ ), permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r'$ ) com diferença de temperatura e frequência de 100 kHz. Amostra BNO sinterizada a 1025 °C e adições de óxidos com % em peso.

Temperatura (°C)	Frequência(100kHz)						
	BNO	BNO3Bi	BNO5Bi	BNO10Bi	BNO3Pb	BNO5Pb	BNO10Pb
	$\epsilon_r'$ $tg\delta$	$\epsilon_r'$ $tg\delta$	$\epsilon_r'$ $tg\delta$	$\epsilon_r'$ $tg\delta$	$\epsilon_r'$ $tg\delta$	$\epsilon_r'$ $tg\delta$	$\epsilon_r'$ $tg\delta$
50	57,83	55,07	61,05	57,49	48,82	74,05	68,31
	<b>1,24 x10<sup>-2</sup></b>	5,49 x10 <sup>-3</sup>	6,52 x10 <sup>-3</sup>	7,55 x10 <sup>-2</sup>	<b>5,79 x10<sup>-3</sup></b>	1,35 x10 <sup>-2</sup>	1,96 x10 <sup>-2</sup>
80	57,91	55,23	60,93	57,38	49,23	73,94	67,92
	1,36 x10 <sup>-2</sup>	<b>5,40 x10<sup>-3</sup></b>	6,2 x10 <sup>-3</sup>	6,38 x10 <sup>-2</sup>	5,98 x10 <sup>-3</sup>	1,24 x10 <sup>-2</sup>	1,42 x10 <sup>-2</sup>
150	58,23	55,99	60,82	57,48	50,68	75,21	69,21
	1,87 x10 <sup>-2</sup>	7,77 x10 <sup>-3</sup>	8,72 x10 <sup>-3</sup>	6,65 x10 <sup>-2</sup>	9,50 x10 <sup>-3</sup>	1,53 x10 <sup>-2</sup>	1,76 x10 <sup>-2</sup>
180	58,48	56,40	60,82	57,53	51,28	75,93	69,97
	2,68 x10 <sup>-2</sup>	7,79 x10 <sup>-3</sup>	1,30 x10 <sup>-2</sup>	6,89 x10 <sup>-2</sup>	1,17 x10 <sup>-2</sup>	1,70 x10 <sup>-2</sup>	1,79 x10 <sup>-2</sup>
200	<b>58,68</b>	56,62	<b>60,86</b>	57,55	51,65	<b>76,40</b>	<b>70,41</b>
	3,64 x10 <sup>-2</sup>	7,79 x10 <sup>-3</sup>	1,91 x10 <sup>-2</sup>	7,31 x10 <sup>-2</sup>	1,61 x10 <sup>-2</sup>	1,92 x10 <sup>-2</sup>	1,99 x10 <sup>-2</sup>

#### 4.4.1 Distribuição do Tempo de Relaxação

A distribuição do tempo de relaxação Cole-Cole ( $\tau_{c-c}$ ) em função da temperatura está mostrada na tabela 4.5 juntamente com o módulo infinito ( $M_\infty$ ) e o módulo estático ( $M_s$ ) usados na análise, para a amostra BNO sinterizada a 1025 °C sem a adição de óxidos. O tempo de relaxação foi obtido através do ajuste das curvas do módulo imaginário ( $M''$ ) em função do módulo real ( $M'$ ) calculados numericamente usando-se o modelo Cole e Cole representado pelas equações (2.11) e (2.12) do capítulo 2. Com temperatura de 180°C, o tempo de relaxação Cole-Cole ( $\tau_{c-c}$ ) obtido foi de 415 $\mu$ s e aumentando a temperatura para 240°C, o tempo de relaxação obtido foi de 75  $\mu$ s, deste modo, observamos que o tempo de relaxação diminui com o aumento da temperatura. A diminuição do tempo de relaxação com o aumento da temperatura é atribuída ao fato que a frequência de

“jump” (salto repentino), aumenta com o aumento da temperatura. A tabela 4.5 mostra os dados do referido ajuste numérico com o tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ), o parâmetro  $\alpha$ , o módulo estático ( $M_s$ ), o módulo infinito ( $M_\infty$ ) e as temperaturas correspondentes. As tabelas 4.6-4.8 mostram a distribuição do tempo de relaxação ( $\tau_{c-c}$ ) em função da temperatura obtida para o BNO3Pb, BNO5Pb e BNO10Pb, respectivamente, onde podemos observar que houve um aumento nos valores do tempo de relaxação considerando-se as adições e temperaturas. Em 180°C temos um tempo de relaxação para o BNO de  $\tau_{c-c} = 415 \mu s$ ; para o BNO3Pb de  $\tau_{c-c} = 700 \mu s$ ; para o BNO5Pb de  $\tau_{c-c} = 3300 \mu s$ , e para o BNO10Pb de  $\tau_{c-c} = 1600 \mu s$ . Assim, concluímos que o processo de relaxação do BNO também depende da adição do óxido de chumbo em determinada faixa de temperatura. A figura 4.8 mostra o tempo de relaxação em função da temperatura para as amostras citadas acima, na qual observamos a diminuição do tempo de relaxação com a variação de temperatura para as diversas amostras e onde observamos também o efeito da adição de Pb no processo de relaxação.

Tabela 4.5 Módulo estático ( $M_s$ ), infinito ( $M_\infty$ ), parâmetro de correção ( $\alpha$ ) e tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ) do BNO. Análise numérica Cole-Cole, à temperatura de 180 – 240 °C.

<i>Temperatura</i> (°C)	$M_s$	$M_\infty$	$\alpha$	$\tau$ ( $\mu s$ )
180	$8,64 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$43 \times 10^{-2}$	415
190	$9,05 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$43 \times 10^{-2}$	300
200	$5,82 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$42 \times 10^{-2}$	225
210	$6,35 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$41 \times 10^{-2}$	187
220	$3,04 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-2}$	$41 \times 10^{-2}$	139
230	$2,09 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-2}$	$40 \times 10^{-2}$	94
240	$1,17 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-2}$	$39 \times 10^{-2}$	75

Tabela 4.6 Módulo estático ( $M_s$ ), infinito ( $M_\infty$ ), parâmetro de correção ( $\alpha$ ) e tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ) do BNO3Pb. Análise numérica Cole-Cole, à temperatura de 150 – 220 °C.

<i>Temperatura</i> (°C)	$M_s$	$M_\infty$	$\alpha$	$\tau(\mu s)$
150	$16,20 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$26 \times 10^{-2}$	2200
160	$4,12 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-2}$	$26 \times 10^{-2}$	1600
170	$2,43 \times 10^{-6}$	$1,96 \times 10^{-2}$	$24 \times 10^{-2}$	1000
180	$1,96 \times 10^{-6}$	$1,95 \times 10^{-2}$	$25 \times 10^{-2}$	700
190	$1,56 \times 10^{-6}$	$1,95 \times 10^{-2}$	$25 \times 10^{-2}$	500
200	$0,90 \times 10^{-6}$	$1,94 \times 10^{-2}$	$24 \times 10^{-2}$	300
210	$0,57 \times 10^{-6}$	$1,93 \times 10^{-2}$	$24 \times 10^{-2}$	200
220	$0,46 \times 10^{-6}$	$1,92 \times 10^{-2}$	$23 \times 10^{-2}$	180

Tabela 4.7 Módulo estático ( $M_s$ ), infinito ( $M_\infty$ ), parâmetro de correção ( $\alpha$ ) e tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ) do BNO5b. Análise numérica Cole-Cole, à temperatura de 170 – 220 °C.

<i>Temperatura</i> (°C)	$M_s$	$M_\infty$	$\alpha$	$\tau(\mu s)$
170	$71,18 \times 10^{-6}$	$1,34 \times 10^{-2}$	$38 \times 10^{-2}$	2300
180	$120,51 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$37 \times 10^{-2}$	3300
190	$55,07 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$37 \times 10^{-2}$	1200
200	$23,65 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$35 \times 10^{-2}$	900
210	$0,65 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$33 \times 10^{-2}$	600
220	$13,32 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-2}$	$31 \times 10^{-2}$	360

Tabela 4.8 Módulo estático ( $M_s$ ), infinito ( $M_\infty$ ), parâmetro de correção ( $\alpha$ ) e tempo de relaxação médio ( $\tau_{c-c}$ ) do BNO10b. Análise numérica Cole-Cole, à temperatura de 180 – 220 °C.

<i>Temperatura</i> (°C)	$M_s$	$M_\infty$	$\alpha$	$\tau(\mu s)$
180	$141,62 \times 10^{-6}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$38 \times 10^{-2}$	1600
190	$176,22 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-2}$	$37 \times 10^{-2}$	1100
200	$34,98 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-2}$	$36 \times 10^{-2}$	900
210	$23,14 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-2}$	$34 \times 10^{-2}$	600
220	$8,98 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-2}$	$31 \times 10^{-2}$	370

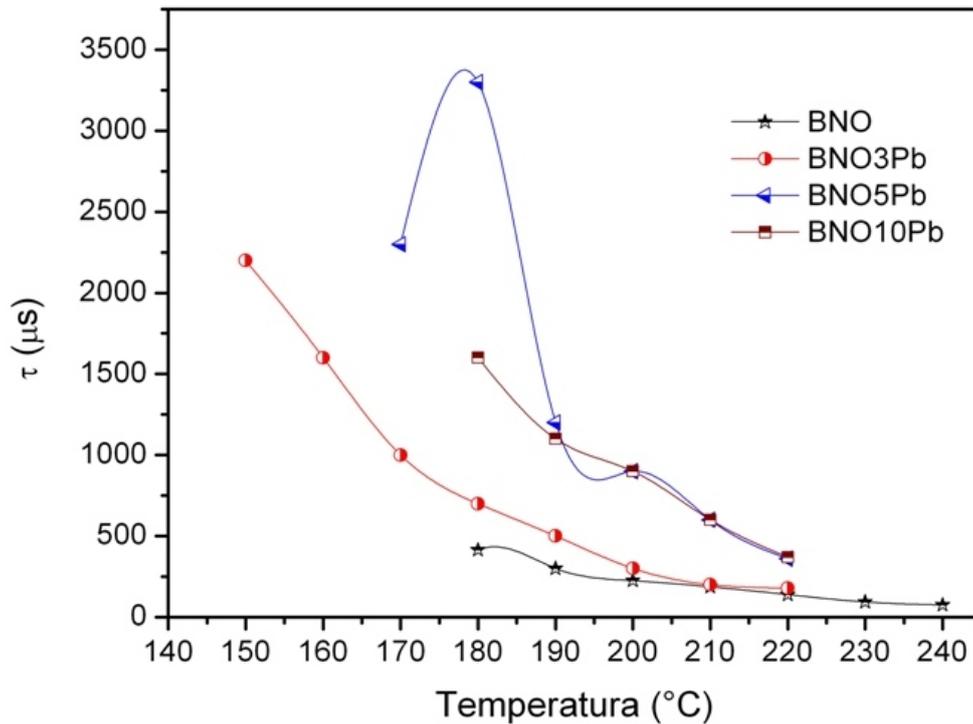


Figura 4.8 Tempos de relaxação em função da temperatura do BNO, BNO3Pb, BNO5Pb e BNO10Pb.

#### 4.4.2 Módulo Elétrico e Coeficiente de Temperatura da Capacitância

Nas figuras 4.9-4.11 temos os valores experimentais e numéricos do módulo real ( $M'$ ) e do módulo imaginário ( $M''$ ) em função da frequência e da temperatura para a amostra BNO sinterizada a 1025°C for 3h. A variação de  $M'$  e  $M''$  com a frequência, mostrada nas figuras 4.9 e 4.10, ilustra esquematicamente o comportamento de dispersão típico para polarizações no regime de relaxação. Observando a figura 4.9, notamos que os valores de  $M'$ , aumentam com a frequência e alcançam um valor constante. Não obstante, os picos da frequência de ressonância das curvas de  $M''$  estão deslocando-se com o aumento da temperatura, indicando o aparecimento de um processo de relaxação. Os picos de relaxação estão deslocados por causa do processo de relaxação. Esta relaxação é influenciada pelo efeito da polarização interfacial, que gera acumulação de carga elétrica ao redor das partículas cerâmicas, deslocando os picos de relaxação [4-7].

Nas figuras 4.12-4.20 obtivemos as curvas, experimental e numérica, do módulo real ( $M'$ ) e imaginário ( $M''$ ) em função da frequência e da temperatura

para as amostras: BNO3Pb, BNO5Pb e BNO10Pb onde observamos os deslocamentos dos picos da frequência de ressonância das curvas de  $M''$  considerando-se as diversas adições de Pb. Vemos também que foi possível obtermos as curvas de  $M''$  em temperaturas mais baixas com BNO3Pb.

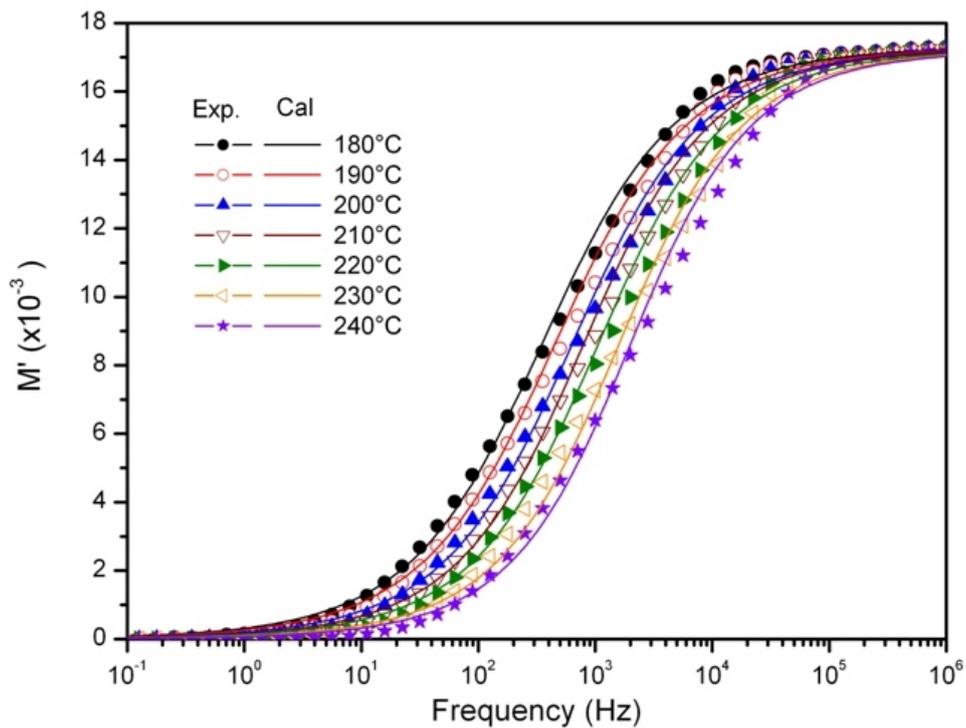


Figura 4.9 Módulo real do BNO em função da frequência. Espectro da função módulo experimental e simulado.

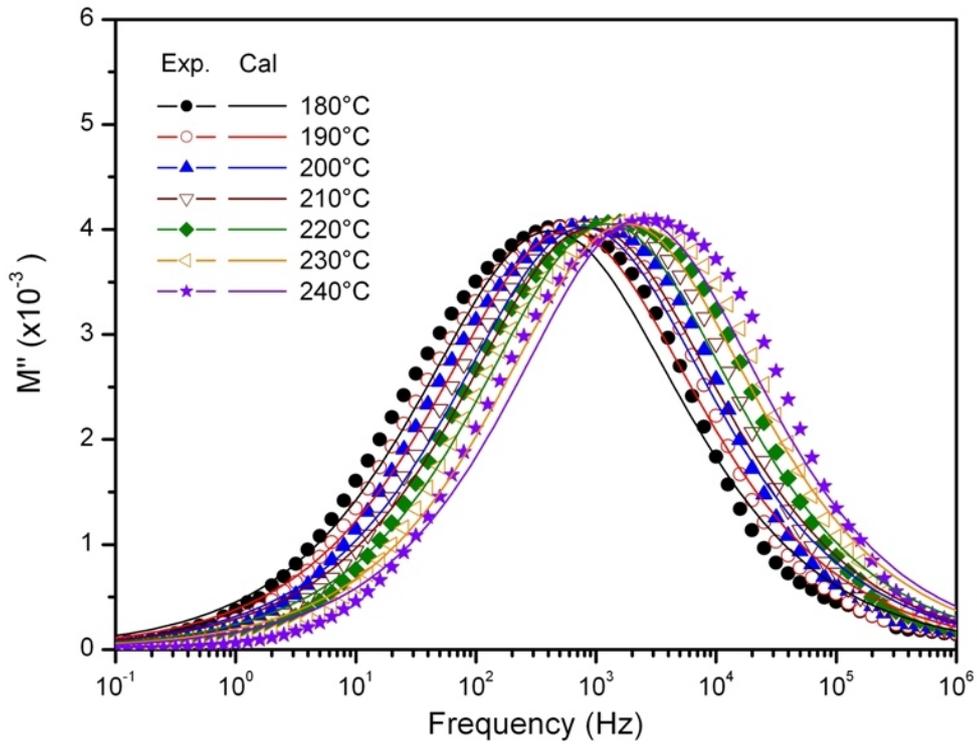


Figura 4.10 Módulo imaginário do BNO em função da frequência. Espectro da função módulo experimental e simulado.

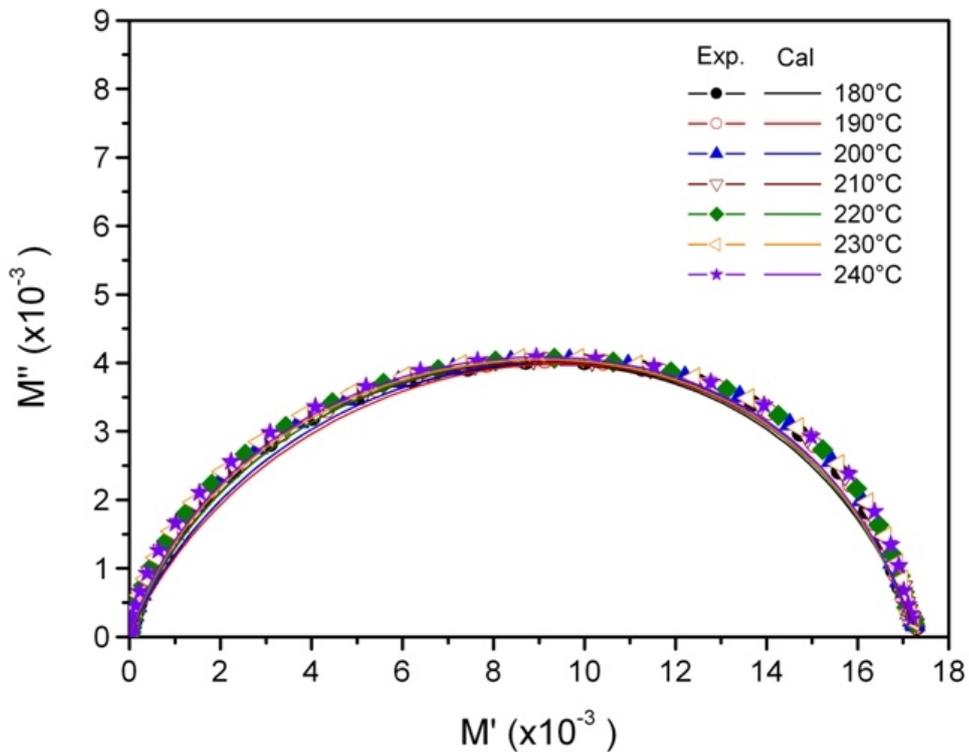


Figura 4.11 Gráfico Cole-Cole na região de relaxação indicada pelos semi-círculos, do BNO. Espectro da função módulo experimental e simulado.

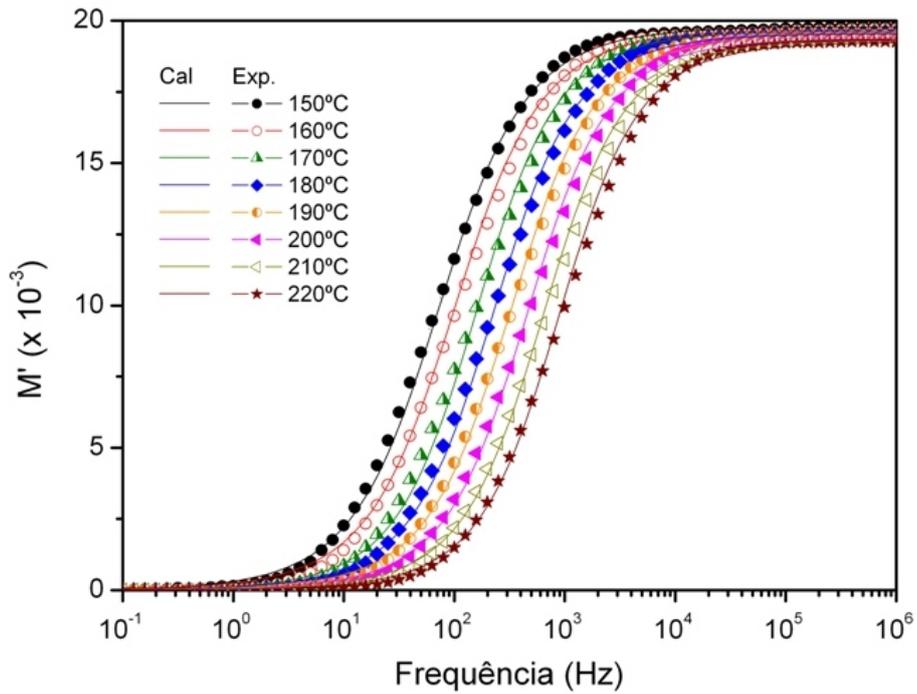


Figura 4.12 Módulo real do BNO3Pb em função da frequência. Espectro da função módulo experimental e simulado.

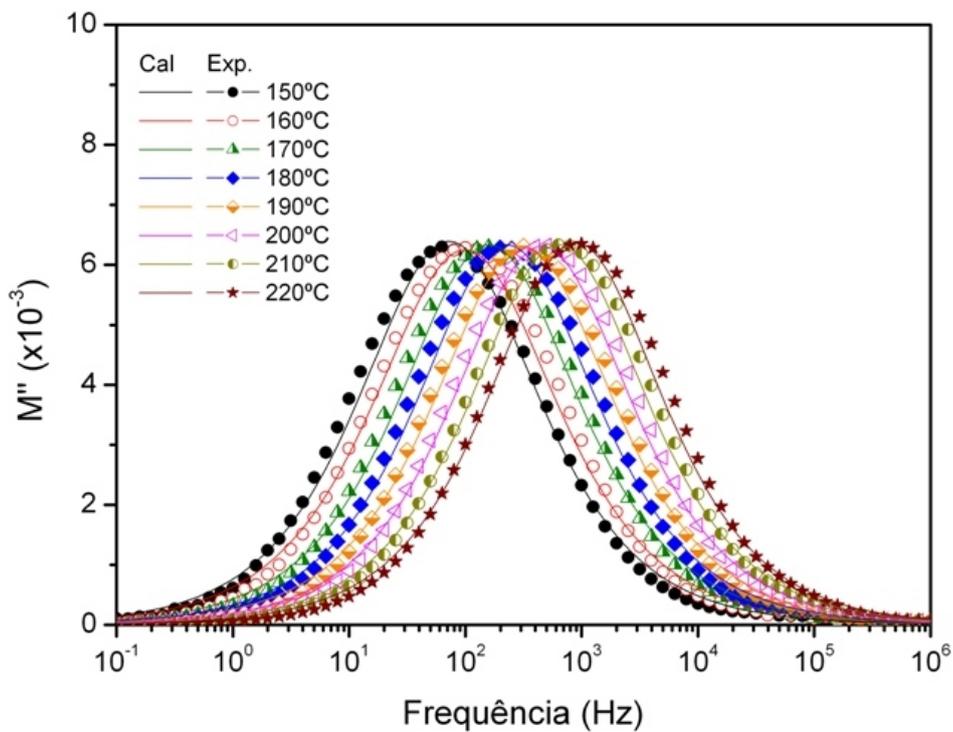


Figura 4.13 Módulo imaginário do BNO3Pb em função da frequência. Espectro da função módulo experimental e simulado.

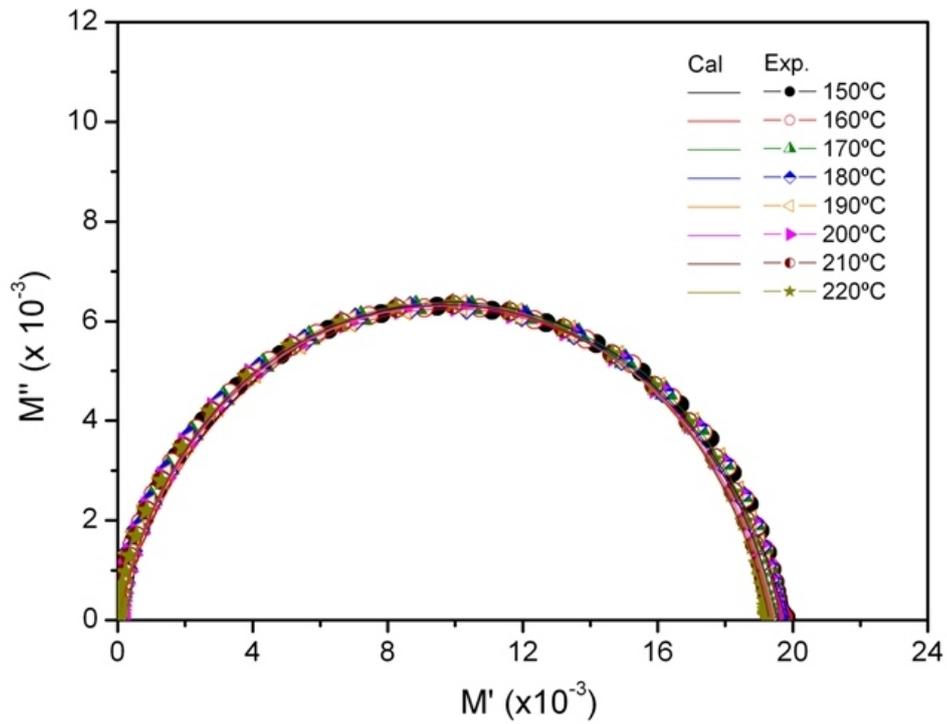


Figura 4.14 Gráfico Cole-Cole na região de relaxação indicada pelos semi-círculos, do BNO3Pb. Espectro da função módulo experimental e simulado.

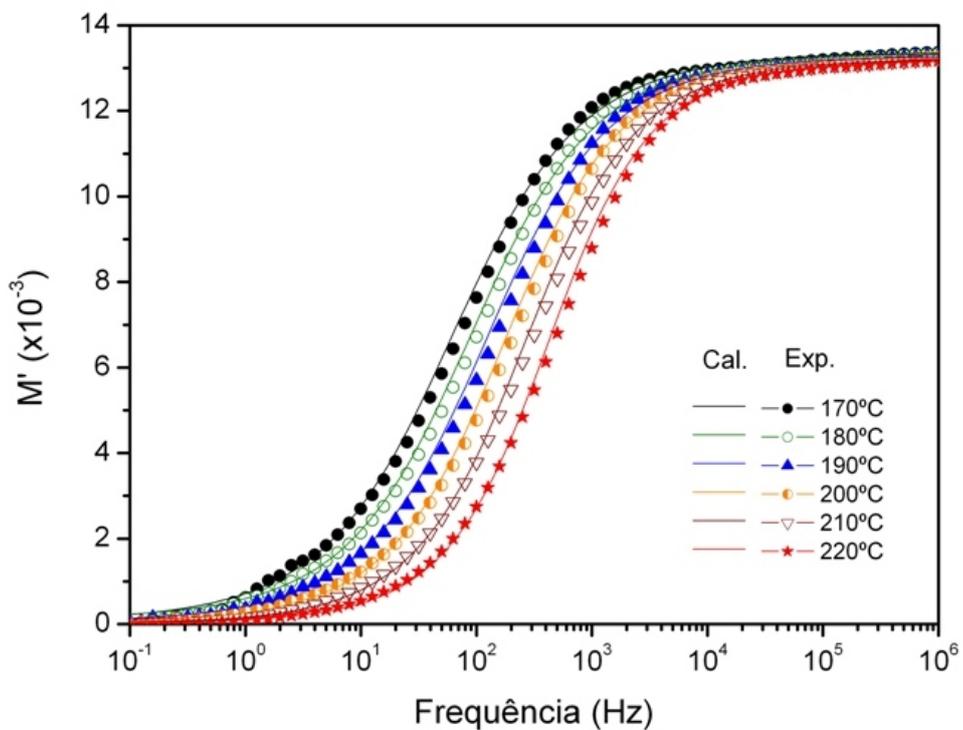


Figura 4.15 Módulo real do BNO5Pb em função da frequência. Espectro da função módulo experimental e simulado.

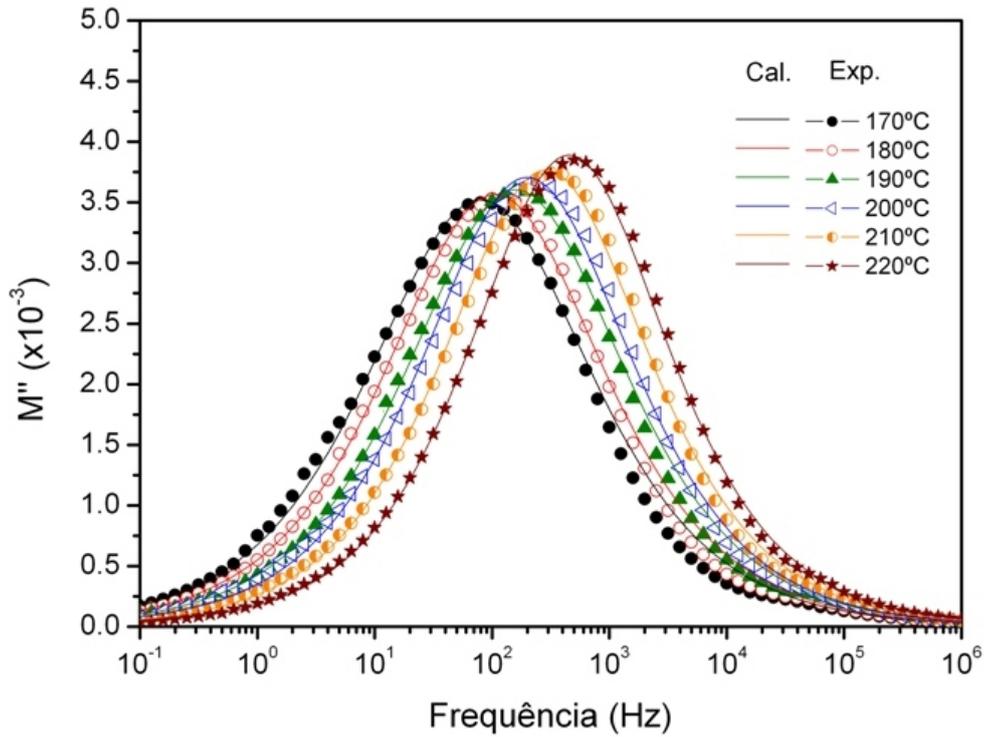


Figura 4.16 Módulo imaginário do BNO5Pb em função da frequência. Espectro da função módulo experimental e simulado.

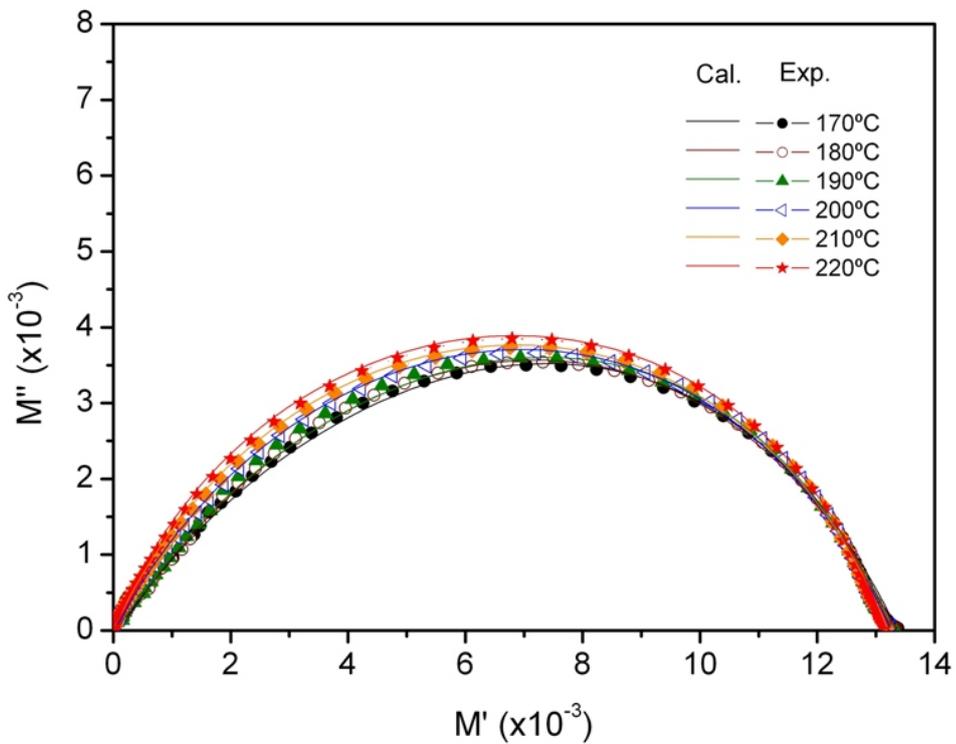


Figura 4.17 Gráfico Cole-Cole na região de relaxação indicada pelos semicírculos, do BNO5Pb. Espectro da função módulo experimental e simulado.

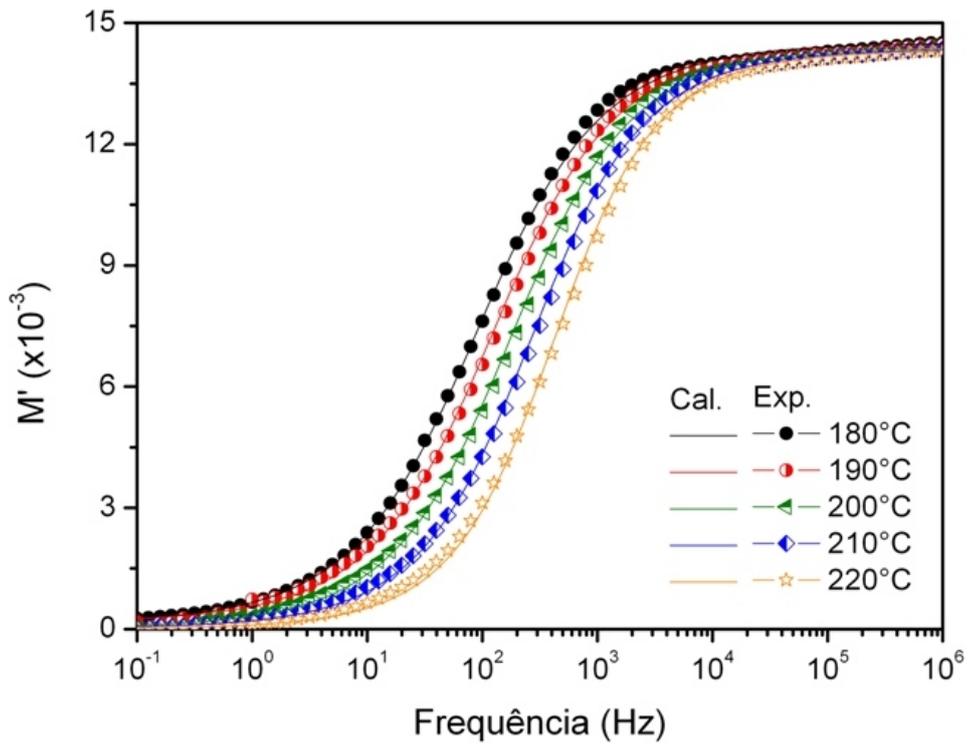


Figura 4.18 Módulo real em função da frequência do BNO10Pb. Espectro da função módulo experimental e simulado.

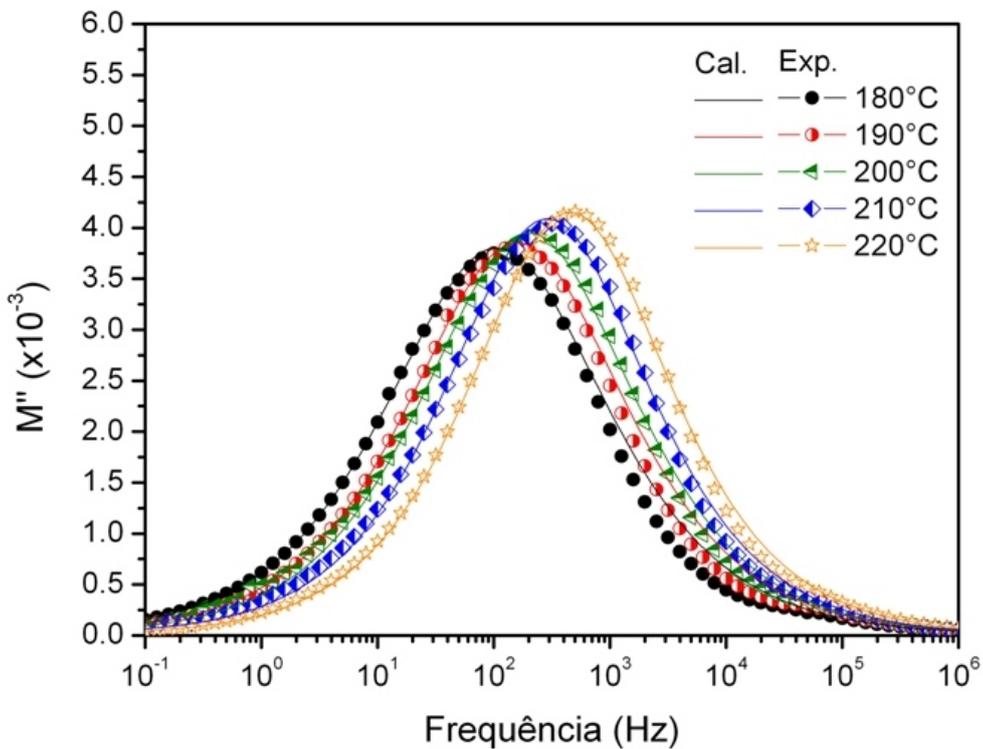


Figura 4.19 Módulo imaginário em função da frequência do BNO10Pb. Espectro da função módulo experimental e simulado.

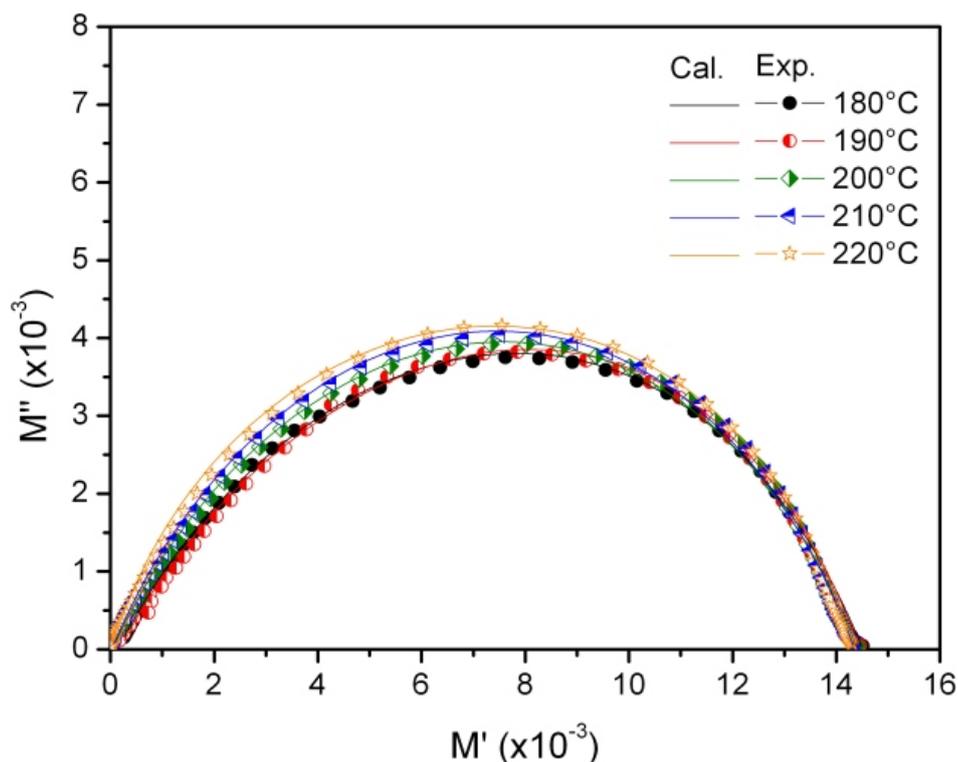


Figura 4.20 Gráfico Cole-Cole na região de relaxação indicada pelos semicírculos, do BNO10Pb. Espectro da função módulo experimental e simulado.

O coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) diminui com o aumento da frequência para a amostra BNO (veja tabela 4.9), vemos a mudança do valor de TCC de +75,34 ppm/°C para -2,63 ppm/°C com mudança no valor da frequência de 1kHz para 100kHz. O valor de TCC muda para um maior valor negativo com uma quantidade crescente de adição de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PbO para a frequência de 1kHz. Observamos que para o BNO dopado com 3% em peso de bismuto o valor de TCC muda de +70,95 ppm/°C para -127,38 ppm/°C com o aumento da dopagem para 5% de bismuto (BNO5Bi) na frequência de 100kHz. Para o BNO com 3% de adição em peso de chumbo, o valor de TCC muda de +142,28 ppm/°C para -335,65 ppm/°C com o aumento da adição para 5% de chumbo (BNO5Pb) na frequência de 100kHz. Para a frequência de 1MHz (ver tabela 4.9), observamos que o sinal do TCC muda, a partir da amostra BNO com TCC = -55,06 ppm/°C para TCC = +86,74 ppm/°C (BNO3Bi) e para TCC = +208,87 ppm/°C (BNO3Pb). Pode-se concluir que a partir do BNO, aumentando-se a adição de Bi ou Pb, encontraremos uma concentração onde teremos um

TCC=0 ppm/°C, que é importante para aplicações de materiais com temperatura estável como capacitores de alta frequência.

Tabela 4.9 Valores de TCC em função da frequência com valores de 1kHz, 1412Hz, 100kHz e 1MHz, e a energia de ativação ( $E_a$ ) das amostras BNO.

	BNO	BNO3Bi	BNO5Bi	BNO10Bi	BNO3Pb	BNO5Pb	BNO10Pb
$TCC$ (ppm/°C) $f = 1kHz$	+75,34	-56,32	-288,64	-493,53	-667,82	-2207,28	-3239,25
$TCC$ (ppm/°C) $f = 1412Hz$	+4,37	-28,71	-305,17	-450,06	-541,74	-1989,93	-2764,04
$TCC$ (ppm/°C) $f = 100kHz$	-2,63	+70,95	-127,38	-110,84	+142,28	-335,65	-549,87
$TCC$ (ppm/°C) $f = 1MHz$	<b>-55,06</b>	<b>+86,74</b>	-72,86	-42,34	<b>+208,87</b>	-275,17	-185,92
$E_a$ (eV)	0,55	0,64	-	-	0,65	0,67	0,67

Pela análise da medida de condutividade elétrica obtida para as amostras BNO, observou-se que o processo de condução é termicamente ativado, e o parâmetro que determinou o grau de variação da condutividade com a temperatura foi a energia de ativação. Vemos na tabela 4.10 que a amostra BNO sem a adição de óxido apresentou valor de condutividade bem acima das amostras com a adição de Pb, sendo comprovado que a adição de Pb pode ser usado para controlar a condutividade (reduzindo a sua dependência da temperatura) neste tipo de material.

Tabela 4.10 Variação da condutividade em 1kHz de frequência com temperatura.

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>BNO</i>	<i>BNO3PB</i>	<i>BNO5PB</i>	<i>BNO10Pb</i>
	$\sigma_{ac}$ (S.m <sup>-1</sup> )			
180	1,53x10 <sup>-6</sup>	9,07x10 <sup>-7</sup>	7,77x10 <sup>-7</sup>	6,63x10 <sup>-7</sup>
190	1,79x10 <sup>-6</sup>	1,19x10 <sup>-6</sup>	1,00x10 <sup>-6</sup>	8,60x10 <sup>-7</sup>
200	2,05x10 <sup>-6</sup>	1,54x10 <sup>-6</sup>	1,28x10 <sup>-6</sup>	1,13x10 <sup>-6</sup>
210	2,37x10 <sup>-6</sup>	1,99x10 <sup>-6</sup>	1,64x10 <sup>-6</sup>	1,47x10 <sup>-6</sup>
220	2,76x10 <sup>-6</sup>	2.54x10 <sup>-6</sup>	2,22x10 <sup>-6</sup>	1,98x10 <sup>-6</sup>

Observamos nas figuras 4.21-4.25 o gráfico de Arrhenius para as diversas amostras. Com os dados de ajuste linear dessas curvas foram calculadas as energias de ativação para as amostras e os valores são mostrados na Tabela 4.9 onde observamos que as amostras dopadas apresentaram um valor superior à energia de ativação do BNO que apresentou uma energia de  $E_a = 0,55$  eV que é menor se comparada a energia do BNO3Bi que é de  $E_a = 0,64$  eV ou se comparada a energia do BNO3Pb que é de  $E_a = 0,65$ . Essa pequena diferença na energia de ativação do BNO provocado pela adição dos dopantes Bi e Pb ocorreu provavelmente devido à criação de uma barreira potencial impedindo o movimento de íons, elétrons ou vacâncias na rede. A energia de ativação é a energia que os íons precisam para transpor a altura da barreira, a energia necessária para a criação de vacâncias e a energia necessária para o movimento de vacâncias.

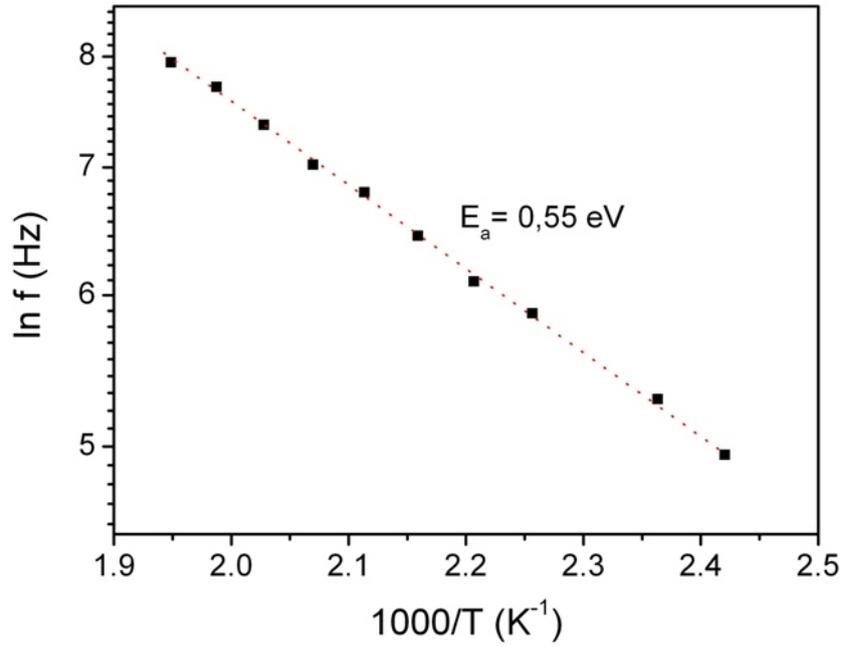


Figura 4.21 Gráfico de Arrhenius dos picos de frequências obtidos da parte imaginária do módulo elétrico e energia de ativação ( $E_a$ ) da amostra BNO.

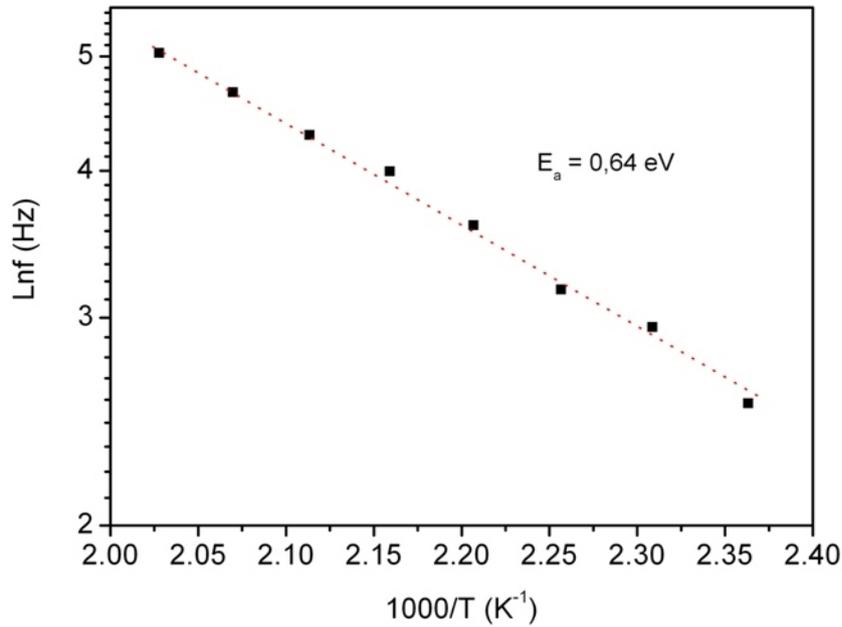


Figura 4.22 Gráfico de Arrhenius dos picos de frequências obtidos da parte imaginária do módulo elétrico e energia de ativação ( $E_a$ ) do BNO3Bi.

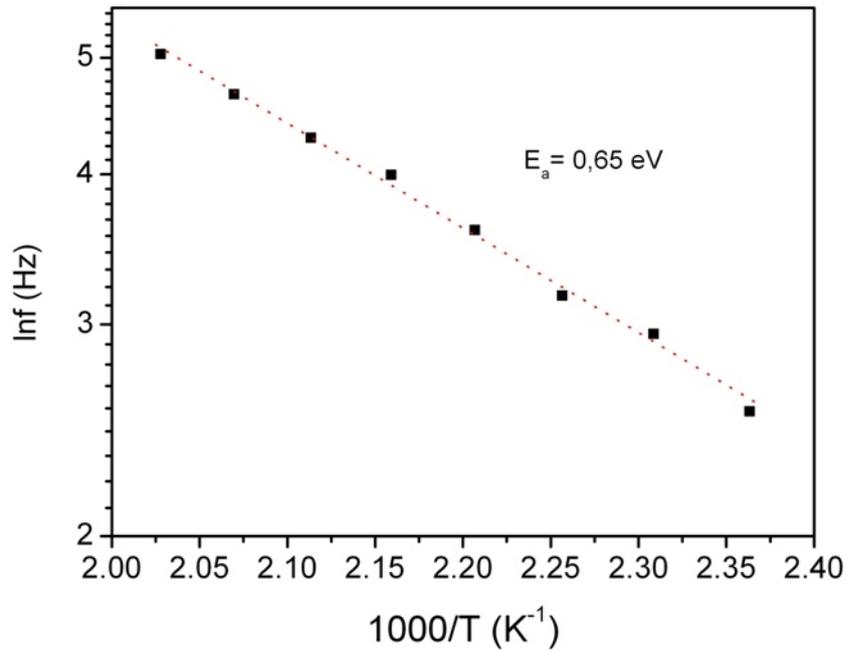


Figura 4.23 Gráfico de Arrhenius dos picos de frequências obtidos da parte imaginária do módulo elétrico e energia de ativação ( $E_a$ ) do BNO3Pb.

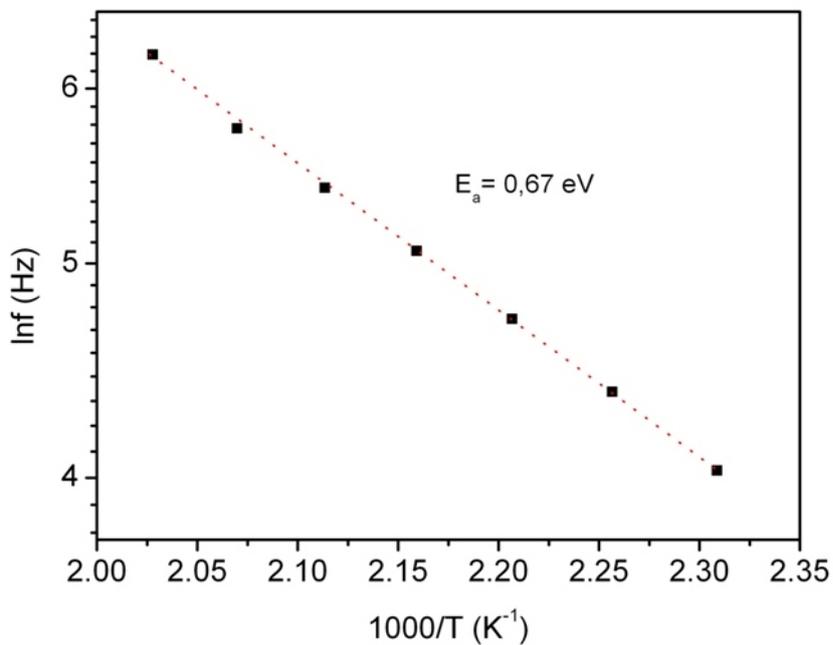


Figura 4.24 Gráfico de Arrhenius dos picos de frequências obtidos da parte imaginária do módulo elétrico e energia de ativação ( $E_a$ ) do BNO5Pb.

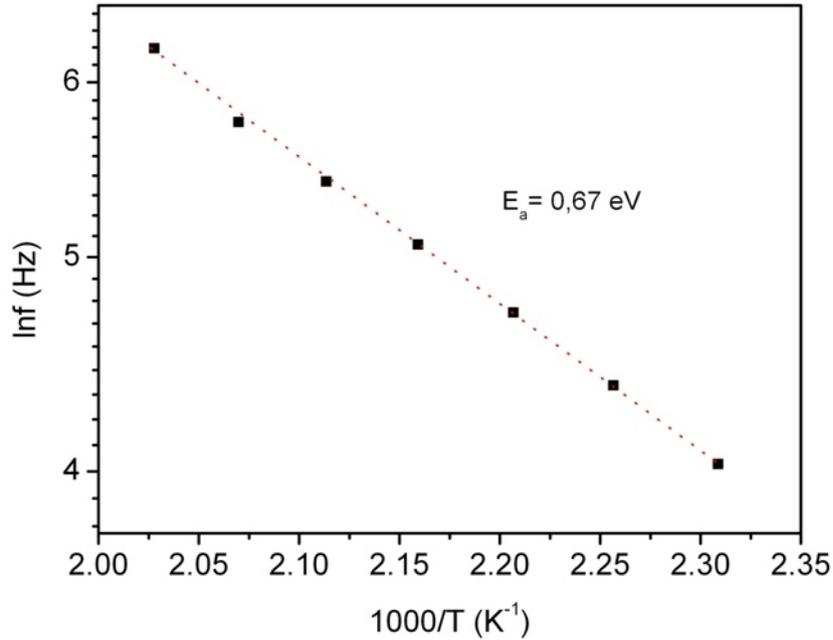


Figura 4.25 Gráfico de Arrhenius dos picos de frequências obtidos da parte imaginária do módulo elétrico e energia de ativação ( $E_a$ ) do BNO10Pb.

#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias MEV das cerâmicas BNO sinterizadas a 1025°C com diferentes somas de Pb e Bi, foram investigadas e os resultados estão mostrados nas figuras 4.26-4.29. O objetivo desta análise foi observar a textura e porosidade das amostras após o processo de compactação e sinterização. A figura 4.26 corresponde à amostra preparada sem a adição de óxido (BNO) na qual se observa que há pouca porosidade e ela está distribuída aleatoriamente, sendo preferencialmente intergranular evidenciando grãos pequenos (<1µm) e grãos grandes aleatoriamente distribuídos.

As figuras 4.27-4.29 correspondem às amostras preparadas com adições de Bi e Pb. A figura 4.27 mostra micrografias obtidas para a amostra sinterizada BNO10Bi na qual observamos que praticamente não existe a presença de poros na estrutura superficial. A figura 4.28 mostra micrografias obtidas para a amostra sinterizada BNO3Pb na qual observamos a existência de grãos muito pequenos e difíceis de serem avaliados em sua estrutura interna.

Na figura 4.29 observamos a estrutura interna da amostra BNO10Pb que mostra a existência de aglomerados bem distribuídos e uma microestrutura com tamanho de grão entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ .

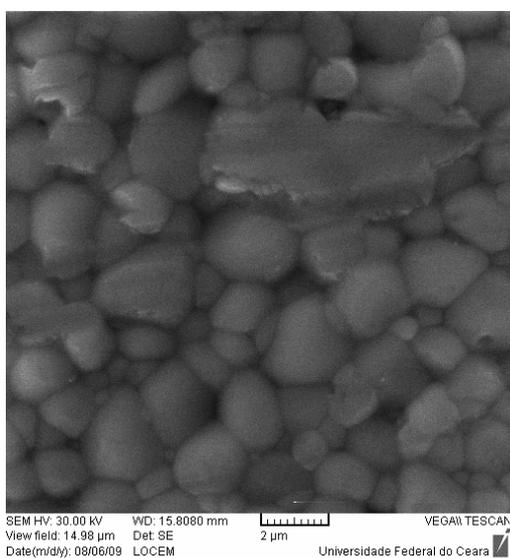
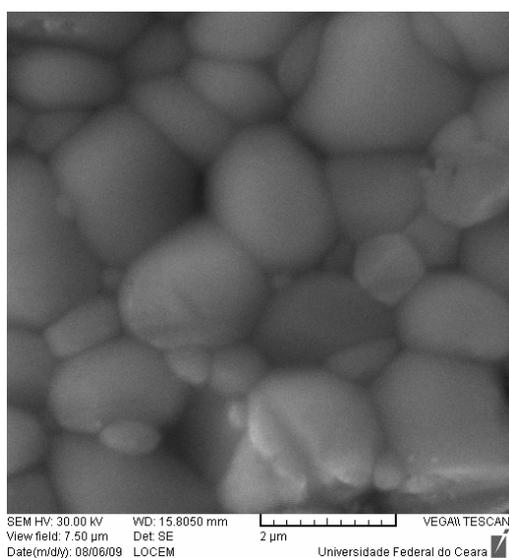


Figura 4.26 Micrografias MEV da amostra BNO sinterizada 1025°C.

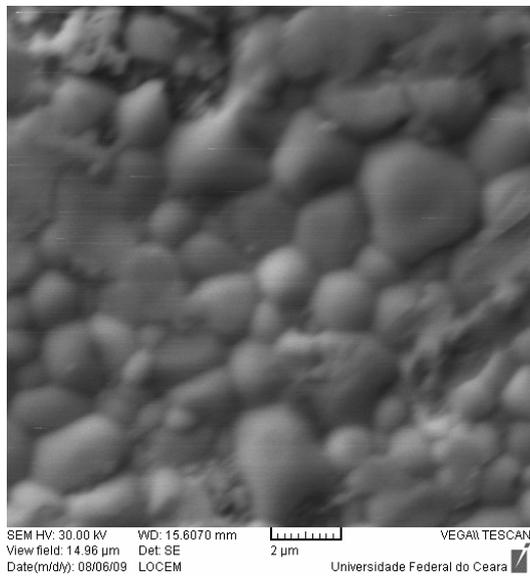
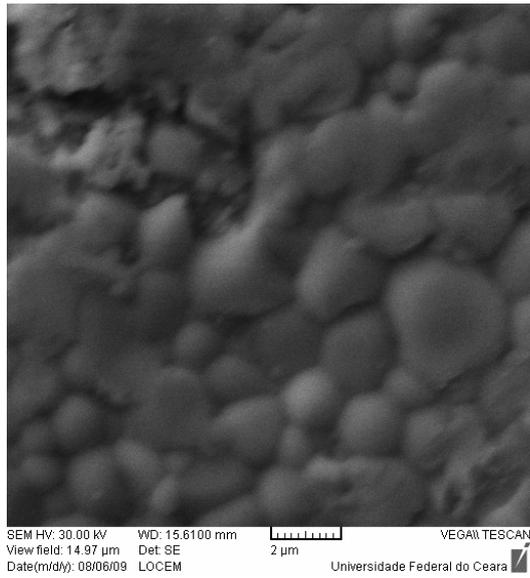


Figura 4.27 Micrografias MEV da amostra BNO10Bi sinterizada 1025°C.

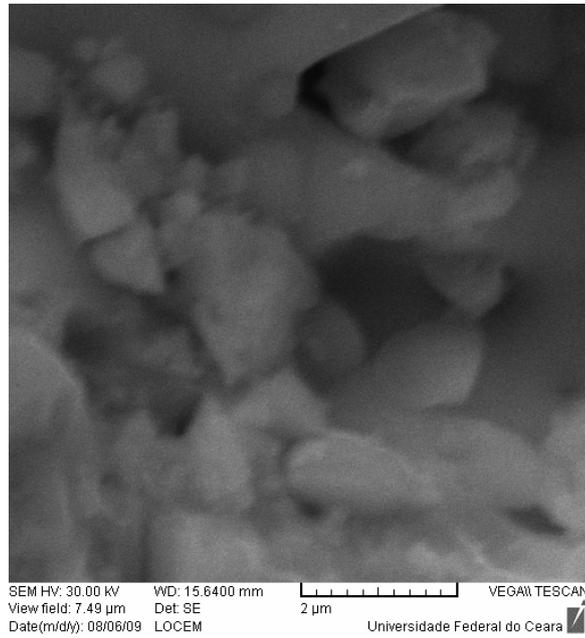
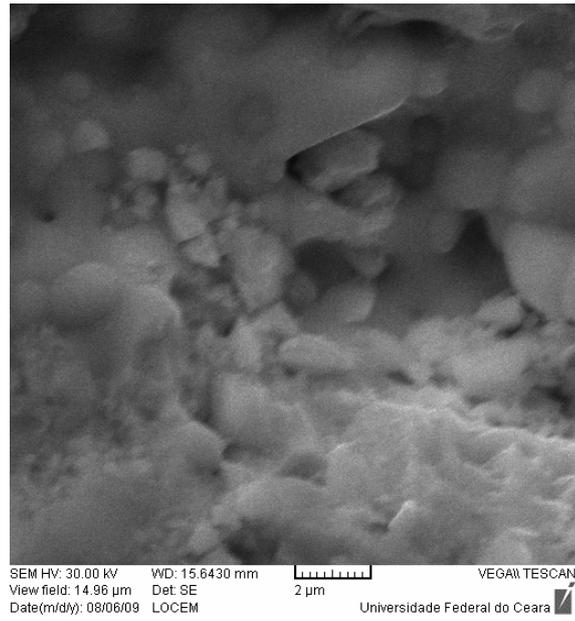


Figura 4.28 Micrografia MEV da amostra BNO<sub>3</sub>Pb sinterizada 1025°C.

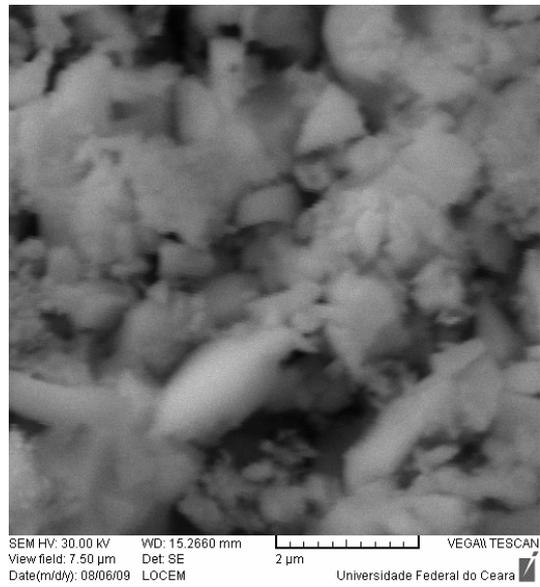
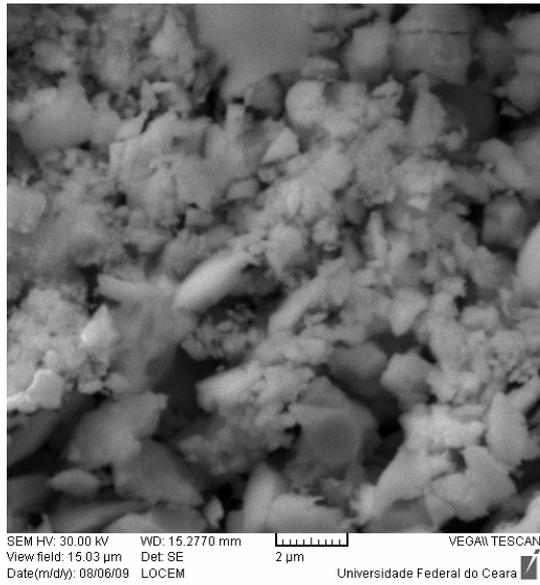


Figura 4.29 Micrografias MEV da amostra BNO10Pb sinterizada 1025°C.

## 4.6 Caracterização Elétrica em Microondas

A constante dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) e o fator de qualidade ( $Q=1/tg\delta$ ), com frequência de ressonância de microondas na faixa de 4-6 GHz, foram obtidos pelo método ressonador dielétrico Hakki-Coleman que foi discutido no capítulo 2 no qual encontram-se as referências sobre o método. A permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) das cerâmicas BNO sinterizadas a 1025°C por 3 horas, mudou com a variação dos valores de adição de Bi e Pb, como mostra a figura 4.30. Observamos que a adição dos óxidos Bi e Pb aumentaram a tangente de perda que pode ser visto na figura 4.31 onde o seu valor mais baixo é para o BNO5Bi com valor de  $tg=8,02 \times 10^{-3}$ . Nas medidas mostradas na tabela 4.11, observamos que a permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) mudou entre BNO ( $\epsilon_r' = 31,38$ ) e BNO15Pb ( $\epsilon_r' = 31,41$ ) e alcançou o mínimo para o BNO10Bi ( $\epsilon_r' = 15,52$ ). Na literatura, reportado por Kagata *et al.* [2,8], encontramos  $\epsilon_r' = 43$  obtido para o BNO mas, com adição de  $V_2O_5$ . Cheng também relatou  $\epsilon_r' = 43,6$  obtido para o BNO com adição 0,5% em peso de CuO e sinterizado a 920°C por 4h [9]. O valor do fator de qualidade ( $Q$ ) teve o máximo para o BNO ( $Q=324,67$ ) e diminuiu rapidamente com o aumento da adição dos óxidos como mostra a tabela 4.11, provavelmente devido a uma redução do tamanho de grão, tendo em vista que Kucheiko *et al.* relataram que os valores de  $Q$  aumentam com o tamanho médio de grão [10]. Por causa do aumento do tamanho de grão, os poros e a área do contorno de grão diminuem, reduzindo as imperfeições da rede atômica e assim aumentando o valor de  $Q$  [11]. Para melhorar o valor do fator de qualidade ( $Q$ ), variamos a temperatura de sinterização do BNO entre 1010-1050°C, de acordo com a tabela 4.12, e obtivemos um aumento no valor de  $Q = 689,70$  a 1050°C por 3 horas, provavelmente devido aos tamanhos de grãos que ficaram maiores e a superfície sinterizada exibindo menos poros causando a redução dos defeitos cristalinos, e assim, aumentando os valores de  $Q \times f_r$  (GHz).

Tabela 4.11 Medidas da permissividade dielétrica e fator de qualidade das amostras sinterizadas a 1025 °C por 3h. Largura de banda (*BW*) em -3dB.

<i>Amostras</i>	$Q \times f_r$ (GHz)	$Q$	$tg\delta$	$\epsilon_r'$	<i>BW</i> (MHz)	$f_r$ (GHz)
<i>BNO</i>	1470,75	324,67	$3,08 \times 10^{-3}$	31,38	15,2	4,53
<i>BNO5Bi</i>	629,68	124,69	$8,02 \times 10^{-3}$	21,06	41,2	5,05
<i>BNO10Bi</i>	209,32	35,72	$2,80 \times 10^{-2}$	15,52	164,8	5,86
<i>BNO15Bi</i>	152,10	28,32	$3,53 \times 10^{-2}$	18,17	189,7	5,37
<i>BNO5Pb</i>	151,64	33,11	$3,02 \times 10^{-2}$	27,34	139,3	4,58
<i>BNO10Pb</i>	192,25	38,76	$2,58 \times 10^{-2}$	23,89	129,3	4,96
<i>BNO15Pb</i>	122,86	27,86	$3,59 \times 10^{-2}$	31,41	159,4	4,41

Tabela 4.12 Medidas da permissividade dielétrica e fator de qualidade do BNO sinterizado em diferentes temperaturas por 3h. Largura de banda (*BW*) em -3dB.

<i>Temperatura</i> (°C)	$Q$	$\epsilon_r'$	<i>BW</i> (MHz)	$Q \times f_r$ (GHz)
1010	189,40	21,44	31,5	1048,82
1030	561,80	34,64	9,3	2412,40
1050	689,70	30,76	8,5	3094,77

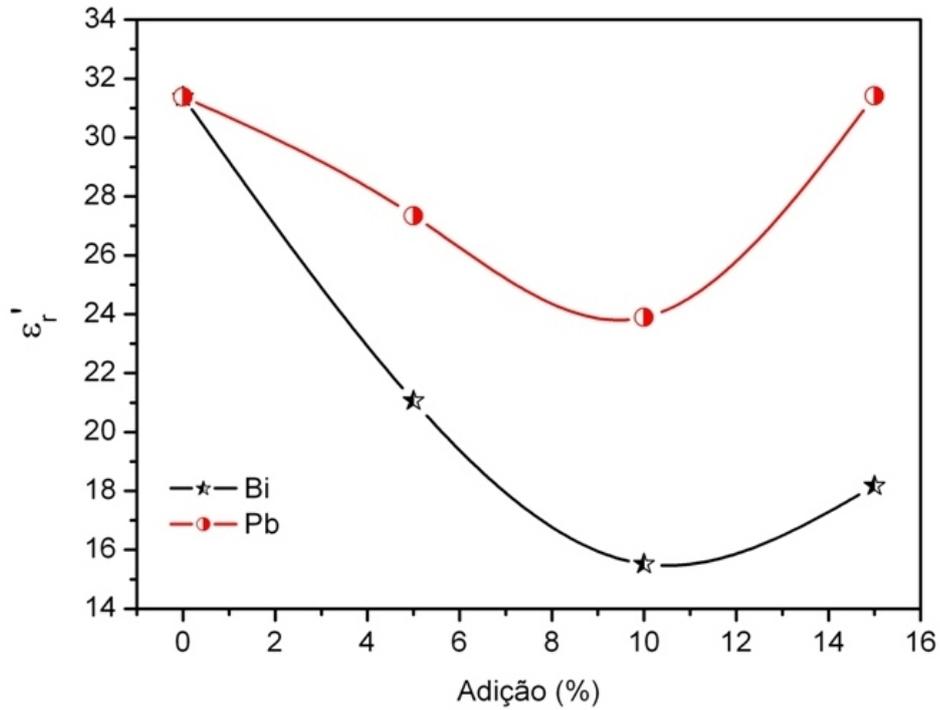


Figura 4.30 Permissividade dielétrica do BNO sinterizado a 1025 °C por 3h com adição de Bi e Pb (% em peso) e com frequência na faixa de 4GHz a 6GHz.

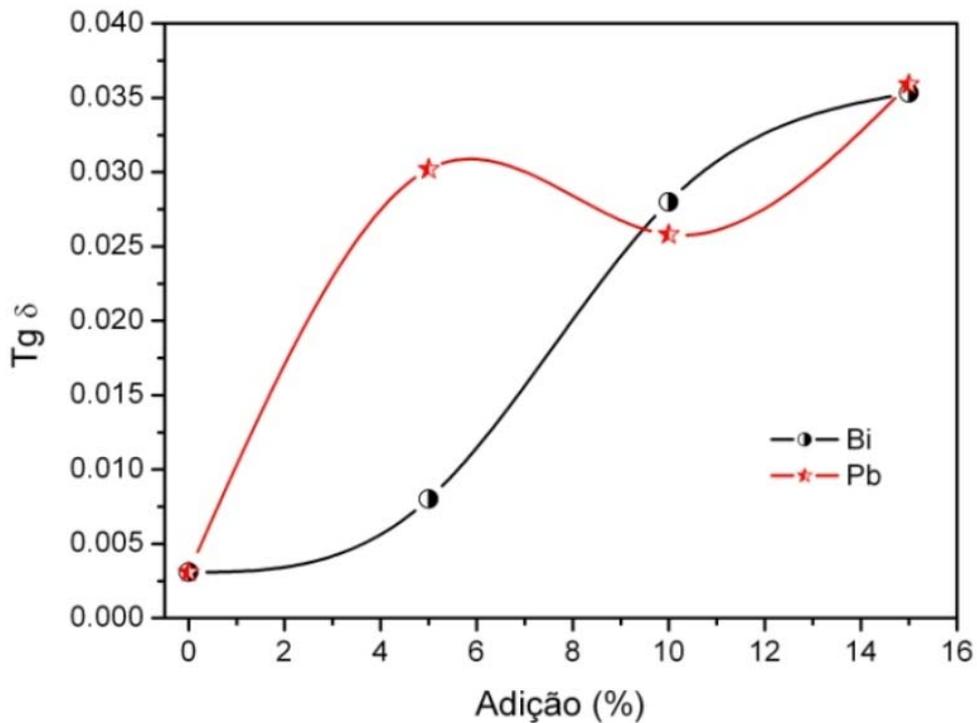


Figura 4.31 Tangente de perda do BNO sinterizado a 1025 °C por 3h com adição de Bi e Pb (% em peso) e com frequência na faixa de 4GHz a 6GHz.

## 4.7 Antenas Ressonadoras Dielétricas (ARD)

Com o objetivo de validar os resultados experimentais foram realizadas simulações numéricas utilizando o software HFSS (Ansoft's High Frequency Sstructure Simulator). Esperamos com isto, poder estimar parâmetros importantes da antena, como diagramas de radiação, diretividade, ganho, etc.

Para cada amostra, foram adquiridas a perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada através de um analisador de rede HP871 6ET, em torno do primeiro modo  $HE_{11\delta}$ . A perda de retorno das ARD em função da frequência, simulada no HFSS, pode ser observada na Figura 4.32. Como todas as amostras irradiaram com perda de retorno abaixo de -10dB, elas podem ser utilizadas para fins comerciais e tecnológicos [12]. Observando os resultados simulados, pode-se perceber que todas as amostras produzidas apresentam ressonâncias na faixa de frequência de 2,8 a 3,4 GHz, que é a faixa de frequência de banda S, de acordo com o IEEE [18].

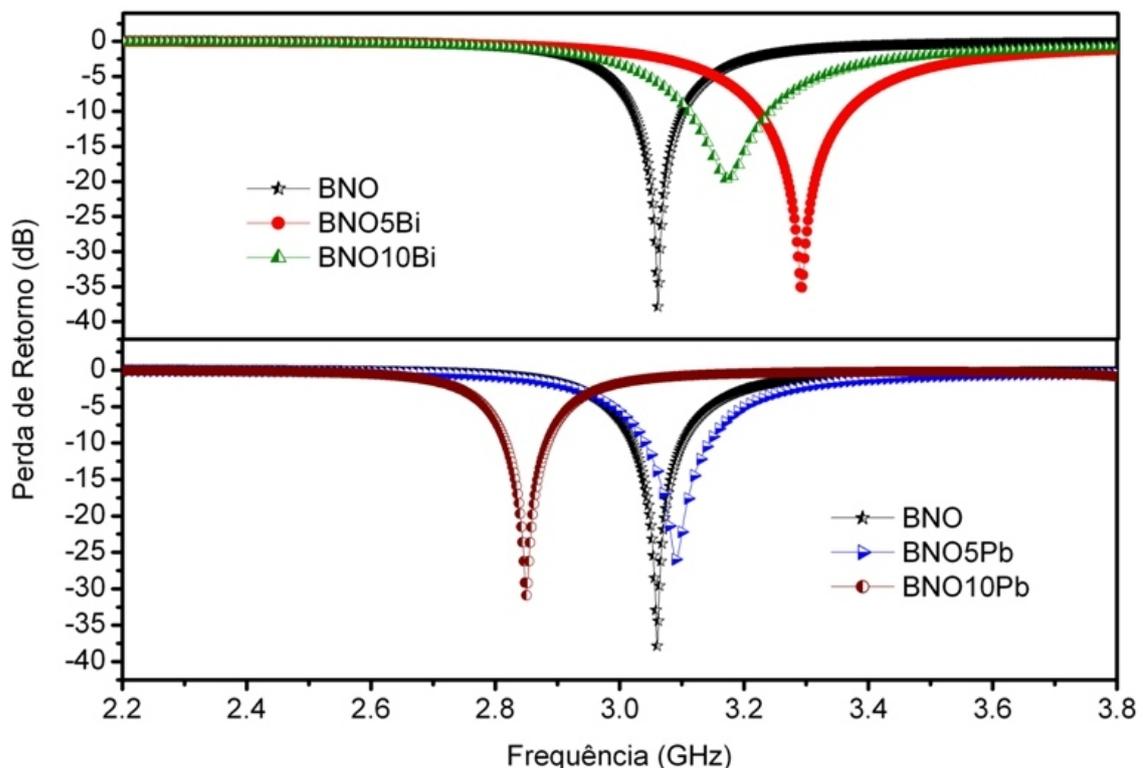


Figura 4.32 Perda de retorno para as ARD originárias do BNO. Resultado da simulação numérica.

Uma observação importante na análise do gráfico da figura 4.32 é que a amostra BNO10Pb deslocou-se para uma menor frequência de operação em relação ao BNO por apresentar uma menor lacuna de ar vertical ( $e_1$ ). De maneira semelhante, as amostras BNO5Pb, BNO5Bi e BNO10Bi deslocaram-se para uma maior frequência de operação, também, devido a uma lacuna de ar vertical ( $e_1$ ) maior em relação à lacuna de ar do BNO cujos valores podem ser vistos na tabela 4.15. Com esse sistema, é possível obter uma antena que opere na faixa de frequência de 2,8 a 3,3 GHz .

Os gráficos da perda de retorno dos dados experimentais juntamente com os obtidos por simulação numérica das ARD estão mostrados nas Figuras 4.33-4.37. É possível observar que a perda de retorno para os dados simulados está de boa concordância com os valores medidos na faixa de frequência estudada. As tabelas: 4.13 e 4.14 resumem as informações mais importantes das curvas mostradas nas figuras 4.33-4.37. A partir da tabela 4.13, pode-se observar que a largura de banda a -10dB das antenas produzidas estão na faixa de 66 à 140 MHz de acordo com os dados experimentais, e essas antenas são classificadas como antenas de banda larga. Com base nos resultados, pode-se observar erros menores do que 1% para a estimar a frequência de ressonância. Na tabela 4.15 encontramos os parâmetros utilizados na simulação com o HFSS onde o  $e_1$  é a lacuna de ar (gap) vertical correspondente a altura  $h$  da ARD cilindra e o  $e_2$  é a lacuna de ar entre a ARD e o plano terra.

Tabela 4.13 Frequência de ressonância ( $f_r$ ), Largura de Banda ( $BW$ ) em -10dB com valores experimentais (exp.) e simulados (Num.) das ARD estudadas.

<i>Antenas</i>	$f_r$ (GHz)			$BW$ (MHz)		
	<i>Exp.</i>	<i>Num.</i>	<i>Erro</i> (%)	<i>Exp.</i>	<i>Num.</i>	<i>Erro</i> (%)
<i>BNO</i>	3,06	3,06	0,03	70,23	80,00	12,2
<i>BNO5Bi</i>	3,29	3,29	0,08	140,18	144,00	2,65
<i>BNO10Bi</i>	3,16	3,17	0,31	128,38	130,00	1,25
<i>BNO5Pb</i>	3,09	3,09	0,06	92,63	103,00	10,07
<i>BNO10Pb</i>	2,85	2,84	0,35	66,00	77,83	15,20

Tabela 4.14 Perda de retorno (em dB) das antenas. Dados experimentais e simulados.

<i>Antenas</i>	Perda de Retorno		
	<i>Exp.</i>	<i>Num.</i>	<i>Erro (%)</i>
<i>BNO</i>	-37,86	-37,85	0,03
<i>BNO5Bi</i>	-35,48	-35,39	0,25
<i>BNO10Bi</i>	-20,05	-19,71	1,7
<i>BNO5Pb</i>	-25,98	-25,99	0,04
<i>BNO10Pb</i>	-31,27	-30,91	1,15

Tabela 4.15 Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS.

<i>Antenas</i>	$e_1 (10^{-2}mm)$	$e_2 (10^{-2}mm)$	$a (mm)$	$h (mm)$	$\epsilon_r'$	$tg\delta$
<i>BNO</i>	10	6	8,21	8,25	31,38	$3,08 \times 10^{-3}$
<i>BNO5Bi</i>	15,6	65	8,92	9,06	21,06	$8,02 \times 10^{-3}$
<i>BNO10Bi</i>	11	40	9,04	9,02	15,52	$2,80 \times 10^{-2}$
<i>BNO5Pb</i>	12	16,5	8,71	8,70	27,34	$3,02 \times 10^{-2}$
<i>BNO10Pb</i>	8,6	3,7	8,60	8,61	23,89	$2,58 \times 10^{-2}$

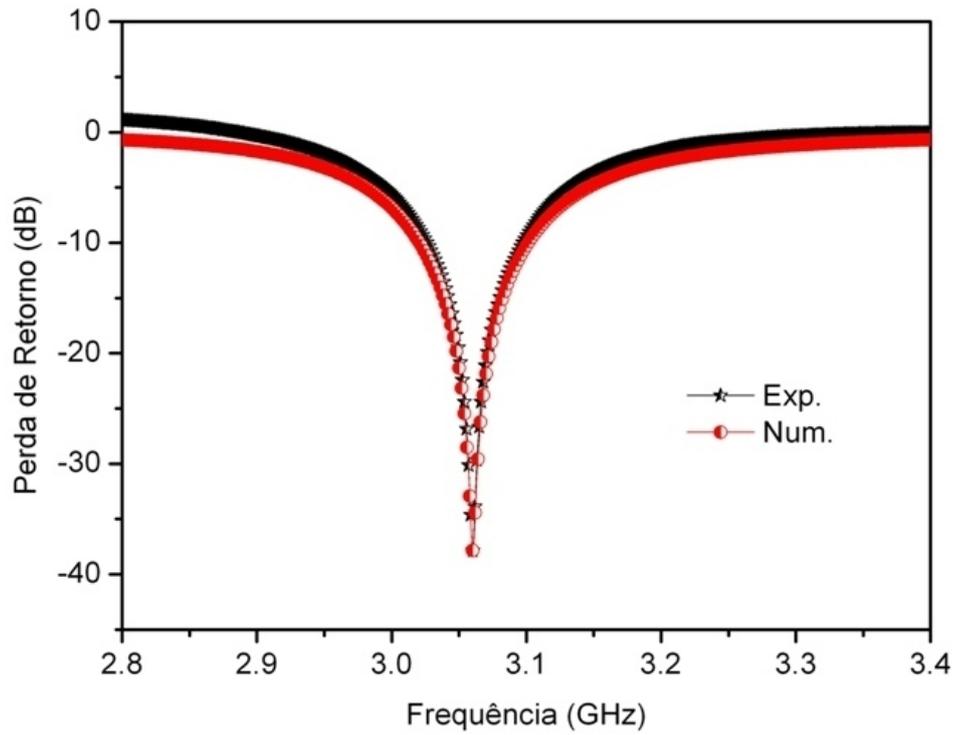


Figura 4.33 Perda de retorno simulada e experimental do BNO.

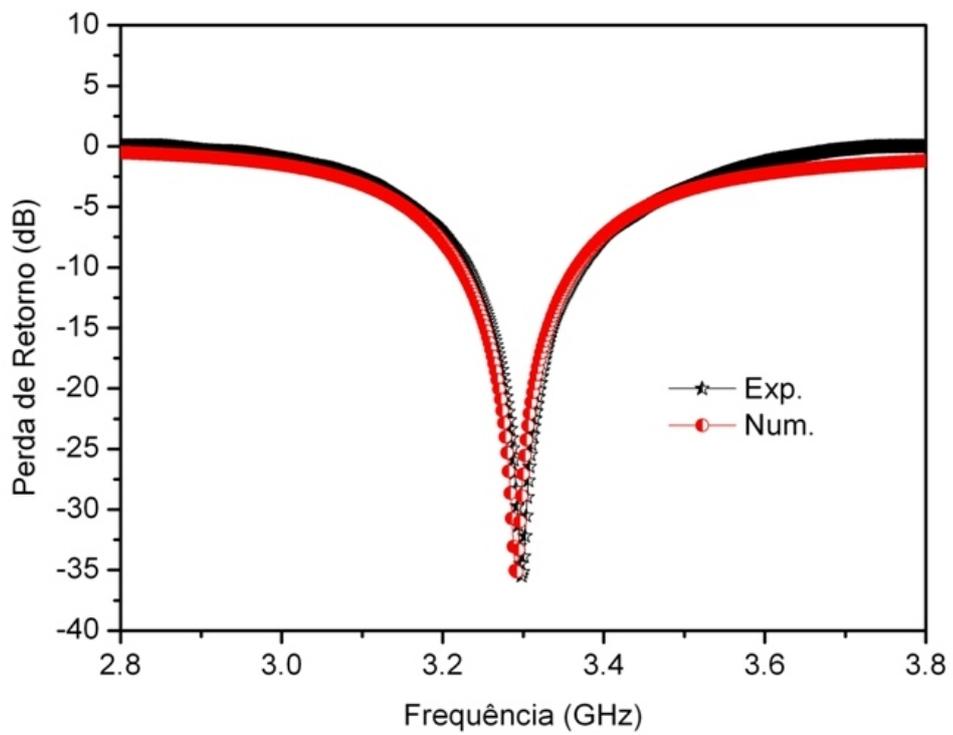


Figura 4.34 Perda de retorno simulada e experimental do BNO5Bi.

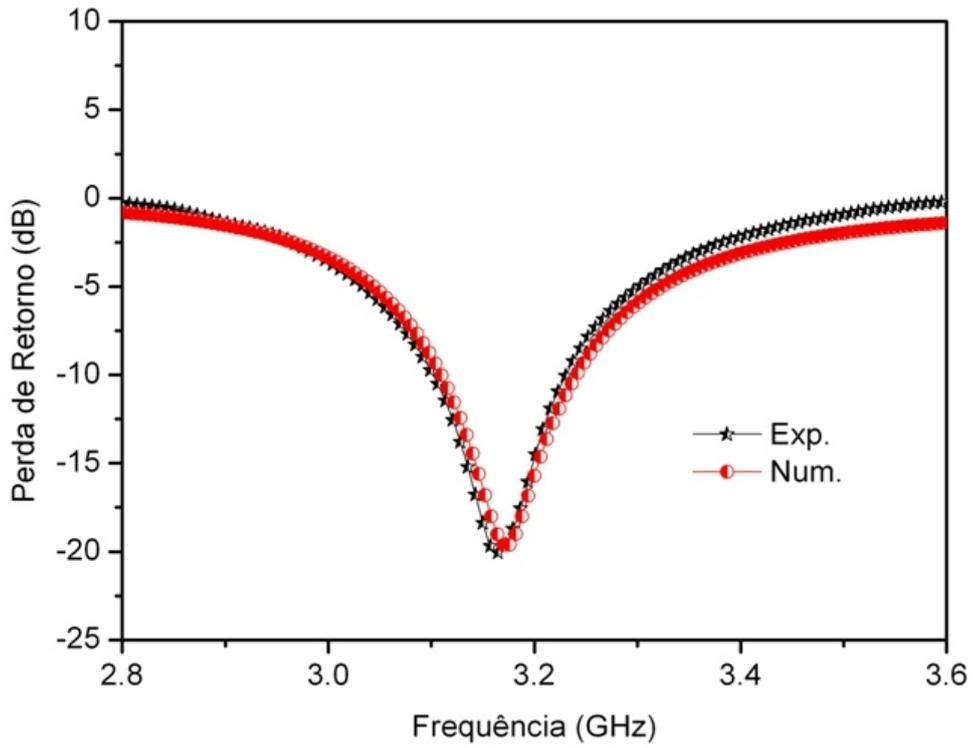


Figura 4.35 Perda de retorno simulada e experimental do BNO10Bi.

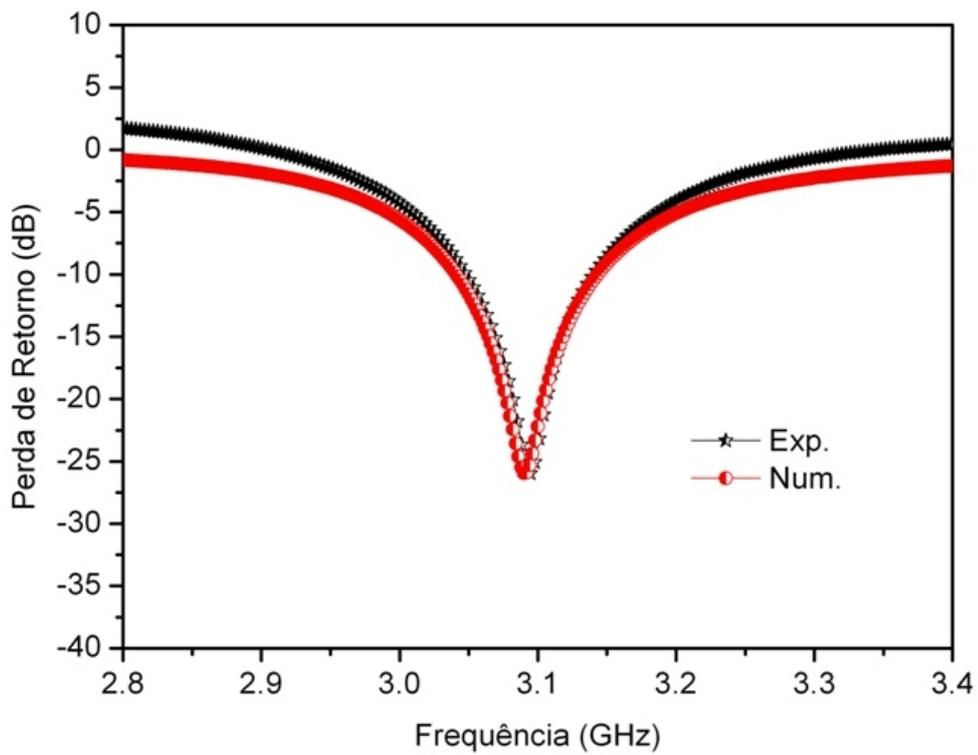


Figura 4.36 Perda de retorno simulada e experimental do BNO5Pb.

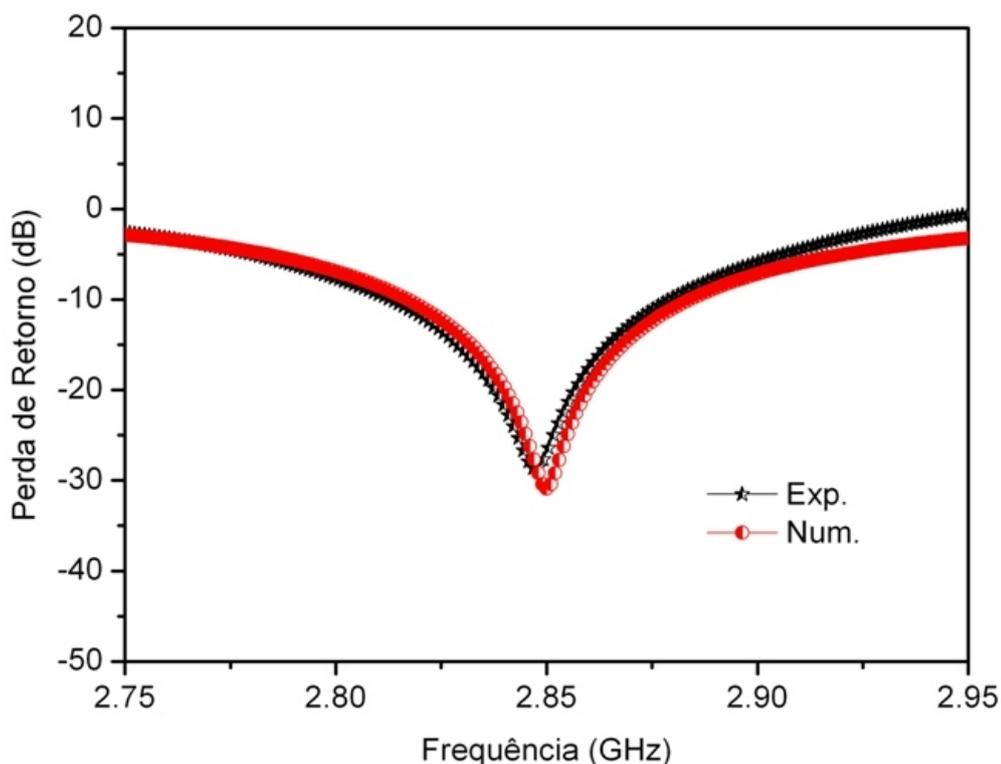


Figura 4.37 Perda de retorno simulada e experimental do BNO10Pb.

As figuras 4.38 e 4.39 mostram a impedância de entrada experimental e simulada para as amostras BNO com e sem dopantes. Através destas figuras, percebe-se que a diferença entre experimento e simulação são pequenas. No caso do BNO, por exemplo, o ajuste é quase perfeito, possuindo apenas um pequeno deslocamento na frequência do pico de ressonância, o que possibilita uma pequena variação na intensidade da perda de retorno. As Figuras 4.40-4.44 exibem as cartas de Smith das amostras desenvolvidas, onde podemos observar o ajuste entre as curvas experimentais e simuladas, e ver a influência da perda na proximidade das curvas de impedância de entrada. Todas as amostras estão na região de baixa resistência e são mais indutivas que capacitivas.

Através da carta de Smith determinamos a impedância de entrada, o coeficiente de reflexão e de onda estacionária para todas as amostras. Para o BNO, primeiramente, localizamos a impedância ( $Z=50,51-j6,65$ ) na carta de Smith, indicada no ponto "A" da figura 4.40 que é uma região capacitiva, e a correspondente frequência de ressonância (3,06GHz) indicada na tabela 4.16. Em seguida, normalizamos a impedância "Z" pela impedância característica  $Z_0=50$  e calculamos o coeficiente de reflexão usando as equações do capítulo 2.5.1. Para

o BNO, o módulo do coeficiente de reflexão obtido foi de 0,07 significando que houve uma baixíssima perda por reflexão e que constitui um resultado importante para muitas aplicações. O ângulo de reflexão encontrado foi de  $-81,83^\circ$  indicando que está no sentido do gerador por causa do sinal negativo. A eficiência de reflexão calculada foi de 99,56%. E o coeficiente de onda estacionária de tensão foi  $VSWR=1,14$  que é uma importante especificação para todos os componentes de microondas. Se obtivermos um  $VSWR=1$ , isto significa que toda a potência é transmitida pela antena e não há reflexão. Para o BNO5Bi, o módulo do coeficiente de reflexão obtido foi igual a 0,02. O ângulo de reflexão encontrado foi de  $88,23^\circ$  indicando que está no sentido da carga por ser positivo. A eficiência de reflexão calculada foi de 99,95%. E o coeficiente de onda estacionária de tensão foi  $VSWR=1,04$ . Os resultados obtidos para as amostras estudadas podem ser vistos na tabela 4.16. Todos os valores obtidos de  $VSWR$  são  $\leq 2$  que é importante para muitas aplicações [13].

Tabela 4.16 Características da linha de transmissão para os pontos observados na carta de Smith das amostras estudadas.

<i>Amostras</i>	<i>Ponto</i>	$R(\Omega)$	$X(\Omega)$	<i>Frequência (GHz)</i>	<i>VSWR</i>	$ \Gamma $	<i>Ângulo (<math>^\circ</math>)</i>	$e_r(\%)$
<i>BNO</i>	A	50,51	-6,65	3,06	1,14	0.07	-81,83	99,56
<i>BNO5Bi</i>	B	50,02	2,33	3,29	1,04	0.02	88,23	99,95
<i>BNO10Bi</i>	C	51,24	9,40	3,17	1,20	0.09	77,35	99,14
<i>BNO5Pb</i>	D	52,93	4,04	3,09	1,12	0.05	41,25	99,68
<i>BNO10Pb</i>	E	50,29	2,31	2,84	1,05	0.02	81,36	99,95

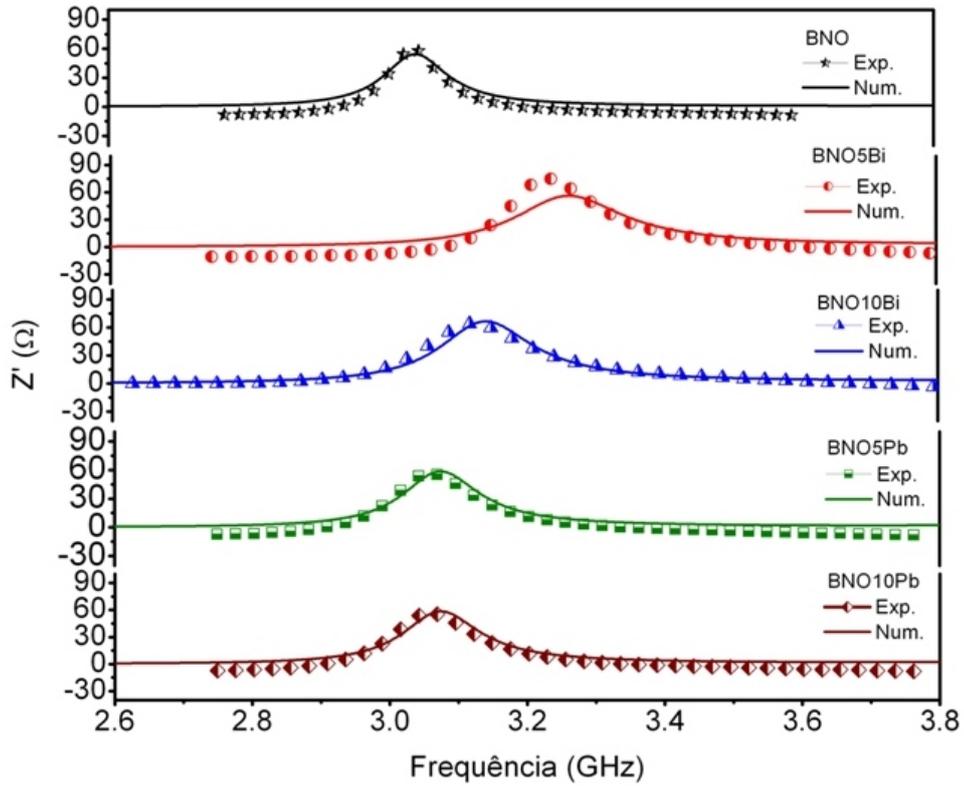


Figura 4.38 Impedância real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos.

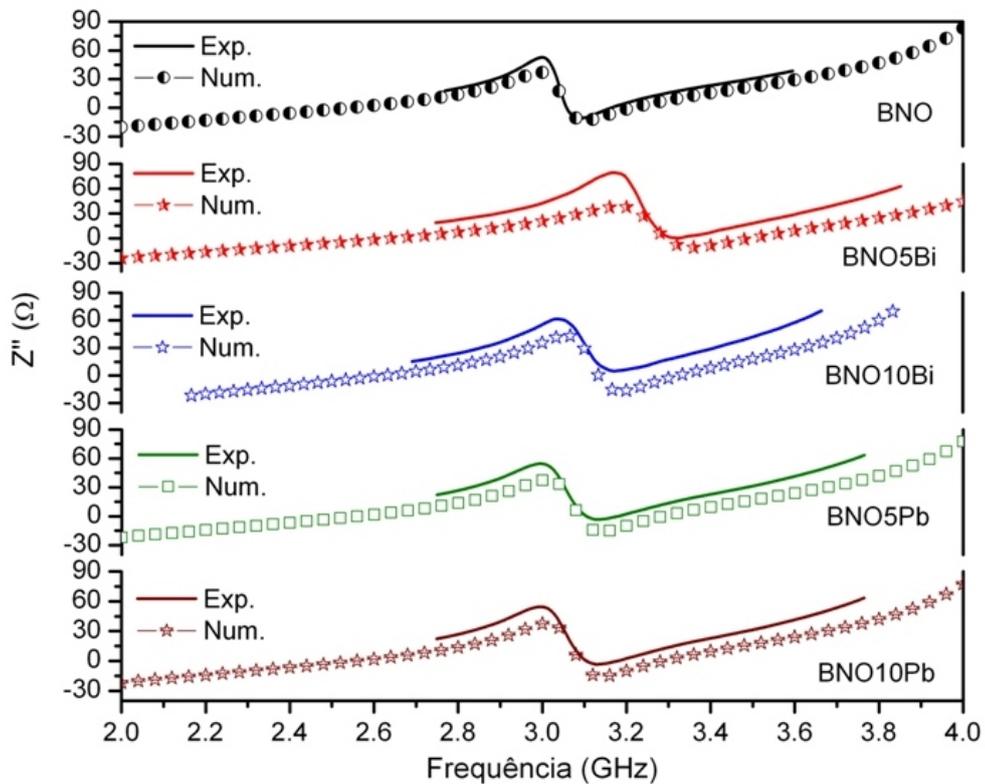


Figura 4.39 Impedância imaginária, experimental e simulada dos ressoadores dielétricos.

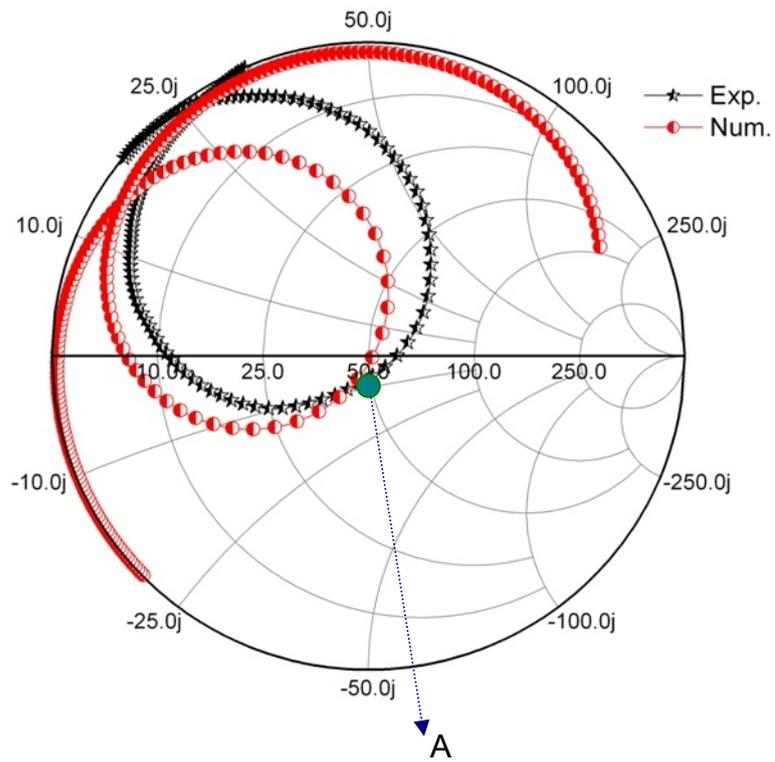


Figura 4.40 Carta de Smith do BNO com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.

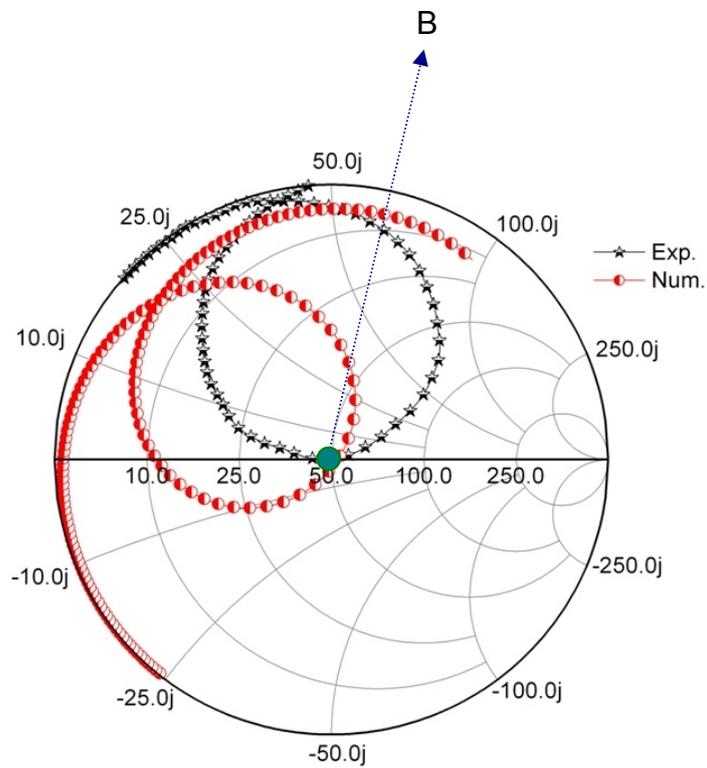


Figura 4.41 Carta de Smith do BNO5Bi com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.

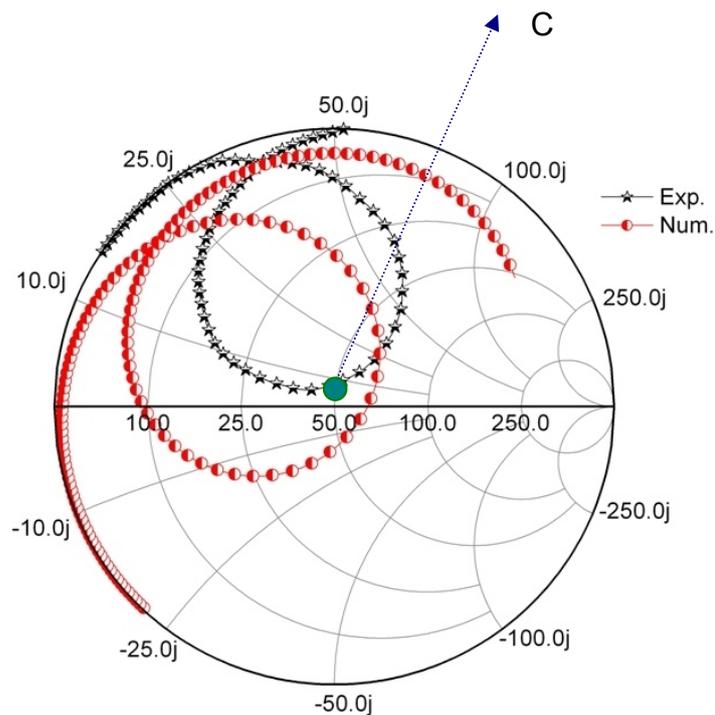


Figura 4.42 Carta de Smith do BNO10Bi com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.

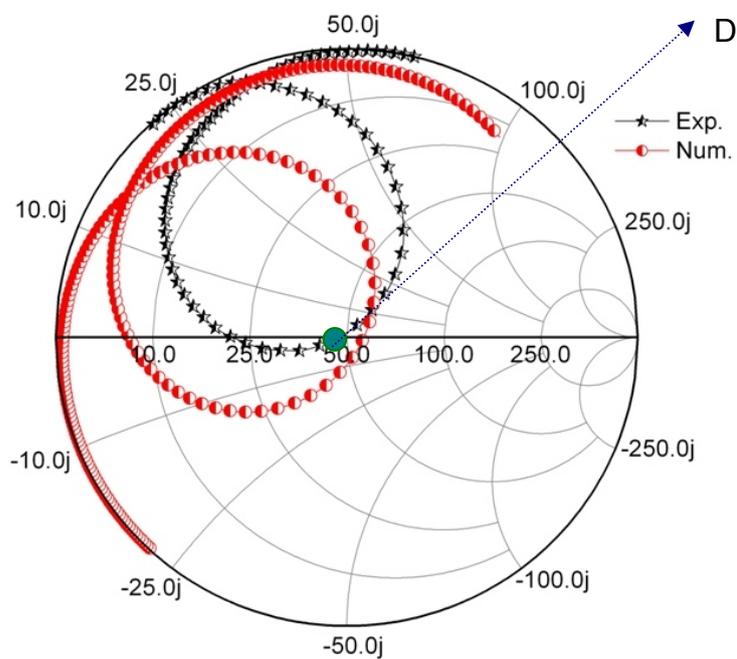


Figura 4.43 Carta de Smith do BNO5Pb com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.

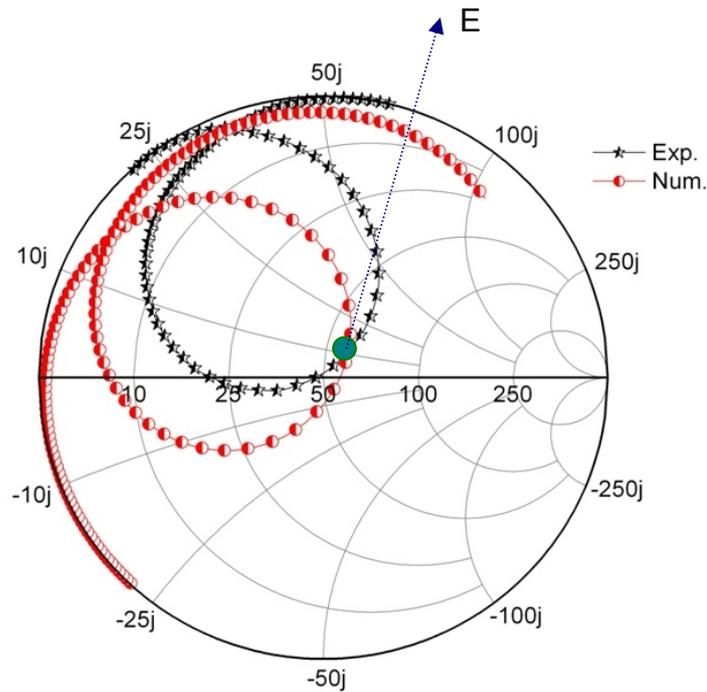


Figura 4.44 Carta de Smith do BNO10Pb com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.

#### 4.8 Características de Radiação das ARD Monopolo

As características de radiação das antenas não puderam ser avaliadas experimentalmente, por outro lado, as características de impedância e as perdas de retorno observados nos resultados experimentais estão bem próximas dos resultados obtidos na simulação. Desta forma, pode-se aceitar que as características de radiação estimadas pelo HFSS devem ser próximas à experimental.

A variação da densidade de energia pela posição angular é determinada pelo tipo e modelo da antena, e pode ser graficamente representada pelo perfil de radiação. As figuras 4.45-4.49 mostram os perfis de radiação dos componentes  $E_{\theta}$  e  $E_{\phi}$ , nos planos E e H, construídos a partir da simulação numérica do BNO com 5,10% em peso de Pb e Bi, respectivamente. A simetria dos perfis dos campos está localizada no alimentador ( $\varphi = 0^{\circ}$ ). Em um plano infinito, o comportamento da antena monopolo deve ser simétrico (onidirecional) com o pico transmitido horizontalmente ( $\theta = 90^{\circ}$ ) [14-16]. Podemos observar nos diagramas de radiação

das amostras vistos nas figuras 4.45-4.49, que a maior intensidade de radiação encontra-se na direção  $\theta = 0$ , e isto indica a operação da ARD no modo  $HE_{11\delta}$ . Além disso, observamos uma simetria dos campos em relação ao excitador ( $\theta = 0^\circ$ ). A intensidade de radiação máxima no plano-E ( $\theta = 0^\circ$ ,  $\phi = 90^\circ$ ) do BNO é  $E_\theta = 3,41\text{dB}$  e pode ser visto na figura 4.45. A intensidade de radiação máxima no plano-E ( $\theta = 0^\circ$ ,  $\phi = 90^\circ$ ) do BNO5Bi é  $E_\theta = 3,85\text{dB}$  e está ilustrada na figura 4.46. Conclui-se que a intensidade de radiação do BNO5Bi aumentou em 11,43% em relação ao BNO. Para o BNO5Pb, a intensidade de radiação máxima foi de  $E_\theta = 3,33\text{dB}$ . Assim, podemos concluir que a intensidade de radiação do BNO5Pb reduziu em 2,35% em relação ao BNO.

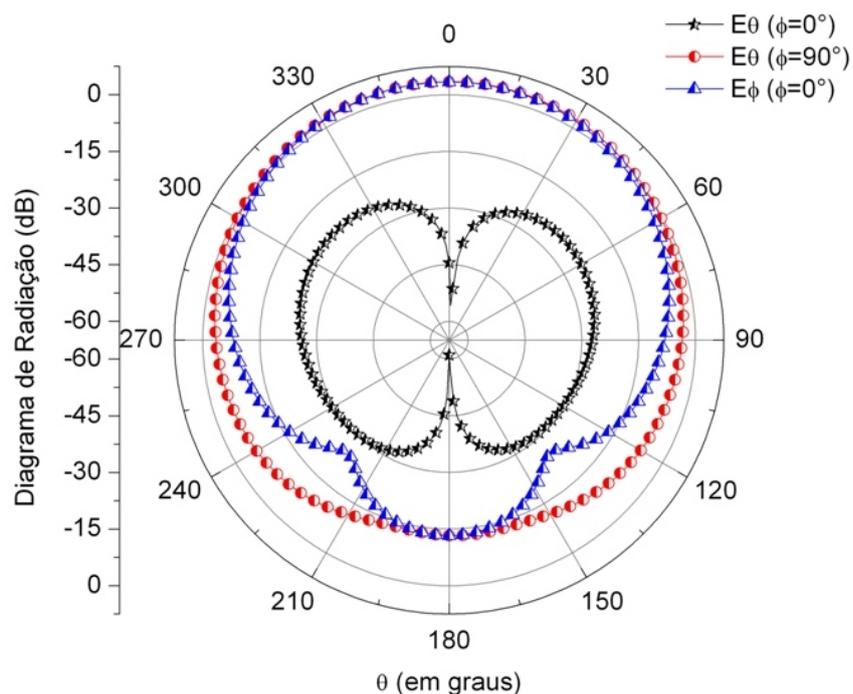


Figura 4.45 Diagrama de radiação do BNO, Plano - E ( $y-z$ ,  $\phi = 90^\circ$ ), Plano - H ( $x-z$ ,  $\phi = 0^\circ$ )

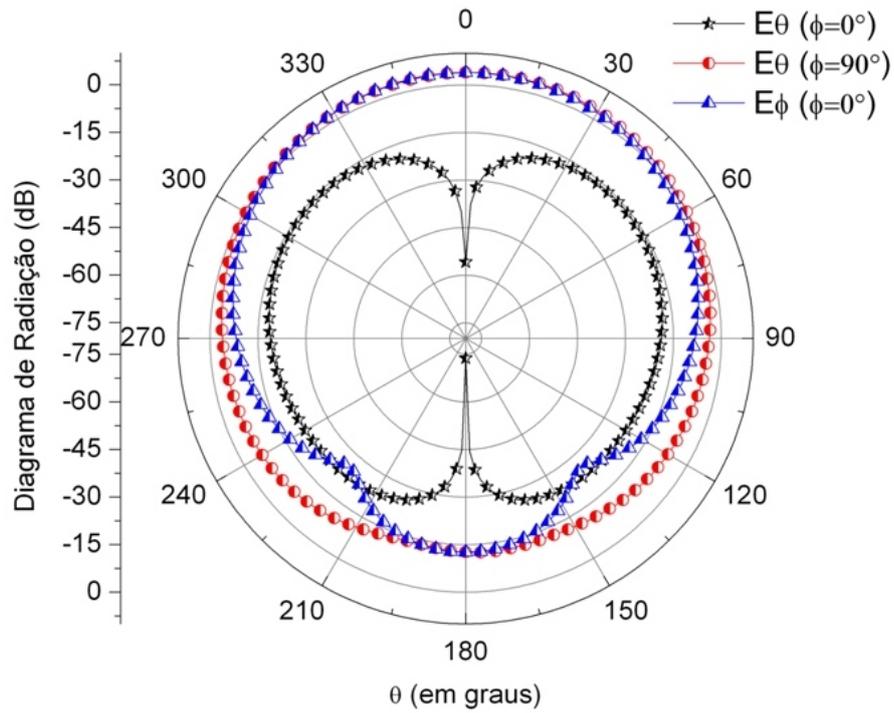


Figura 4.46 Diagrama de radiação do BNO5Bi, Plano -  $E$  ( $y$ - $z$ ,  $\phi = 90^\circ$ ), Plano -  $H$  ( $x$ - $z$ ,  $\phi = 0^\circ$ )

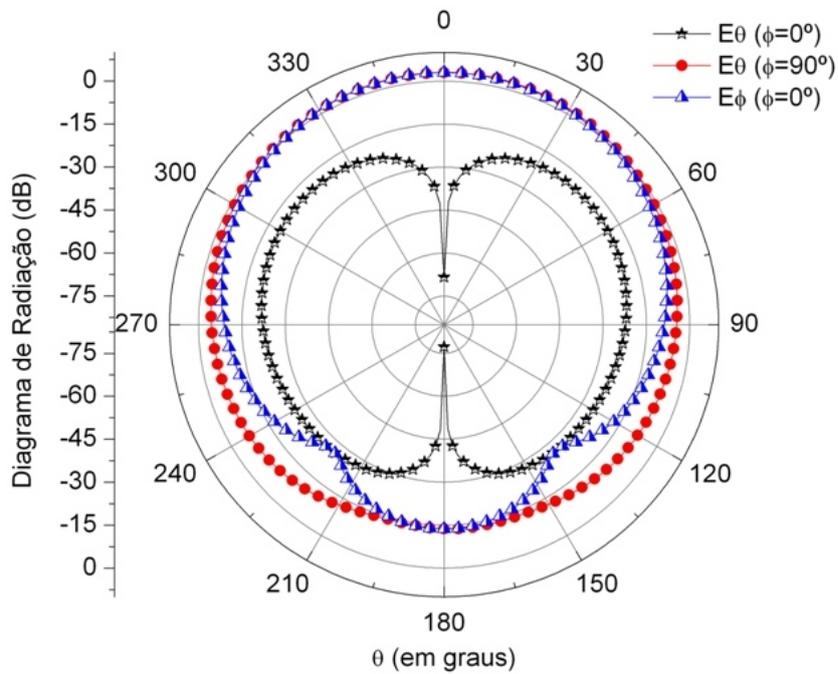


Figura 4.47 Diagrama de radiação do BNO10Bi, Plano -  $E$  ( $y$ - $z$ ,  $\phi = 90^\circ$ ), Plano -  $H$  ( $x$ - $z$ ,  $\phi = 0^\circ$ ).

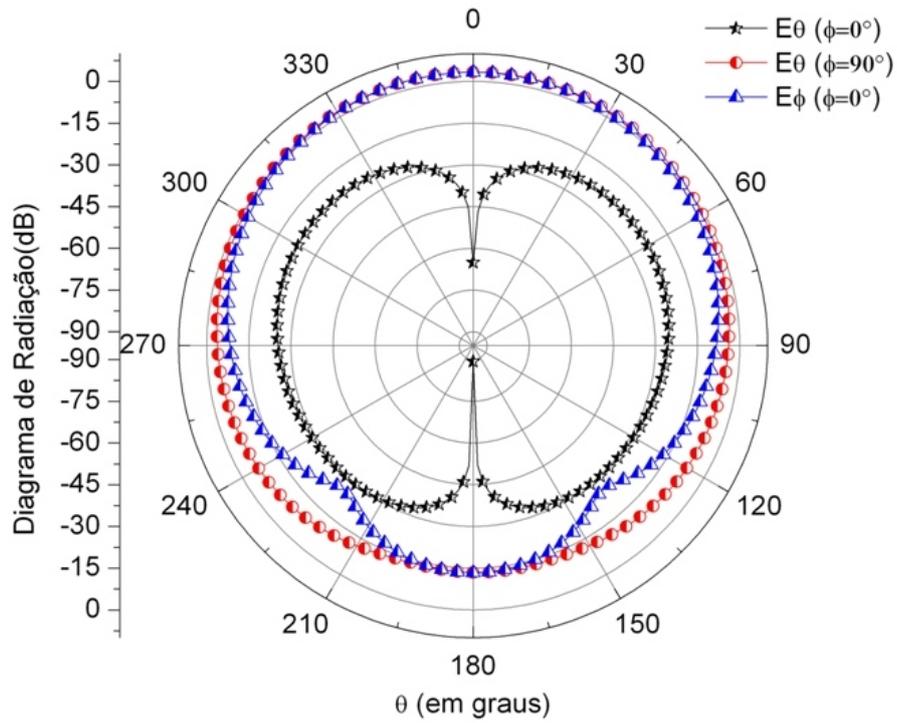


Figura 4.48 Diagrama de radiação do BNO5Pb, Plano -  $E$  ( $y-z$ ,  $\phi= 90^\circ$ ), Plano -  $H$  ( $x-z$ ,  $\phi= 0^\circ$ )

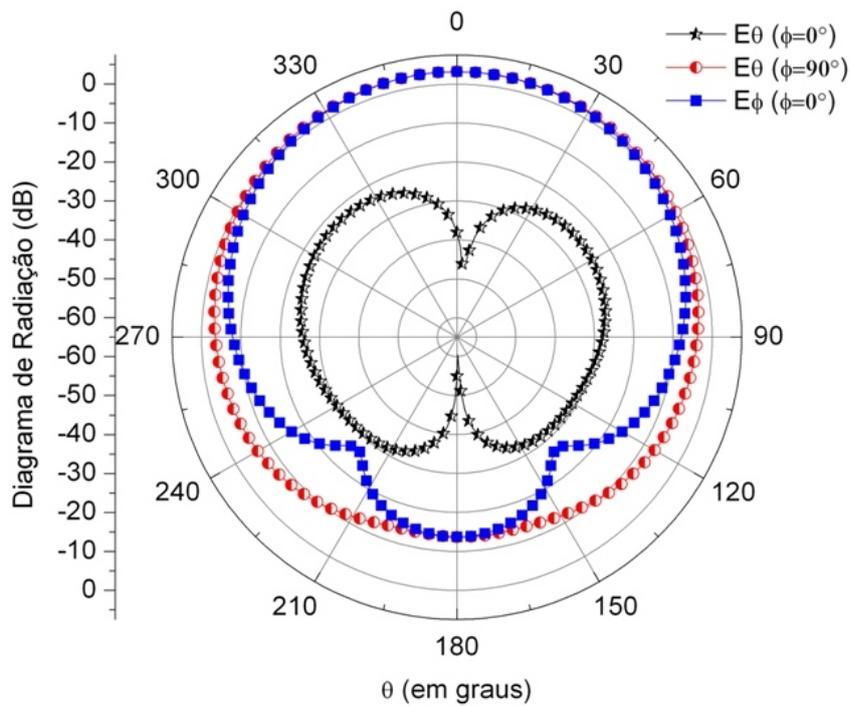


Figura 4.49 Diagrama de radiação do BNO10Pb, Plano -  $E$  ( $y-z$ ,  $\phi= 90^\circ$ ), Plano -  $H$  ( $x-z$ ,  $\phi= 0^\circ$ ).

A partir do diagrama de radiação, se calcula os padrões de cada uma das antenas, mostrados na Tabela 4.17. O ganho total máximo observado nas figuras 4.50-4.54, foi obtido com BNO5Bi com valor de  $G=6,22\text{dB}$  e a diretividade total máxima com valor de  $D=6,36\text{dB}$ . Com a adição de 5% de Bi a eficiência de radiação aumentou para 96,83% devido a uma pequena redução na potência de entrada observada para o BNO5Bi. O ganho total mínimo foi obtido com BNO10Pb com valor de  $G=5,45\text{dB}$  e a diretividade total mínima com valor de  $D=5,74\text{dB}$ . Com a adição de 10% de Pb a eficiência de radiação foi reduzida para 93,46% devido a uma redução na potência radiada observada para o BNO10Pb. Os resultados mostram que os valores de baixo ganho obtidos com as amostras BNO têm aplicação em dispositivos de antenas onidirecionais de baixo ganho (LGA) [17] para aplicação em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de microondas, recepção de rádio, etc. [17,18]. A faixa de frequência de microondas corresponde ao intervalo entre 300MHz e 300GHz. A maioria das aplicações em microondas ocorrem na faixa de frequência compreendida entre 1GHz e 40GHz [12,18]. Uma das especificações de ganho para uma antena de baixo ganho “LGA” que são utilizadas em projetos de espaçonaves desenvolvidas pela agência espacial americana “NASA” (National Aeronautics and Space Administration), fica em torno de 6,3 dB que é um valor bem próximo dos nossos resultados [17].

Tabela 4.17 Ganho, diretividade, eficiência de radiação e potência irradiada das amostras (ângulo  $\theta=0^\circ$ ).

<i>Antenas</i>	<i>G(dB)</i>	<i>D(dB)</i>	<i>e<sub>cd</sub>(%)</i>	<i>P<sub>rad</sub> (mW)</i>	<i>P<sub>ent</sub> (mW)</i>
<i>BNO</i>	5,74	5,96	94,91	9,3	9,8
<i>BNO5Bi</i>	6,22	6,36	96,83	9,36	9,67
<i>BNO10Bi</i>	6,13	6,27	96,86	7,7	7,96
<i>BNO5Pb</i>	5,96	6,13	96,17	8,75	9,1
<i>BNO10Pb</i>	5,45	5,74	93,46	9,23	9,87

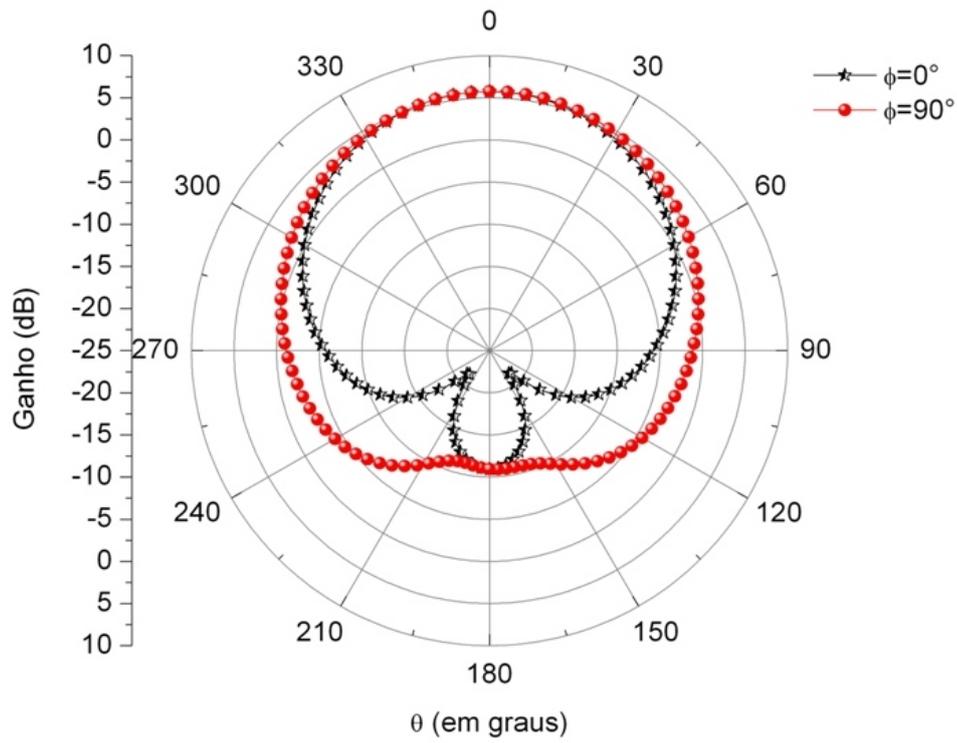


Figura 4.50 Ganho total da ARD monopolo BNO.

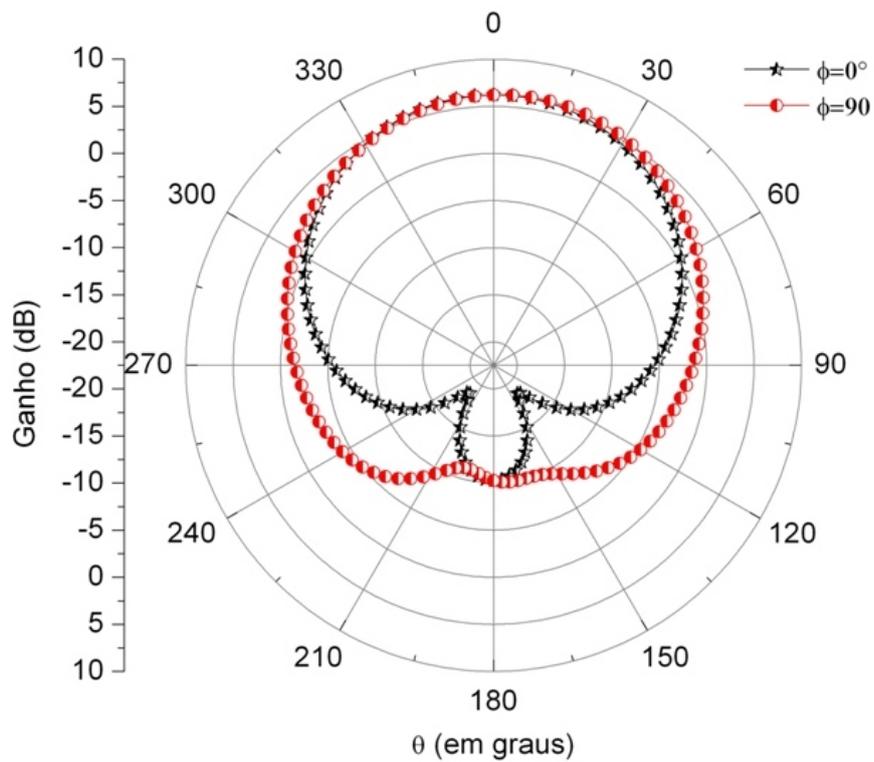


Figura 4.51 Ganho total da ARD monopolo BNO5Bi.

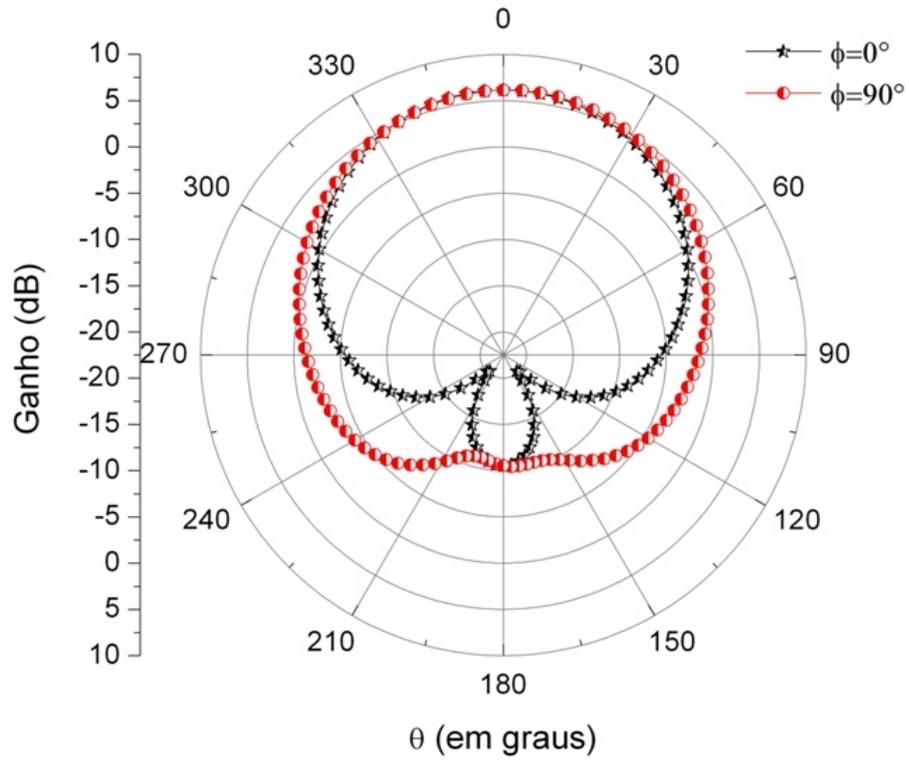


Figura 4.52 Ganho total da ARD monopolo BNO10Bi.

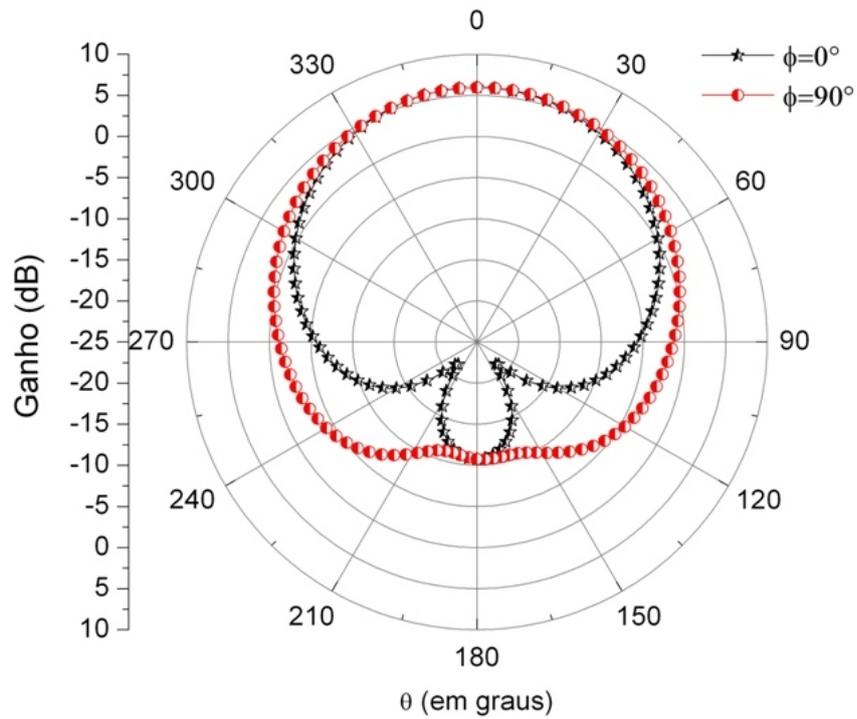


Figura 4.53 Ganho total da ARD monopolo BNO5Pb.

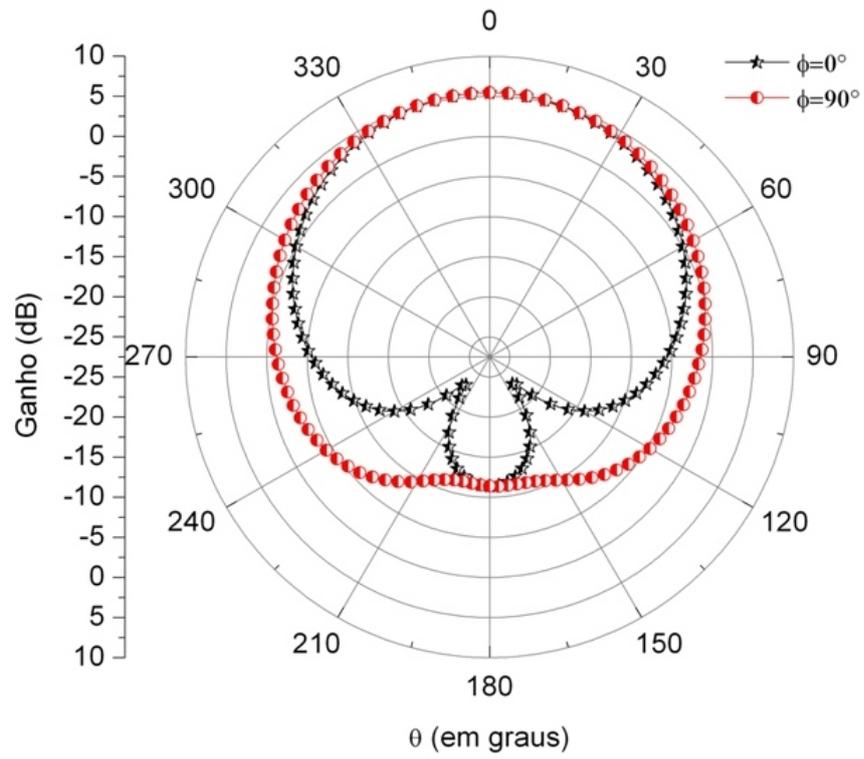


Figura 4.54 Ganho total da ARD monopolo BNO10Pb

## Referências

- [1] Di Zhou, Hong Wang, Xi Yao, Xiaoyong Wei, Feng Xiang, and Lixia Pang, Phase transformation in BiNbO<sub>4</sub> ceramics, Applied Physics Letters 90, 172910, 2007.
- [2] Wen-Cheng Tzou, Cheng-Fu Yang, Ying-Chung Chen, Ping-Shou Cheng, Improvements in the sintering and microwaves properties of BiNbO<sub>4</sub> microwave ceramics by V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition, Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000), 991-996.
- [3] R. Radha, U. N. Gupta, V. Samuel, H. Muthurajan, H. H. Kumar, V.Ravi, A co-precipitation technique to prepare BiNbO<sub>4</sub> powders, Science Direct, Ceramics Internacional, 2007.
- [4] Gorur G. Raju, Dielectrics in Electric Fields, university of Windsor, Windsor Ontario – Canada, chapters 3 – 4, 2003
- [5] F. N. A. Freire , M. R. P. Santos , F. M. M. Pereira , R. S. T. M. Sohn , J. S. Almeida , A. M. L. Medeiros , E. O. Sancho , M. M. Costa , A. S. B. Sombra , Studies of the temperature coefficient of capacitance (TCC) of a new electroceramic composite: Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (PFN)Cr<sub>0.75</sub>Fe<sub>1.25</sub>O<sub>3</sub>(CRFO) , J. Mater. Sci: Mater. Electron., (2009) 20:149–156
- [6] Kwan Chi Kao, Dielectric Phenomena in Solids, Elsevier Academic Press, San Diego, USA, Pages from 90-100, 2004.
- [7] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Second Edition - Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, Pages: 7-9, 34-41.
- [8] H. Kagata, T. Inoue, J. Kato, I. Kameyama, Low-fire bismuth-based dielectric ceramics for microwave use, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992), pp. 3152–3155.
- [9] C. -M. Cheng, S. -H. Lo, C. -F. Yang, The effect of CuO on the sintering and properties of BiNbO<sub>4</sub> microwave ceramics, Ceram. Int. 26 (2000) 113–117.
- [10] S. Kucheiko, J.W. Choi, H.J. Kim, H.J. Jung, Microwave Dielectric Properties of CaTiO<sub>3</sub>-Ca(Al<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79 (1996), pages 2739–2743.
- [11] D. A. Sagala, S. Nambu, Microscopic Calculation of Dielectric Loss at Microwave Frequencies for Complex Perovskite Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75 (1992), pp. 2573–2575.

- [12] Petosa, A., Dielectric Resonator Antenna Handbook, Norwood: Artech House, 2007.
- [13] Kai Chang, RF and Microwave Wireless Systems, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [14] Luk, K. M.; Leung, K. W., Dielectric Resonator Antennas, Hertfordshire, England: Research Studies Press LTD, 2003.
- [15] Constantine A. Balanis, Antenna Theory: Analysis and design, 1982
- [16] Reaney, I. M.; Iddles, D., Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks, Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 7, p. 2063-2072, jul. 2006.
- [17] William A. Imbriale, Spaceborne Antennas for Planetary Exploration, Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology, January, 2006.
- [18] S. M. Wentworth, Fundamentos de Eletromagnetismo com Aplicações em Engenharia, LTC, 2006.

## Conclusões

Neste trabalho, as propriedades estruturais e dielétricas das cerâmicas BNO:Y (Y=0, 3, 5, 10% em peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO), foram estudadas com o objetivo de obtermos matrizes cerâmicas com alta permissividade dielétrica, baixas perdas e estabilidade térmica para uso em componentes de rádio frequência e microondas. As cerâmicas BNO foram sinterizadas à temperatura de 1025 °C por 3 h e a formação da fase triclinica (BNO- $\beta$ ) foi identificada por difração de raios X. Nas medidas feitas com o BNO em temperatura ambiente (25°C), obtivemos uma alta permissividade dielétrica com valor de  $\epsilon'_r = 78,44$  para o BNO5Pb em 100 kHz de frequência e obtivemos uma baixa perda dielétrica com  $\text{tg } \delta = 2,19 \times 10^{-4}$  para o BNO3Pb, em 33,69 MHz de frequência. A perda dielétrica das cerâmicas BNO é relativamente alta a baixa frequência por causa da perda condutiva, e ela aumenta significativamente para as amostras: BNO5Bi, BNO5Pb e BNO10Pb.

As medidas das propriedades dielétricas das amostras BNO obtidas com variação de temperatura em uma frequência fixa de 100kHz, mostraram uma alta permissividade dielétrica relativa com o BNO5Pb em 200°C com valor de  $\epsilon'_r = 76.4$  e uma baixa perda dielétrica com valor de  $\text{tg } \delta = 5,4 \times 10^{-3}$  para o BNO3Bi em 80°C. Observamos que a perda dielétrica aumenta com a elevação da temperatura em baixas frequências. A estabilidade térmica capacitiva para o BNO pode ser alcançada com a adição do nível de dopagem de Bi ou Pb até obtermos um TCC=0 ppm/°C. Obtivemos baixos valores de TCC com valores positivos e negativos. Para a frequência de 1MHz, observamos que o TCC muda de sinal de -55,06 ppm/°C com o BNO para +86,74 ppm/°C com o BNO3Bi e para +208,87 ppm/°C com o BNO3Pb. Observamos que a energia de ativação ( $E_a$ ) para a amostra BNO foi menor se comparada com as amostras com dopagens. Esse aumento na energia de ativação para as amostras com dopagens provocou uma redução na condução iônica mostrando que podemos usar os dopantes Bi e Pb para controlar o processo de condução.

Nas medidas realizadas em microondas na faixa de frequência de 4-6 GHz, obtivemos um  $Q \times f = 1470,75\text{GHz}$  para o BNO. Aumentando a temperatura de sinterização do BNO para 1030°C por 3h, conseguimos aumentar o fator de qualidade obtendo um  $Q \times f = 3094,77\text{GHz}$ . Nas simulações feitas utilizando-se o

software HFSS para o projeto de antenas ressoadoras dielétricas monopolos à base de BNO, obtivemos uma perda de retorno abaixo de -10dB que é importante para o desenvolvimento de antenas e bons valores do coeficiente de onda estacionária de tensão (VSWR) com valores de  $VSWR < 2$  que é importante para muitas aplicações. As antenas propostas foram projetadas para operar em microondas na faixa de frequência de banda S, sendo obtidos resultados com frequências variando de 2,8GHz a 3,4GHz. Os resultados das amostras estudadas são importantes para o desenvolvimento de capacitores cerâmicos, para aplicações em dispositivos de rádio frequência e microondas, e para o desenvolvimento de antenas ressoadoras dielétricas.

## Perspectivas Futuras

Estudar as propriedades dielétricas do BNO com outros dopantes com o objetivo de obter alta permissividade dielétrica, baixas perdas, estabilidade térmica e baixo custo. Projetar e construir antenas micro fitas “microstrip”, filtros e capacitores utilizando o BNO como base. Buscar inovação tecnológica no âmbito da utilização de novos materiais na construção de antenas eletricamente curtas utilizando materiais cerâmicos de alta permissividade elétrica. Estudar compósitos com BNO visando aplicações tecnológicas em microondas e antenas. Divulgar novos resultados através de publicações em periódicos indexados.

# Apêndice

## Apêndice A

### Produção bibliográfica

#### Artigos completos publicados em periódicos

1. Almeida, J. S., Fernandes, T. S. M., Sales, A. J. M., Silva, M. A. S., Júnior, G. F. M. P., RODRIGUES, H. O., SOMBRA, A. S. B.  
Study of the structural and dielectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO addition on BiNbO<sub>4</sub> ceramic matrix for RF applications. Journal of Materials Science. Materials in Electronics. Accepted: 27 October 2010, Published online: 13 November 2010.
2. Pires Júnior, G.F.M., Rodrigues, H.O., Almeida, J.S., Sancho, E.O., Góes, J.C., Costa, M.M., Denardin, J.C., Sombra, A.S.B.  
Study of the dielectric and magnetic properties of Co<sub>2</sub>Y, Y-type hexaferrite (Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>) added with PbO and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the RF frequency range. Journal of Alloys and Compounds. , v.493, p.326 - 334, 2010.
3. Rodrigues, H.O., Pires Junior, G.F.M., Almeida, J.S., Sancho, E.O., Ferreira, A.C., Silva, M.A.S., Sombra, A.S.B.  
Study of the structural, dielectric and magnetic properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO addition on BiFeO<sub>3</sub> ceramic matrix. Journal of Physics and Chemistry of Solids. , p.1329 - 1336, 2010.
4. Pereira, F. M. M., Santos, M. R. P., Sohn, R. S. T. M., Almeida, J. S., Medeiros, A. M. L., Costa, M. M., SOMBRA, A. S. B.  
Magnetic and dielectric properties of the M-type barium strontium hexaferrite (Ba<sub>x</sub> Sr<sub>1-x</sub> Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) in the RF and microwave (MW) frequency range. Journal of Materials Science. Materials in Electronics. , v.20, p.408 - 417, 2009.
5. Costa, R.C.S., Bruno Costa, A.D.S., Freire, F.N.A., Santos, M.R.P., Almeida, J.S., Sohn, R.S.T.M., Sasaki, J.M., Sombra, A.S.B.  
Structural properties of CaTi<sub>1-x</sub>(Nb<sub>2/3</sub>Li<sub>1/3</sub>)xO<sub>3</sub> (CNLTO) and CaTi<sub>1-x</sub>(Nb<sub>1/2</sub>Ln<sub>1/2</sub>)xO<sub>3</sub> (Ln=Fe (CNFTO), Bi (CNBTO)), modified dielectric ceramics for microwave applications. Physica. B, Condensed Matter. , v.404, p.1409 - 1414, 2009.
6. Freire, F. N. A., Santos, M. R. P., Pereira, F. M. M., Sohn, R. S. T. M., ALMEIDA, J. S., Medeiros, A. M. L., Sancho, E. O., Costa, M. M., SOMBRA, A. S. B.  
Studies of the temperature coefficient of capacitance (TCC) of a new electroceramic composite: Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (PFN)Cr<sub>0.75</sub>Fe<sub>1.25</sub>O<sub>3</sub>(CRFO). Journal of Materials Science. Materials in Electronics. , v.20, p.149 - 156, 2009.
7. Santos, M R P, Freire, F N A, Sohn, R S T M, Almeida, J. S., Sancho, E O, Costa, A D S B, Medeiros, A M L, Sombra, A S B  
Electrical properties of the electroceramic composite in the microwave frequency range: Pb(FeNb)O (PFN), CrFeO (CRFO). Physica Scripta. , v.78, p.065704, 2008.

## Apêndice B

### Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. SALES, J. C., SARAIVA SOBRINHO, C., FERREIRA, A. C., FRAGA, W. B., FURTADO FILHO, A. F. G., GUIMARAES, G. F., ALMEIDA, J. S., MENEZES, J. W. M., RODRIGUES, H. O., SOMBRA, A. S. B.

SENSOR ACUSTO-ÓPTICO INTEGRADO PARA O MONITORAMENTO DA TEMPERATURA EM PROCESSOS INDUSTRIAIS In: V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 2008, Salvador -Ba.

**V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica.** , 2008.

2. SALES, J. C., MENEZES, J. W. M., FRAGA, W. B., FERREIRA, A. C., GUIMARAES, G. F., SARAIVA SOBRINHO, C., ALMEIDA, J. S., FURTADO FILHO, A. F. G., SILVA, M. G., SOMBRA, A. S. B.

Acoplador Triplo Planar Simétrico de Fibras Ópticas Para Obtenção de um meio Somador Binário In: II JORNADA NACIONAL DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA EM EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA, 2007, São Luís.

**II JORNADA NACIONAL DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA EM EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA.** , 2007.

3. MARCIANO, S. P., SALES, J. C., ALMEIDA, J. S., H. H. Barbosa Rocha, FRAGA, W. B., MENEZES, J. W. M., FERREIRA, A. C., SARAIVA SOBRINHO, C., FURTADO FILHO, A. F. G., SOMBRA, A. S. B.

Implementação de Porta Lógica (OR) Usando o Sinal Quase-Soliton Através de um (AOTF) Não Linear e Dispersivo Via a Modulação de Pulso por Amplitude (PAM) In: VII ENCONTRO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO DO CEFETCE, 2007, Fortaleza.

**VII ENCONTRO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO DO CEFETCE.** , 2007.

4. MENEZES, J. W. M., FRAGA, W. B., FERREIRA, A. C., ALMEIDA, J. S., SOMBRA, A. S. B. MEIO SOMADOR BINÁRIO COM APLICAÇÕES ÓPTICAS In: VII Encontro de Pós-Graduação e Pesquisa - UNIFOR, 2007, Fortaleza.

**VII Encontro de Pós-Graduação e Pesquisa - UNIFOR.** , 2007.

5. SOMBRA, A. S. B., Francisco Nivaldo Aguiar Freire, H. H. Barbosa Rocha, Manoel Roberval Pimentel Santos, Rodrigo Carvalho Sousa Costa, ALMEIDA, J. S.

Radiofrequency (RF) Studies of Cr<sub>0.75</sub>Fe<sub>1.25</sub>O<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> Composite In: VI Encontro SBPMat 2007, 2007, Natal.

**VI Encontro SBPMat 2007.** , 2007.

### Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. Fernandes, T. S. M., MANGUEIRA, A. J. S., Almeida, J. S., Silva, M. A. S., Silva, A. C. Fontenele, Sombra, A.S.B.

BiNbO<sub>4</sub> Ceramics in Microwaves Synthesis and Characterization In: 11th International Conference on Advanced Materials, 2009, Rio de Janeiro.

**11th International Conference on Advanced Materials.** , 2009.

2. Almeida, J. S., C. C. Silva, Fernandes, T. S. M., Silva, M. A. S., Sales, A. J. M., SOMBRA, A. S. B.

Ceramics analysis BiNbO<sub>4</sub> Doped with PbO and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Microwave Device In: 2nd International Meeting on Materials for Electronic Applications, 2009, Hammamet.

**2nd International Meeting on Materials for Electronic Applications.** , 2009.

3. FRAGA, W. B., SALES, J. C., SARAIVA SOBRINHO, C., FERREIRA, A. C., GUIMARAES, G. F., FURTADO FILHO, A. F. G., MENEZES, J. W. M., ALMEIDA, J. S., SOMBRA, A. S. B.  
Análise da Propagação, interações e modulação de Solitons Espaço-Temporais In: XXXI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia.  
**XXXI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada.** , 2008.
4. ALMEIDA, J. S., MENEZES, J. W. M., MANGUEIRA, A. J. S., SOMBRA, A. S. B., SALES, J. C., FERREIRA, A. C., FRAGA, W. B., SARAIVA SOBRINHO, C., MARCIANO, S. P., FILHO, J. M. S., RODRIGUES, H. O.  
Asymmetric Fiber Optical couplers Analysis with Applications in All-Optical Logic Gates In: XXXI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia.  
**XXXI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada.** , 2008.
5. MELO, A. M., SALES, J. C., FERREIRA, A. C., FRAGA, W. B., GUIMARAES, G. F., SARAIVA SOBRINHO, C., FURTADO FILHO, A. F. G., RODRIGUES, H. O., MENEZES, J. W. M., ALMEIDA, J. S., SOMBRA, A. S. B.  
Chaveamento de Pulsos Soliton e Quase-Soliton numa Análise de um Espelho Óptico Não-Linear In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia.  
**XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.** , 2008.
6. MENEZES, J. W. M., ALMEIDA, J. S., SOMBRA, A. S. B., SALES, J. C., FRAGA, W. B., FERREIRA, A. C., GUIMARAES, G. F., SARAIVA SOBRINHO, C., FURTADO FILHO, A. F. G., SILVA, M. G.  
Circuito Somador Baseado num Acoplador Não-Linear Simétrico de Fibras Ópticas In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia.  
**XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.** , 2008.
7. RODRIGUES, H. O., SALES, J. C., FERREIRA, A. C., MENEZES, J. W. M., ALMEIDA, J. S., SOMBRA, A. S. B.  
ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS FERROMAGNÉTICAS PARA APLICAÇÃO EM TELECOMUNICAÇÕES In: XIII Semana Universitária da UECE, 2008, Fortaleza.  
**V Feira de Ciência, Cultura, Tecnologia e Inovação do Estado do Ceará.** , 2008.
8. FERREIRA, A. C., SARAIVA SOBRINHO, C., SALES, J. C., FRAGA, W. B., FURTADO FILHO, A. F. G., GUIMARAES, G. F., RODRIGUES, H. O., H. H. Barbosa Rocha, MARCIANO, S. P., MENEZES, J. W. M., ALMEIDA, J. S., SOMBRA, A. S. B.  
Non-Linear Directional Coupler Operating with PPM for Logical Devices in TDM Systems In: XXXI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia.  
**XXXI Encontro nacional de Física da Matéria Condensada.** , 2008.
9. ALMEIDA, J. S., Sales, A. J. M., Moraes Pires Júnior, G. F., Silva, M. A. S., Manoel Roberval Pimentel Santos, RODRIGUES, H. O., SOMBRA, A. S. B.  
Preparação e Caracterização de Hexaferritas Tipo - Y Contendo Cobalto e Cobre In: XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife.  
**XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste.** , 2008.
10. Sales, A. J. M., ALMEIDA, J. S., da Rocha, M. J. S., Fernandes, T. S. M., FERREIRA, A. C., SALES, J. C., SOMBRA, A. S. B.  
Síntese e Caracterização de Cerâmicas BiNbO<sub>4</sub> In: XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife.  
**XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste.** , 2008.

11. SALES, J. C., MARCIANO, S. P., FILHO, J. M. S., FERREIRA, A. C., SARAIVA SOBRINHO, C., ALMEIDA, J. S., SOMBRA, A. S. B.  
Utilização de Soliton de Segunda Ordem para Obtenção de Porta Lógica Usando a Modulação por Amplitude de Pulso em Fibras Ópticas In: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008, Águas de Lindóia.  
**XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.** , 2008.
12. Almeida, J. S., FRAGA, W. B., FURTADO FILHO, A. F. G., MENEZES, J. W. M., GUIMARAES, G. F., FERREIRA, A. C., SARAIVA SOBRINHO, C., SILVA, M. G., SOMBRA, A. S. B., SALES, J. C.  
Acopladores Duplos assimétricos para Geração de um Circuito Meio Somador Óptico In: XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal, RN.  
**XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste.** , 2007.
13. SALES, J. C., FILHO, J. M. S., MARCIANO, S. P., Almeida, J. S., SOMBRA, A. S. B.  
Amplificação Raman de Pulsos Curtos em Fibras Ópticas com Ganho Periódico In: XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal, RN.  
**XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste.** , 2007.  
*Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Vários*
14. SALES, J. C., COSTA, J. R., SILVA, M. G., FERREIRA, A. C., FURTADO FILHO, A. F. G., ALMEIDA, J. S., SOMBRA, A. S. B.  
FILTROS DE BRAGG PARA APLICAÇÕES EM COMUNICAÇÕES ÓPTICAS In: XII Semana Universitária - UECE, 2007, Fortaleza.  
**XII Semana Universitária - UECE.** , 2007.
15. SALES, J. C., FERREIRA, A. C., FURTADO FILHO, A. F. G., ALMEIDA, J. S.  
Identificação dos Impactos Ambientais Causados pela Indústria de Cerâmica Vermelha no Estado do Ceará In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2007, Salvador.  
**51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA.** , 2007.
16. MENEZES, J. W. M., FRAGA, W. B., FURTADO FILHO, A. F. G., GUIMARAES, G. F., FERREIRA, A. C., SARAIVA SOBRINHO, C., Almeida, J. S., SALES, J. C., SILVA, M. G., SOMBRA, A. S. B.  
Meio Somador Binário Totalmente Óptico In: XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal, RN.  
**XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste.** , 2007.
17. SALES, J. C., FERREIRA, A. C., FURTADO FILHO, A. F. G., ALMEIDA, J. S.  
Necessidade da Implantação de Controles para a Melhoria da Qualidade do Produto da Cerâmica Vermelha no Ceará In: 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2007, Salvador.  
**51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA.** , 2007.
18. SALES, J. C., MARCIANO, S. P., FILHO, J. M. S., Almeida, J. S., SOMBRA, A. S. B.  
PORTAS LÓGICAS ÓPTICAS OBTIDAS COM EFEITOS SPM E GVD, AGINDO JUNTOS NO AOTF OPERANDO COM PULSOS DE LUZ DA ORDEM DE PICOSEGUNDOS (2PS) VIA SINAL SOLITON In: XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2007, Natal, RN.  
**XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste.** , 2007.

## Apêndice C

### Participação em eventos

1. **13th International Conference on High Pressure semiconductor Physics**, 2008. (Outra)

### Totais de produção

#### **Produção bibliográfica**

Artigos completos publicados em periódico..... 7

#### **Eventos**

Participações em eventos (encontro)..... 1

Trabalhos publicados em anais de eventos..... 23

### Citações em bases bibliográficas

**SCOPUS** Número total de citações: 3; Número de trabalhos : 1Data : 03/09/2010

Nome(s) do autor utilizado(s) na consulta para obter o total de citações:

ALMEIDA, J. S.

## Anexos

# Study of the structural and dielectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO addition on BiNbO<sub>4</sub> ceramic matrix for RF applications

J. S. Almeida · T. S. M. Fernandes ·  
A. J. M. Sales · M. A. S. Silva · G. F. M. P. Júnior ·  
H. O. Rodrigues · A. S. B. Sombra

Received: 23 August 2010 / Accepted: 27 October 2010  
© Springer Science+Business Media, LLC 2010

**Abstract** In this paper, the structural and dielectric properties of BNO (BiNbO<sub>4</sub>) was investigated as a function of the external RF frequency and temperature. The BNO Ceramics, prepared by the conventional mixed oxide method and doped with 3, 5 and 10 wt. % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO were sintered at 1,025 °C for 3 h. The X-ray diffraction patterns of the samples sintered, shown the presence of the triclinic phase ( $\beta$ -BNO). In the measurements obtained at room temperature (25 °C) was observed that the largest values of dielectric permittivity ( $\epsilon'_r$ ) at frequency 100 kHz, were for the samples: BNO5Bi (5 wt. % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and BNO5Pb (5 wt. % PbO) with values  $\epsilon'_r \sim 59.54$  and  $\epsilon'_r \sim 78.44$ , respectively. The smaller values of loss tangent ( $\tan \delta$ ) were for the samples: BNO5Bi and BNO3Pb (3 wt. % PbO) with values  $\tan \delta \sim 5.71 \times 10^{-4}$  and  $\tan \delta \sim 2.19 \times 10^{-4}$ , respectively at frequency 33.69 MHz. The analysis as a function of temperature of the dielectric properties of the samples, obtained at frequency 100 kHz, showed that the larger value of the relative dielectric permittivity was about  $\epsilon'_r \sim 76.4$  at temperature 200 °C for

BNO5Pb sample, and the value smaller observed of dielectric loss was for BNO3Bi sample at temperature 80 °C, with about  $\tan \delta \sim 5.4 \times 10^{-3}$ . The Temperature Coefficient of Capacitance (TCC) values at 1 MHz frequency, present a change of the signal from BNO (-55.06 ppm/°C) to the sample doped of Bi: BNO3Bi (+86.74 ppm/°C) and to the sample doped of Pb: BNO3Pb (+208.87 ppm/°C). One can conclude that starting from the BNO one can increase the doping level of Bi or Pb and find a concentration where one have TCC = 0 ppm/°C, which is important for temperature stable materials applications like high frequency capacitors. The activation energy (H) obtained in the process is approximately 0.55 eV for BNO sample and increase with the doping level. These samples will be studied seeking the development ceramic capacitors for applications in radio frequency devices.

## 1 Introduction

BNO (BiNbO<sub>4</sub>) exists in two polymorphs, a low temperature orthorhombic ( $\alpha$ ) phase and a high temperature triclinic ( $\beta$ ) phase. An irreversible (in powders) phase transition occurs from the  $\alpha$  phase to the  $\beta$  phase at  $\sim 1,020$  °C. The greatest interest in BNO is as a promising dielectric material [1]. The triclinic BNO (high temperature  $\beta$  phase) and the isostructural BTO (BiTaO<sub>4</sub>) were first reported by Aurivellius in 1951 [2]. Subsequently Roth and Waring [3, 4] reported the existence of the low temperature orthorhombic modification ( $\alpha$  phase), and powder X-ray diffraction data showed that the low temperature form is closely related to that of stibotantalite-type (SbTaO<sub>4</sub>) structure.

---

J. S. Almeida · A. S. B. Sombra (✉)  
Physics Department, Federal University of Ceará, UFC,  
Fortaleza, CE 60455-760, Brazil  
e-mail: sombra@ufc.br  
URL: www.locem.ufc.br

J. S. Almeida · T. S. M. Fernandes · A. J. M. Sales ·  
M. A. S. Silva · G. F. M. P. Júnior · H. O. Rodrigues ·  
A. S. B. Sombra  
Telecommunications and Materials Science and Engineering  
Laboratory (LOCEM), Fortaleza, Brazil

T. S. M. Fernandes · A. J. M. Sales ·  
G. F. M. P. Júnior · H. O. Rodrigues  
Engineering Tele-Informatics Department (DETI), Federal  
University of Ceará, UFC, Fortaleza, CE 60455-760, Brazil



## Study of the dielectric and magnetic properties of $\text{Co}_2\text{Y}$ , Y-type hexaferrite ( $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ) added with $\text{PbO}$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3$ in the RF frequency range

G.F.M. Pires Júnior<sup>a,c</sup>, H.O. Rodrigues<sup>a,c</sup>, J.S. Almeida<sup>c</sup>, E.O. Sancho<sup>c</sup>, J.C. Góes<sup>c</sup>, M.M. Costa<sup>b</sup>, J.C. Denardin<sup>d</sup>, A.S.B. Sombra<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, Brazil

<sup>c</sup> Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil<sup>1</sup>

<sup>d</sup> Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Física, Avenida Ecuador 3493, Estación Central, Santiago, Chile

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 July 2009

Received in revised form

11 December 2009

Accepted 15 December 2009

Available online 24 December 2009

#### Keywords:

X-ray diffraction

Dielectric properties

Magnetic properties

### ABSTRACT

In this paper the magnetic and dielectric properties of Y-type hexaferrite ( $\text{Co}_2\text{Y}:\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ) added with 3, 5 and 10 wt.% of  $\text{PbO}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , obtained in a new procedure of the solid-state method, is presented. The analysis by X-ray diffraction (XRD) using the Rietveld refinement confirmed the formation of single-phase compound with a hexagonal crystal structure ( $a = b = 5.8560 \text{ \AA}$  and  $c = 43.4977 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  and  $\gamma = 120^\circ$ ). SEM micrograph of the material shows a uniform distribution of grains throughout the surface of the samples. Detailed studies of the dielectric properties of  $\text{Co}_2\text{Y}$ , investigated in a wide frequency range (100 Hz to 100 MHz) at room temperature by complex impedance spectroscopy (CIS) technique, showed that these properties are strongly dependent on frequency and on the added level of the impurity. The effect of polyvinyl alcohol (PVA) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) on the properties of  $\text{Co}_2\text{Y}$  hexaferrite was also studied.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Ferrite has attracted considerable attention for technological application in a wide range of frequencies extending from radio frequency to microwave [1]. Low cost, easy manufacturing, and interesting electrical and magnetic properties make polycrystalline hexaferrites one of the most important materials today [2]. Polycrystalline hexaferrites have very good dielectric properties that depend on several factors such as processing conditions, sintering temperature and time, chemical composition and substitution of different ions [3,4].

They have been classified according to their structure into six main classes: M-type or  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , W-type or  $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ , X-type or  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ , Y-type or  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , Z-type or  $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  and U-type or  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$  where Me represents a divalent ion from the first transition series [5]. Among them, Y-type ferrite is constructed from basic units of hexagonal barium M ferrite [6] and cubic spinel ferrites, which retain a hexagonal structure, usually with the direction of magnetization parallel to

the  $c$ -axis. However, if the metal Me = cobalt II, then  $\text{Co}_2\text{Y}$  is formed, known as ferroplana ferrite, so called because it possess an easy plane (basal plane) of magnetization perpendicular to the  $c$ -axis [7].

The classical ceramics method for preparing  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  [8] ferrite requires a high calcination temperature, which induces aggregation of the particles. Many physical properties of polycrystalline ferrites are very sensitive to the microstructure. The bulk (grain) and grain boundary are the two main components that determine the microstructure. Thus, the information about the associated physical parameters of the components that constitute the microstructure is important in understanding the overall properties of the materials [9].

In this work, the dielectric properties were studied over a wide range of frequency (100 Hz to 100 MHz) at room temperature by the complex impedance spectroscopy (CIS) technique on  $\text{Co}_2\text{Y}$  added with 3, 5 and 10 wt.% of  $\text{PbO}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . The magnetic characteristics were investigated and magnetic hysteresis loop, saturation magnetization, remanent and coercive force were obtained. The effect of polyvinyl alcohol (PVA) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) on the properties of  $\text{Co}_2\text{Y}$  hexaferrite was also studied. The study of the dielectric properties in the RF range of frequency is important in view of applications of this hexaferrite for components in RF circuits.

\* Corresponding author. Tel.: +55 85 33669340; fax: +55 85 33669333.

E-mail address: [sombra@ufc.br](mailto:sombra@ufc.br) (A.S.B. Sombra).

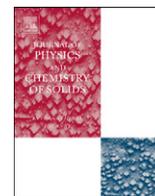
<sup>1</sup> <http://www.locem.ufc.br>.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jpcs](http://www.elsevier.com/locate/jpcs)

## Study of the structural, dielectric and magnetic properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO addition on BiFeO<sub>3</sub> ceramic matrix

H.O. Rodrigues<sup>a,c</sup>, G.F.M. Pires Junior<sup>a,c</sup>, J.S. Almeida<sup>c</sup>, E.O. Sancho<sup>b</sup>,  
A.C. Ferreira<sup>a,c</sup>, M.A.S. Silva<sup>c</sup>, A.S.B. Sombra<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia de Teleinformática—UFC, Caixa Postal 6007, CEP 60755-640, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais—UFC, CEP 60.455-760, Campus do Pici—Bloco 714, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>c</sup> Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais (LOCEM), Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 12 June 2009

Received in revised form

12 March 2010

Accepted 19 May 2010

## Keywords:

A. Inorganic compounds

D. Electrical properties

## ABSTRACT

In this paper we studied the effects of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO addition on BiFeO<sub>3</sub> (BFO) ceramic matrix. The structural, dielectric and magnetic properties of fifteen BFO samples were discussed in view of possible applications in RF and microwave devices. The present work also reports the preparation of the samples. Polyvinyl alcohol (PVA) and tetraethyl orthosilicate (TEOS) were also added as a binder in the fabrication procedure. The samples have been studied by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and magnetic hysteresis measurements. Further, a study based on impedance spectroscopy also has been done. Dielectric permittivity ( $\epsilon'$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ) were measured at room temperature in the frequency range 100 Hz–10 MHz, as well as a.c. conductivity. The  $-\text{Im}[Z(f)]$  versus  $\text{Re}[Z(f)]$  plot has been obtained. The samples were investigated in view of possible applications like miniaturized filters, diplexers and dielectric resonator antennas (DRA). In the RF and MW frequency region, the application of magneto-dielectric and multiferroic perovskite composite materials is desirable for the miniaturization of components.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

In recent decades there has been an increasing interest in materials known as magnetoelectric multiferroics [1–5]. The electric control on the ferromagnetism in these materials opens a big field of research in physics of condensed matter, with impact on magnetic data storage, spintronics and high-frequency magnetic devices. However, the number of materials that exhibits this property at room temperature is limited and there is a strong dependence on specific conditions of the bulk synthesis [3]. The choice of an organic binder is also important in view of the possibility of the formation of coarsening that may be trapped inside the pores, which may cause the development of states of stress in the sample, degrading its magnetic permeability and causing even total breakdown of the dielectric [6,7].

Perovskite-type materials (ABO<sub>3</sub>-type) have attracted considerable research interest owing to their simultaneous effects of ferroelectricity, ferromagnetism (or antiferromagnetism), and ferroelasticity, properties that qualify them as multiferroic materials [8,9]. Magneto-dielectric perovskites are simultaneously

ferroelectric and exhibit magnetic ordering. In the case of ABO<sub>3</sub>-type perovskite materials, it is known that the origin of ferroelectricity is related to the shift of either site cations A or B (or both) with respect to the oxygen octahedra along a specific polarization direction [10].

One of the rare high temperature multiferroic systems, BiFeO<sub>3</sub> (BFO, ferroelectric below 1103 K ( $T_{CE}$ ) and antiferromagnetic below 653 K ( $T_N$ )), unfortunately offers only comparably small linear magnetoelectric (ME) coupling either in extremely strong magnetic fields or in strained thin films [9]. The electric polarization is due to the relative shift of the Bi<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and O<sup>2-</sup> ions along the [001]<sub>hex</sub> axis. The magnetic ordering is of antiferromagnetic G-type [11] subject to a cycloidal modulation of the 620 Å period [12,13].

The commercial applications of these ceramics are not still successful due to restrictions provided by the formation of impurity phases and pores as well as mitigating the serious leakage current-induced dielectric breakdown (typically breakdown at fields < 100 kV/cm) [8].

The aim of the present work is to prepare polycrystalline BFO samples and to study the structural, dielectric and magnetic effects of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO addition on the BiFeO<sub>3</sub> ceramic matrix and discuss the influence of the addition and of the binder. The samples were investigated in view of possible applications like miniaturized filters, diplexers and dielectric resonator antennas

\* Corresponding author. Tel.: +55 85 33669334; fax: +55 33669332.

E-mail address: [sombra@ufc.br](mailto:sombra@ufc.br) (A.S.B. Sombra).

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

# Studies of the temperature coefficient of capacitance (TCC) of a new electroceramic composite: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PFN)– $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ (CRFO)

F. N. A. Freire · M. R. P. Santos · F. M. M. Pereira · R. S. T. M. Sohn ·  
J. S. Almeida · A. M. L. Medeiros · E. O. Sancho · M. M. Costa ·  
A. S. B. Sombra

Received: 12 November 2007 / Accepted: 21 February 2008 / Published online: 12 March 2008  
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

**Abstract** In this paper we did a study of the dielectric properties: capacitance (C), dielectric permittivity( $\epsilon$ ), electric modulus(M) and dielectric loss( $\tan\delta$ ) in the radio-frequency(RF) and microwave (MW) frequency range as a function of temperature and the temperature coefficient of capacitance (TCC) of the composites  $[\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PFN)]<sub>Z</sub>– $[\text{Cr}_Y\text{Fe}_{2-Y}\text{O}_3$ (CRFO)]<sub>100-Z</sub> where Z = 0, 10, 50, 90 and 100%. The compounds were prepared by the powder-sintering and the X-ray diffraction (XRD) was used in this study using the Rietveld procedure. The X-ray analysis shows that PFN phase is tetragonal where the CRFO phase

belongs to a trigonal structure. The capacitance, dielectric permittivity, electric modulus and loss were studied in the frequency range of 100 Hz to 1GHz and temperature range of 25–100 °C. The values of TCC for all the samples are presenting positive values. The study of the electric modulus (M) as a function of frequency and temperature lead to the measurement of the activation energy ( $E_{ac}$ ), which is directed linked to the relaxation process associated to the interfacial polarization effect in the samples. The study of the electrical properties in the RF and MW range of frequencies is important in view of possible applications of these composites as future components in RF and MW circuits.

F. N. A. Freire · F. M. M. Pereira  
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade  
Federal do Ceará, CEP 60455-760 Fortaleza, Ceara, Brasil

F. N. A. Freire · M. R. P. Santos · F. M. M. Pereira ·  
R. S. T. M. Sohn · J. S. Almeida · A. M. L. Medeiros ·  
E. O. Sancho · A. S. B. Sombra (✉)  
Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos  
Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade  
Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760 Fortaleza,  
Ceara, Brasil  
e-mail: [sombra@fisica.ufc.br](mailto:sombra@fisica.ufc.br)  
URL: [www.locem.ufc.br](http://www.locem.ufc.br)

F. N. A. Freire  
Faculdade de Educação,  
Ciências e Letras do Sertão Central – Curso de Química,  
Universidade Estadual do Ceará, CEP 63900-000 Quixada,  
Ceara, Brasil

A. M. L. Medeiros  
Departamento de Engenharia de Teleinformática, Universidade  
Federal do Ceará, CEP 60455-970 Fortaleza, Ceara, Brasil

M. M. Costa  
Departamento de Física, Universidade Federal de Matogrosso,  
Cuiabá, Brasil

## 1 Introduction

The current tendency in the electronic industry has been in the direction of miniaturization in size and weight, and high functionalization. In the case of the capacitor as component for an electronic device, a multilayer ceramic capacitor (MLCC) with high volume efficiency, low fabrication cost and high reliability is in demand [1].

Perovskite compounds can be treated as model material because of the richness in physical properties and relatively simple structure. These materials have found many applications, e.g.: computer memories, pyroelectric sensors, piezoelectric transducers and multilayered capacitors [2]. The use of composites objective to get new materials that can substitute the effect of an electric circuit, thus being able to be used as an antenna or another device in the radio-frequency (RF) or microwave (MW) region of the spectra. With the progress of mobile wireless communication the compactness, power efficiency and affordability each time more becomes requisite basic for new products that can be used in the telecommunication [3].

# Magnetic and dielectric properties of the M-type barium strontium hexaferrite ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) in the RF and microwave (MW) frequency range

F. M. M. Pereira · M. R. P. Santos · R. S. T. M. Sohn · J. S. Almeida ·  
A. M. L. Medeiros · M. M. Costa · A. S. B. Sombra

Received: 23 October 2007 / Accepted: 8 May 2008  
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

**Abstract** This paper presents results for the dielectric permittivity ( $\epsilon'$ ), dielectric loss ( $\text{tg } \delta_E$ ) dielectric permeability ( $\mu'$ ) and magnetic loss ( $\text{tg } \delta_M$ ) in the radio-frequency and microwave frequency range of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite ( $0 \leq x \leq 1$ ). The samples were prepared by a new route of the ceramic method. The magnetic permeability ( $\mu'$ ) and magnetic loss ( $\text{tg } \delta_M$ ) measurements in the range 100 MHz to 1.5 GHz, reveals that  $1.32 \leq \mu' \leq 1.68$  for the permeability of BFO100 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) and  $1.16 < \mu' \leq 1.88$  for SFO100 ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) in the range of studied frequencies. The BFO100 sample presented lower loss ( $\text{tg } \delta_M = 4.10^{-3}$  at 1.5 GHz). The permittivity of BFO100 and SFO100 in 1.5 GHz are, respectively 8.18 and 8.19, and in the 1 MHz are, respectively 52.04 and 19.09. The samples presented coercive field in the range of 3–5 kOe and remanence magnetization in the range of

33–36 emu/g. The subjects of paper were study the dielectric and magnetic properties of the barium and strontium hexaferrite, in view of applications as a material for permanent magnets, high density magnetic recording and microwave devices.

## 1 Introduction

The M-type hexaferrites  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$  or  $\text{Pb}$ ) are important ferromagnetic oxides. Because their magnetic properties these materials can be used as permanent magnets, recording media and as components in microwave and high frequency devices [1] because of their high intrinsic coercivity, large crystal anisotropy and low cost. Besides, they are very stable and have high electrical resistivity [2]. The divalent ions (Ba, Sr and Pb) have approximately the same ionic radii as the divalent oxygen ions and these elements constitute the hexagonal M-type ferrites. The mentioned family has traditionally served as permanent magnets in applications for dielectric media.

The barium hexaferrite has great importance for the modern society because they are component of a variety of electronic devices used in means of magnetic recording, communication, generation and distribution of electric energy, automotive and medical equipments, besides they be used as magneto in purifiers of water, eliminating certain metallic impurities, separator of mineral paramagnetic in minerals and directionally of bunches of particles loaded electrically (accelerators of particles) [3–11].

In any electro-electronic device that it requests in its composition a permanent magneto, the barium hexaferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) have been used it is a material that present properties strongly related to the microstructure and morphology, whereas the decrease in the size of the particle

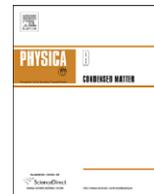
---

F. M. M. Pereira  
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade  
Federal do Ceará, CEP 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil

F. M. M. Pereira · M. R. P. Santos · R. S. T. M. Sohn ·  
J. S. Almeida · A. M. L. Medeiros · A. S. B. Sombra (✉)  
Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de  
Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade  
Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760 Fortaleza,  
Ceará, Brazil  
e-mail: [sombra@ufc.br](mailto:sombra@ufc.br)  
URL: <http://www.locem.ufc.br>

A. M. L. Medeiros  
Departamento de Teleinformática (DETI), Universidade Federal  
do Ceará, CEP 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil

M. M. Costa  
Departamento de Física, Universidade Federal de Matogrosso,  
Cuiaba, Brazil



# Structural properties of $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_{3-\delta}$ (CNLTO) and $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})_x\text{O}_3$ (Ln = Fe (CNFTO), Bi (CNBTO)), modified dielectric ceramics for microwave applications

R.C.S. Costa<sup>a,b</sup>, A.D.S. Bruno Costa<sup>b</sup>, F.N.A. Freire<sup>a</sup>, M.R.P. Santos<sup>a</sup>, J.S. Almeida<sup>a</sup>, R.S.T.M. Sohn<sup>a</sup>, J.M. Sasaki<sup>c</sup>, A.S.B. Sombra<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Engenharia de Teleinformática, CP 6007, Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>c</sup> Laboratório de Raios-X, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 30 October 2007

Accepted 24 December 2008

### PACS:

68.55.a

81.15.Cd

77.80.\_e

### Keywords:

Calcium titanate (CTO)

Microwave ceramics

## ABSTRACT

This paper presents an investigation of the structural characteristics of  $\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}$  (CNBTO),  $\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}$  (CNFTO) and  $\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3}$  (CNLTO) substitution into the B-site of calcium titanate ceramics. The modified  $\text{CaTiO}_3$  (CTO) ceramics were prepared by the conventional solid-state method. The compounds were investigated, by X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS). The X-ray analysis shows that all samples have an orthorhombic structure. The refinement analysis of all samples were also performed and discussed in this paper. For all studied samples, a Raman mode at  $805\text{ cm}^{-1}$  was detected and its intensity increases as the substitution increases. The dielectric permittivity and loss at microwave frequencies (MW) were investigated. The CNLTO phase, present the highest dielectric constant ( $k = 35.8$ ) at 3.9 GHz with loss ( $\text{tg } \alpha = 7 \times 10^{-3}$ ). The lowest value of  $k = 25.7$  ( $f = 4.8$  GHz) and  $\text{tg } \alpha = 3 \times 10^{-3}$ , was obtained for the CNFTO phase. These measurements confirm the possible use of such material for microwave devices like dielectric resonator antennas.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The rapid growth of the wireless communication industry has created a high demand for the development of small size, low power loss, and temperature stable microwave components [1]. From the viewpoint of device designing, a good combination of a high dielectric constant ( $k$ ), a high quality factor ( $Q \times f$ ) value, and a zero temperature coefficient of resonant frequency,  $\tau_f$ , the lower cost and smaller size of the individual components are the crucial requirements for commercial applications [2,3].

Most of the microwave dielectric ceramics with high dielectric constant have positive  $\tau_f$ . Some titanate ceramics are of this kind, for example,  $\text{CaTiO}_3$ -based ceramics are attractive candidates for use as dielectric resonators in wireless communication systems [4], this ceramic exhibited dielectric properties of  $k = 162$ ,  $Q \times f = 12.000$  GHz e  $\tau_f \approx 850$  ppm/°C [5]. To utilize this material in a microwave circuit, the temperature coefficient should be improved [6]. The effective way to achieve near-zero  $\tau_f$  and optimize  $Q \times f$  value is compensating the large positive temperature

coefficient values using the compounds having negative temperature coefficient values with high quality [5].

It is known that Perovskite-kind of formula  $\text{Ca}(\text{X}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  has a negative  $\tau_f$ , for example,  $\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  have the following properties:  $\tau_f \approx -87$  ppm/°C, and  $k = 25$ , and  $Q \times f = 7500$  GHz [7].

This paper reports on the dielectric properties of solid solutions of three series,  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_3$  and  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_{3-\delta}$ , respectively abbreviated as CNBTOX, CNFTOX and CNLTOX. The structural analysis of produced samples was studied using X-ray diffraction (XRD), Raman and Infrared (IR) spectroscopy and microwave dielectric properties.

## 2. Experimental methods

In this work, samples of  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_3$  and  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_{3-\delta}$  with  $x = 0.1$  and  $0.2$  were synthesized from high purity (more than 99.9%) powders of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  using the conventional solid-state reaction method.

The oxides and carbonate were weighed according to the compositions of each sample. The mixtures were high-energy ball

\* Corresponding author. Tel.: 55 85 33669332; fax: 55 85 33669333.

E-mail address: [sombra@fisica.ufc.br](mailto:sombra@fisica.ufc.br) (A.S.B. Sombra).

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

# Electrical properties of the electroceramic composite in the microwave frequency range: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PFN)– $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ (CRFO)

M R P Santos<sup>1</sup>, F N A Freire<sup>1,2,3</sup>, R S T M Sohn<sup>1</sup>, J S Almeida<sup>1</sup>,  
E O Sancho<sup>1,4</sup>, A D S B Costa<sup>1,4</sup>, A M L Medeiros<sup>1,4</sup>  
and A S B Sombra<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia dos Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>3</sup> Faculdade de Educação, Ciências e Letras do Sertão Central—Curso de Química/Universidade Estadual do Ceará—CEP 63900-000, Quixadá, Ceará, Brazil

<sup>4</sup> Departamento de Engenharia de Teleinformática, Universidade Federal do Ceará, CEP 60455-970, Fortaleza, Ceará, Brazil

E-mail: [sombra@fisica.ufc.br](mailto:sombra@fisica.ufc.br)

Received 26 March 2008

Accepted for publication 25 September 2008

Published 19 November 2008

Online at [stacks.iop.org/PhysScr/78/065704](http://stacks.iop.org/PhysScr/78/065704)

## Abstract

In this paper, a new electroceramic composite  $[\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  (PFN)]<sub>Z</sub>[ $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$  (CRFO)]<sub>100-Z</sub> ( $Z = 0, 10$ ) is investigated in the microwave (MW) frequency range. The dielectric permittivity and loss in the region of 4–8 GHz (G and H MW bands) were studied. The performance of cylindrical resonator antennas based on CRFO100 and on PFN10 was examined. The experimental and theoretical results of the dielectric resonator antenna (DRA) such as return loss, bandwidth, input impedance and radiation patterns are in good agreement for both composites: PFN10 (10% PFN + 90% CRFO) and CRFO100 (100% CRFO). A numerical validation was made considering an air gap between the dielectric resonator and the metallic conductors. The PFN10 matrix composite PFN10 (10% PFN + 90% CRFO) presents the highest dielectric permittivity (9.9 at 4.44 GHz) and the lowest bandwidth (9.9%). The CRFO100 phase (100% CRFO) presents a dielectric permittivity of 8.35 at 4.67 GHz and a bandwidth of 11.8%. The Hakki–Coleman procedure was also used in this study. The dielectric permittivity of 8.35 ( $\tan \delta = 1 \times 10^{-3}$ ) at 7.94 GHz was obtained for CRFO100. The PFN10 presents a dielectric permittivity of 10.17 ( $\tan \delta = 4.9 \times 10^{-3}$ ) at 7.05 GHz. These measurements confirm the possible use of such material for small DRAs.

PACS numbers: 77.22.–d, 77.84.–s

## 1. Introduction

The dielectric properties of materials were studied with great interest in the radio frequency (RF) and microwave (MW)

regions of the spectra [1]. MW resonators based on dielectric material (DR) that present permittivity  $\epsilon_r > 20$  are used in MW devices, such as oscillators and filters [1]. Only recently the frequency range of interest has gradually progressed to