



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA
LABORATÓRIO DE TELECOMUNICAÇÕES E CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - LOCEM



PIERRE BASÍLIO ALMEIDA FECHINE

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DAS
GRANADAS FERRIMAGNÉTICAS $GdIG_xYIG_{1-x}$ E SUAS
APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE MICROONDAS

FORTALEZA

2008

PIERRE BASÍLIO ALMEIDA FECHINE

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÉLETRICAS DAS
GRANADAS FERRIMAGNÉTICAS $GdIG_xYIG_{1-x}$ E SUAS
APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE MICROONDAS

Tese apresentada à Coordenação
do Curso de Pós-Graduação em
Química Inorgânica da
Universidade Federal do Ceará,
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em
Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio
Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

2008

F316e Fechine, Pierre Basílio Almeida
 Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas
 ferrimagnéticas $GdIG_xYIG_{1-x}$ e suas aplicações em componentes de
 microondas / Pierre Basílio Almeida.2008
 134 f. ;il. color. enc.

 Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra
 Área de concentração: Química de Materiais
 Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências.
 Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2008.

 1. Ferritas 2. Cerâmicas magnéticas 3. Antenas ressoadoras
 4. Caracterização de materiais I. Sombra, Antônio Sérgio Bezerra (orient.)
 II. Universidade Federal do Ceará – Curso de Pós-Graduação em Química
 Inorgânica III. Título

CDD 546

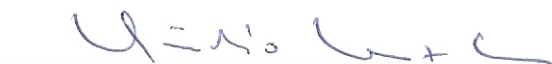
Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.


Pierre Basílio Almeida Fechine

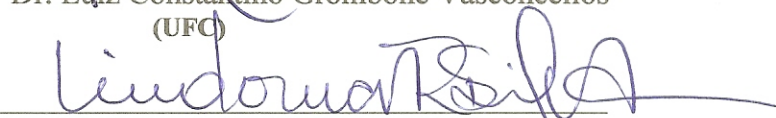
Tese aprovada em: 25/04/2008


Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra
(Orientador -UFC)


Dr. Adrião Duarte Dória Neto
(UFRN)


Dr. Cláudio Lenz César
(UFRJ)


Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos
(UFC)


Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva
(UFC)

A minha avó Maria Fachine, a minha mãe Maria Socorro, ao meu pai José Clébio e aos meus irmãos Basílio e Isabel. A minha família que sempre me apoiou e ficou por trás das minhas conquistas, tudo aquilo que um homem necessita para crescer e ser feliz. A minha noiva Lorena pelo carinho, amor e dedicação, que me acompanhou nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica pela cooperação e incentivo para a realização desse trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química Analítica e Físico-Química pela amizade, apoio e compreensão.

Ao meu orientador, professor Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra, pela grande amizade e respeito; sempre dedicado a semear o conhecimento com seu profissionalismo que é inconfundível.

Ao Dr. Júlio Góes, pela contribuição das micrografias deste trabalho e por estar sempre disposto a enfrentar desafios.

Ao amigo Ricardo Moretzsohn pela ajuda com as simulações numéricas das antenas.

Ao Laboratório de Difração de Raios-X do departamento de física da UFC sob a coordenação do professor Dr. José Marcos Sasaki.

Ao grupo do professor Dr. Lisandro Pavie Cardoso do Laboratório de Difração de Raios-X do instituto de física (IFGW) da UNICAMP e em especial ao estudante de doutorado e amigo Alan Silva de Menezes.

Ao professor Dr. Alejandro Ayala e ao seu estudante Éder Nascimento Silva, que além da amizade, contribuíram para a aquisição e interpretação dos espectros Raman.

Ao Dr. Igor Frota pela ajuda com os espectros Mössbauer.

Aos amigos Henrique e Rodrigo pela ajuda com a aquisição das medias das antenas.

Ao Departamento de Pesquisa Científica da Força Aérea Americana (AFOSR) em conjunto com a Força Aérea Americana (U. S. Air Force) pelo financiamento a este projeto e pelas medidas de histerese magnética.

Aos professores da pós-graduação de Química Inorgânica, especialmente aos doutores Luiz Constantino, Selma Elaine, Lindomar Roberto e Luiz Gonzaga.

Um especial agradecimento ao ex Reitor Prof. Ícaro de Sousa Moreira († 17/04/2008) por me mostrar que é possível conseguir tudo o que se deseja quando se sonha. Seus ensinamentos ficaram guardados pra sempre na instituição que ele ajudou a construir.

Ao Orlando da pós-graduação de Química Inorgânica

Aos funcionários e colegas do Departamento de Física da UFC, lugar onde a maior parte deste trabalho foi desenvolvida.

Um especial agradecimento a Dra. Ana Fabíola pela amizade.

A Lorena Américo Ribeiro, pela revisão da escrita dos artigos científicos.

A Aíla do apoio técnico do Locem pelos momentos de descontração e pela amizade.

Aos alunos e amigos do grupo Locem que representam, na verdade, uma grande família.

A CAPES pela bolsa concedida nos dois primeiros anos.

RESUMO

Devido ao rápido progresso no desenvolvimento de sistemas de comunicação em microondas, as cerâmicas dielétricas e magnéticas (ferritas) se tornaram atrativas para o uso em dispositivos. Embora as ferritas do tipo espinel terem sido os primeiros materiais utilizados para microondas, as granadas possuem menores perdas dielétricas e, portanto, são preferidas em muitas aplicações. As elevadas exigências que as aplicações elétricas modernas requerem dos materiais magnéticos fazem com que novas técnicas e produtos estejam permanentemente sendo pesquisados, com o conseqüente aparecimento de novas soluções para uma ampla série de aplicações. Nesse sentido, a pesquisa sobre compósitos é empregada para a busca de novos materiais. Este trabalho apresenta a obtenção do compósito ferrimagnético, constituído pelas fases $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) e $Gd_3Fe_5O_{12}$ (GdIG), através da rota sintética no estado sólido com a utilização de moagem mecânica de alta energia. A Difração de Raios-X, a Espectroscopia Raman, Infravermelho e Mössbauer foram essenciais para caracterização estrutural dos compósitos. As peculiaridades da morfologia das amostras foram elucidadas pela Microscopia Eletrônica de Varredura e Microdureza de Vickers. Adicionalmente, foram realizados experimentos para se avaliar o comportamento elétrico e magnético dos compósitos na faixa de radio frequência e de microondas para depois sugerir uma aplicação tecnológica cabível. Os compósitos comportaram-se adequadamente como antenas ressoadoras de ferritas (FRAs) e de microlinha (filmes espessos depositados sobre a superfície metalizada de um substrato de alumina, pela técnica “screen printing”), na faixa de operação das microondas. Os experimentos com os FRAs se mostraram satisfatórios devido ao controle das características de radiação das antenas e a sua sintonização pela aplicação de um campo magnético externo. As mesmas tiveram a característica de antenas de banda larga. Os ressoadores provenientes dos compósitos projetados neste trabalho podem ser importantes para desenvolver uma antena de banda larga de terceira geração (3G) para telefones celulares e outros produtos para redes sem fio.

Palavras-chave: Ferritas, cerâmicas magnéticas, antenas ressoadoras, caracterização de materiais.

ABSTRACT

Due to a fast progress in the development of communication systems, the dielectric and magnetic ceramics (ferrites) have become attractive to be used in devices. Although the ferrites of the spinel type were the first material used in the microwave range, garnets have smaller dielectric losses and, therefore, are chosen for many applications. High demands for modern electric applications in magnetic materials results in new techniques and products being permanently studied and researched, with a consequent appearance of new solutions for a wide applications series. In this sense, the research in composites is employed to reach new materials. This work presents the study of the ferrimagnetic composite, constituted by $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) and $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (GdIG) phases, through solid state synthetic route and submitted to high-energy mechanical milling. The X-Ray Diffraction and the Raman, Infrared and Mössbauer Spectroscopy were essential for the structural characterization of the composites. The peculiarities in the morphology of the samples were elucidated by Scanning Electron Microscopy and Vickers Microhardness. Additionally, experiments were made in order to evaluate the electric and magnetic behavior of the composites at radio frequency and microwave range and then later suggest an adequate technological application. The composites were efficient as ferrite resonator antennas (FRAs) and microstrip antennas (thick films deposited on metalized surface alumina substrate by screen-printing technique), in the microwave frequency range. The experiments with FRAs showed satisfactory due to the control of the antennas radiation characteristics and their tuning by the use of an external magnetic field. They present a wideband antenna profile. The composite resonators studied in this work can be important to the development of a third generation (3G) wideband antennas to cell phones and other wireless products.

Keywords: Ferrits, magnetic ceramics, resonator antennas, materials characterizations.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	01
1.1 Cerâmicas magnéticas	02
1.2. Composição química e estrutura da granada	03
2. Justificativas e Objetivos	06
3. Técnicas Experimentais.....	07
3.1. Permissividade e perda dielétrica	07
3.2. Propriedades magnéticas	10
3.3. Antena ressoadora dielétrica (DRA).....	13
3.4. Caracterização elétrica em microondas	15
4. Procedimento Experimental	18
4.1. Síntese do pó nanocristalino de YIG	18
4.2. Síntese do pó nanocristalino de GdIG	18
4.3. Fabricação das pastilhas cerâmicas do composto $GdIG_xYIG_{1-x}$	19
4.4. Fabricação dos filmes espessos do composto $GdIG_xYIG_{1-x}$	19
4.5. Difração de raios-X	21
4.6. Espectroscopia vibracional	24
4.7. Espectroscopia Mössbauer	24
4.8. Microscopia eletrônica de varredura	24
4.9. Ensaio de microdureza	25
4.10. Medidas elétricas em microondas	25
4.11. Preparação dos DRs para medidas elétricas em microondas.....	26
4.12. Medidas elétricas em radiofrequência	26
4.13. Medidas magnéticas	27
4.14. Configuração da antena ressoadora dielétrica (DRA)	27
4.15. Configuração da antena de microlinha	31

5. Resultados e discussão	32
5.1. Testes para a obtenção das fases.....	32
5.1.1. Difração de raios-X	32
5.1.2. Espectroscopia Mössbauer	34
5.2. Compósitos ferrimagnéticos	38
5.2.1. Difração de raios-X	38
5.2.2. Espectroscopia vibracional.....	43
5.2.3. Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷ Fe.....	51
5.2.4. Microscopia eletrônica de varredura e ensaios de microdureza	55
5.2.5. Medidas elétricas	66
5.2.6. Medidas Magnéticas	69
5.3. Aplicação dos compósitos como dispositivos	78
5.3.1. Medidas elétricas em microondas	78
5.3.2. Comportamento elétrico em função da temperatura.....	79
5.3.3. Antenas ressoadoras de ferritas (FRA).....	86
5.3.4. FRAs sintonizáveis por um campo magnético	99
5.3.5. Desenvolvimento preliminar de antenas de microlinha	103
6. Conclusões.....	105
7. Sugestões para trabalhos futuros	105
8. Referências bibliográficas	108
9. Publicações decorrentes do trabalho	115
9.1. Artigos publicados, aceitos e submetidos em revistas internacionais	115
9.2. Publicações em processo de submissão.....	118
9.3. Trabalhos apresentados em congressos	118
9.4. Trabalhos apresentados em congressos internacionais.....	120

Anexos

1. INTRODUÇÃO

No passado, os materiais cerâmicos mais importantes eram conhecidos como cerâmicas tradicionais, cuja matéria prima era a argila que servia para fabricação de produtos como louça, porcelana, tijolos, telhas, azulejos e, ainda, vidros e cerâmicas de alta temperatura [1, 2]. Com o passar dos anos, houve um importante progresso em relação à compreensão da natureza fundamental das cerâmicas e dos fenômenos decorrentes que são responsáveis por suas propriedades únicas. Conseqüentemente, uma nova geração desses materiais foi desenvolvida e o termo cerâmica tomou um significado muito mais amplo. Esses novos materiais possuem um efeito consideravelmente importante ao bem estar humano [1]: as indústrias de componentes eletrônicos, computadores, comunicação, aeroespacial, as biocerâmicas e uma infinidade de outras indústrias são dependentes do uso desses materiais.

Um aspecto realmente importante desta área é a aproximação que existe entre pesquisa básica e aplicada. Isto decorre da crescente sofisticação que existe nas aplicações tecnológicas de materiais magnéticos. Esses materiais desempenham um papel de destaque na tecnologia moderna, pois encontram aplicações em um grande número de produtos e processos industriais nos mais variados setores. No setor eletro-eletrônico os materiais magnéticos só são suplantados em volume de aplicações pelos semicondutores [3]. Contudo, essas duas classes de materiais possuem importância econômica equivalente.

Devido ao rápido progresso no desenvolvimento de sistemas de comunicação em microondas, as cerâmicas dielétricas se tornaram atrativas para o uso em dispositivos [4– 6]. As mesmas devem possuir alta permissividade para reduzir as dimensões do ressonador, altos valores do fator qualidade e um coeficiente de temperatura aproximadamente igual a zero.

O termo microonda se refere aos sinais alternados com frequência entre 300 MHz e 300 GHz [7], com um correspondente comprimento de onda entre $\lambda = 1$ m e $\lambda = 1$ mm, 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 radio devido a suas maiores frequências [8], 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 ressonadores para acoplagem, seleção e filtragem das microondas.

1.1. Cerâmicas magnéticas

Os dispositivos tecnológicos modernos dependem do fenômeno do magnetismo e dos materiais magnéticos; esses dispositivos incluem os geradores e transformadores de energia elétrica, os motores elétricos, rádios, televisões, telefones, computadores e os componentes de sistemas de reprodução de som e vídeo [1]. As elevadas exigências que as aplicações elétricas modernas requerem dos materiais magnéticos fazem com que novas técnicas e produtos estejam permanentemente sendo pesquisados, com o conseqüente aparecimento de novas soluções para uma série de aplicações [9]. Existe um aumento da demanda de dispositivos que processam sinais na detecção dos radares, em comunicação e instrumentação [10].

Os óxidos magnéticos (espinéis, granadas e hexaferritas), em virtude de suas estruturas serem capazes de acomodar uma variedade de cátions em diferentes sítios, possuem uma ampla variedade de propriedades [11]. Os mesmos combinam as propriedades de um material magnético com as de um isolante elétrico. As ferritas possuem essas características e são amplamente utilizadas em eletrônica e telecomunicações; medicina e engenharia biomédica; sistemas de geração e distribuição de energia; conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis e aviões); transdutores, sensoriamento, prospecção geológica; sistemas de geração e distribuição de energia [11, 12].

Materiais ferromagnéticos para uso em frequências elevadas devem apresentar uma estrutura de domínios tal, que permitam seu emprego nessa faixa de frequências, sem trazer os problemas naturais do trabalho de polarização e do calor das perdas assim resultantes. Além disso, os intensos campos magnéticos geralmente necessários, levam à necessidade de materiais com elevada resistividade elétrica, baixas perdas por histerese, baixo campo coercivo, alta permeabilidade inicial e magnetização de saturação. Estas propriedades são particularmente encontradas nas ferritas [1]. As mesmas podem ser formuladas para se obter propriedades magnéticas específicas em uma ampla variedade de aplicações [13].

O rápido crescimento em pesquisas sobre o uso de ferritas para elevadas frequências foi ocasionado pela demanda em telecomunicação e dispositivos eletrônicos. As maiores aplicações das ferritas incluem núcleos magnéticos para indutores e transformadores, os quais são utilizados cerâmicas de estrutura espinélica (uso acima de 200MHz) e hexagonal (de 200MHz até 800MHz), magnetos permanentes (ferrita hexagonal uniaxial), dispositivos de microondas (espinéis e granadas), dispositivos magneto-ópticos (granadas) e transdutores eletromecânicos (espinéis) [13]. Uma elevada resistividade é desejada para muitas dessas aplicações em ordem para minimizar as perdas dielétricas. Os átomos de oxigênio são responsáveis pela alta resistividade da rede do cristal.

Embora as ferritas do tipo espinel terem sido os primeiros materiais utilizados para microondas, as granadas possuem menores perdas e são preferidas em muitas aplicações. Desde a descoberta do YIG (“yttrium iron garnet” - $Y_3Fe_5O_{12}$) em 1956 por Bertaut e Forrat [14], com a sua estrutura cristalina elucidada por Geller e Gilleo (1957) [15], essa cerâmica permanece como sendo o melhor material para microondas na faixa de 1-10GHz [12].

Propriedades desejáveis do YIG, para algumas aplicações específicas, têm sido estudadas pelo controle das condições de preparação ou pela adição de substituintes apropriados na composição química [16-22]. O método de dopagem é geralmente adotado, substituindo-se o Y/Fe por outros elementos. Portanto, estudos foram realizados [23, 24] em função da substituição do YIG em relação às mudanças das propriedades magnéticas e magneto-ópticas. Por exemplo, o $Gd_3Fe_5O_{12}$ (“gadolinium iron garnet” GdIG) seria uma substituição total do elemento ítrio pelo gadolínio. A importância disso é a existência de uma região na curva de magnetização versus temperatura [25], entre a temperatura de compensação e a de Curie, em que a magnetização é aproximadamente constante ($dM/dT \sim 0$), fazendo a diferença para algumas aplicações particulares em dispositivos de microondas [26].

Várias rotas sintéticas diferentes são utilizadas para a obtenção do YIG, contudo o procedimento de síntese pode influenciar nas propriedades químicas e físicas do produto final. A produção do YIG pode ser obtida pela reação de sais de nitrato com agentes orgânicos redutores (reações de desnitração), que envolvem uma significativa evolução de gases tóxicos (NO_x). A imobilização desses gases é tecnologicamente difícil e cara. A produção de grandes quantidades de YIG pela rota dos precursores alcóxidos também é cara devido ao alto preço dos reagentes de partida. Devido a esses fatos, a rota de coprecipitação e especificamente a de estado sólido são ainda de grande interesse para síntese do YIG [27].

1.2. Composição química e estrutura da granada

O nome granada é relativo ao grupo de minerais isoestruturais de composição $3R'O \cdot R''_2O_3 \cdot 3SiO_2$. Exemplos são a grossularita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) [28], andradita ($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$) e a espessarita ($3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) [29]. A fórmula geral da granada ferrimagnética é escrita como $R_3Fe_5O_{12}$, onde R é um cátion trivalente de terra rara. Essa estrutura cristalina é de simetria cúbica, sendo pertencente ao grupo espacial $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ [12, 30]. Existem oito fórmulas moleculares por unidade de célula (160 átomos). Portanto, existem 96h sítios que são ocupados pelos oxigênios. Os átomos de oxigênio definem três diferentes sítios para os cátions:

dodecaedro (24c), octaedro (16a) e tetraedro (24d), como está ilustrado na Figura 1.1. Os átomos de terras raras (R) ocupam o sítio dodecaédrico, enquanto os cátions de Fe pertencem aos sítios octaédrico e tetraédrico [31] (Figura 1.2).

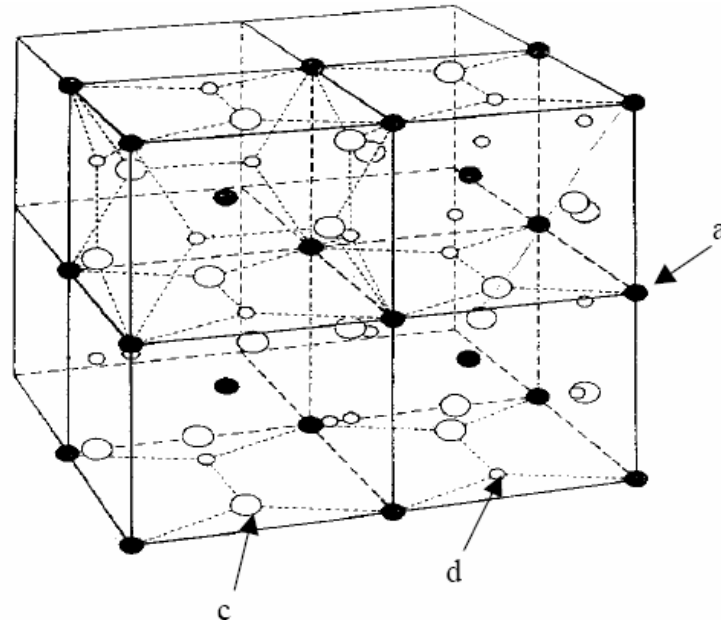


Figura 1.1- Arranjo dos cátions na estrutura da granada [31].

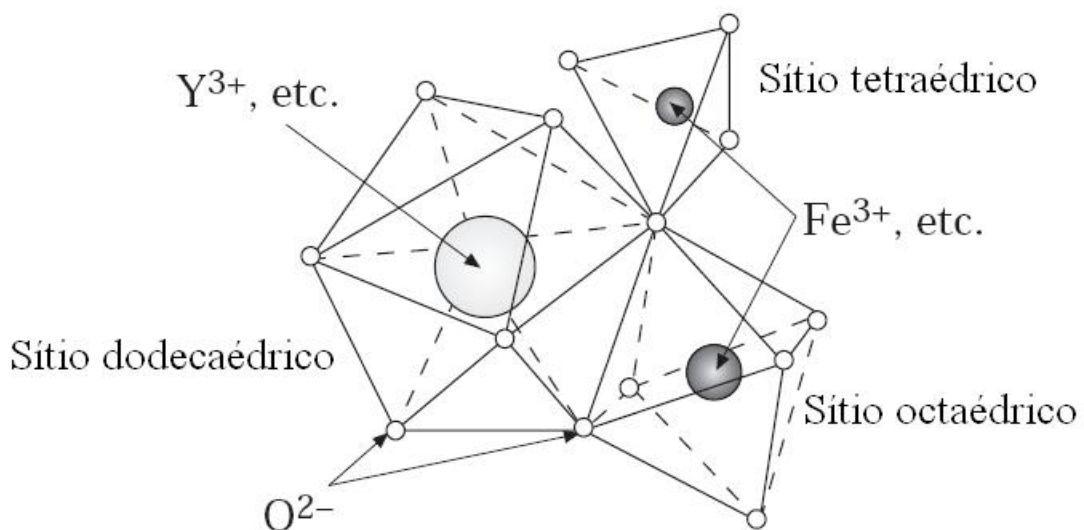


Figura 1.2- Diferentes espécies de sítios atômicos para a granada [32].

A notação geralmente utilizada para ocupação dos sítios é $\{R_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$, onde $\{ \}$ denota o sítio dodecaedro, $[]$ é relativo ao sítio octaedro e $()$ significa o sítio tetraedro. Cada célula unitária possui 24 sítios dodecaédricos (c), 16 sítios octaédricos (a) e 24 sítios tetraédricos (d) [31, 32]. Nenhum desses poliedros é regular, pois os oxigênios ocupam posições distorcidas [33].

Existe forte acoplamento entre os spins antiparalelos dos íons dos sítios a e d. Desde que ambos possuem a configuração de Fe^{3+} , contribuem com $5\mu_B$ para a rede, onde μ_B se refere ao momento magnético mais fundamental (magnéton de Bohr; $9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$). Os íons de terras raras (sítio c) têm seus spins não pareados e acoplados antiparalelamente com o Fe^{3+} do sítio d, contribuindo com $-3\mu_R$, onde μ_R é a resistência do momento do íon R medido em magnétons de Bohr. O resultado da magnetização por unidade de fórmula é, portanto, $M_f = 5 - 3\mu_R$, em que μ_R é maior que 7 para o gadolínio, térbio e disprósio, caindo até 3,5 para o túlio, 2,5 para o itérbio e zero para o lutécio e o ítrio [29]. Quando o $\mu_R > 5/3$, M_f será negativo e seu valor em 0 K (zero absoluto) é dominado pela contribuição dos íons de terra rara. Em maiores temperaturas essa contribuição diminui devido ao enfraquecimento do acoplamento entre o Fe^{3+} do sítio d e o da terra rara. A magnetização cai para zero (conhecido como ponto ou temperatura de compensação) e então aumenta novamente.

As granadas apresentam uma ampla capacidade de substituição de cátions, que fazem as propriedades magnéticas variarem numa ampla escala. Mecanismos de dissolução envolvem a criação de defeitos pontuais [34]. A dopagem do cristal de YIG com Ca^{2+} produz um semiconductor do tipo p, com uma condutividade elétrica de várias ordens de magnitude maiores ao equivalente não dopado, pela oxidação de alguns cátions de ferro para Fe^{4+} [35].

Cátions provenientes de terras raras geralmente entram no sítio dodecaedro devido à semelhança entre seus raios atômicos. Outra variedade de cátions pode ocupar esse sítio, tais como Bi^{3+} , Nd^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} , contudo a substituição deverá ser parcial [12]. Alguns cátions mostram grande preferência por sítios octaédricos devido à contribuição do campo cristalino para a energia de rede. Cr^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} e Ni^{2+} além de alguns outros podem ocupar o sítio octaédrico. Em alguns casos os íons de terras raras também podem ocupar esse sítio [36]. Os cátions Ga^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{3+} e Ge^{4+} podem ocupar o sítio tetraédrico. É necessário esclarecer que muitos cátions podem ocupar ambos o sítio octaédrico como o tetraédrico [12].

As granadas também formam uma ampla variedade de soluções sólidas. A adição e a substituição de cátions alternativos podem ter vários efeitos: deslocamento do ponto de Curie e outras transições de fase, movimento de paredes de domínios, introdução de segundas fases ou heterogeneidade composicional e controle do tamanho de grãos [29].

2- JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

A pesquisa na área de novos materiais resulta em sua aplicação nos mercados atuais e futuros. No decurso de determinado período de tempo, podem surgir vários fatores que levam um material ser substituído por outro [37]. O preço é certamente um desses fatores. Outro fator seria o desenvolvimento de um novo material com propriedades mais adequadas para as aplicações pretendidas.

Nesse sentido, a pesquisa sobre compósitos é empregada para a busca de novos materiais. Em geral os compósitos combinam materiais com propriedades específicas para uma aplicação particular. Para o caso dos materiais cerâmicos, o compósito é concebido a partir de duas ou mais fases que permanecem separadas e distintas em um nível macroscópico, enquanto formam um único componente. As diferentes fases trabalham juntas para originar um material (compósito) com novas características. As propriedades da cerâmica resultante dependeram da escolha dos componentes, das quantidades relativas, forma, distribuição e preparação de dois ou mais constituintes [38].

Essas observações motivaram a obtenção do compósito ferrimagnético, constituído pelas fases YIG e GdIG, pela rota sintética no estado sólido. A microestrutura dos mesmos, assim como suas propriedades estruturais, foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman e Infravermelho (IV), Espectroscopia Mössbauer, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Microdureza de Vickers (H_V).

Para o desenvolvimento de novos componentes em dispositivos magneto-eletrônicos, também é necessário estudar as propriedades elétricas e magnéticas de compostos ferrimagnéticos. Adicionalmente, devem-se conhecer como essas propriedades variam em função da microestrutura do material. Portanto, medidas elétricas e magnéticas dos compósitos foram realizadas em radio frequência, além de experimentos em dc com variação de temperatura.

O campo da comunicação sem fio tem experimentado um crescimento revolucionário nas últimas décadas devido à invenção dos aparelhos telefônicos móveis. Um dos principais componentes dessas redes é a antena. Nas últimas décadas, duas novas classes de antenas têm sido investigadas; antena de microlinha e antena ressoadora dielétrica [39]. Ambas são disponíveis para o desenvolvimento de modernos dispositivos de comunicação. Portanto, além dos objetivos descritos acima será proposta uma aplicação dos compósitos como antenas ressoadoras dielétricas e de microlinha (filmes espessos), na faixa de operação das microondas, com suas respectivas figuras de mérito oriundas de simulações computacionais.

3- TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Permissividade e perda dielétrica

Uma propriedade fundamental de todos os dielétricos é a polarização de suas partículas elementares, quando sujeitas à ação de um campo elétrico. Define-se por polarização um deslocamento reversível dos centros das cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado [9].

Baseado na grandeza da permissividade dielétrica é possível prever o comportamento de um material quanto a sua polarização. O mesmo é válido quanto ao fator de perdas dielétricas (medida da energia dissipada pelo dielétrico), caso em que a polarização existente em um isolante traz consigo uma elevação de temperatura do mesmo, devido à transformação de orientação dos dipolos em calor.

Os capacitores cerâmicos tais como vidros, porcelanas, óxidos e nitretos são pertencentes à classe dos materiais conhecidos como dielétricos lineares [40]. Nestes, o deslocamento elétrico (χ) aumenta proporcionalmente com o vetor do campo elétrico (E) [33, 40]. A constante de proporcionalidade é definida como permissividade dielétrica relativa (ϵ_r'). Essa relação pode ser dada como:

$$\chi = \epsilon_0 \mathbf{E}_d = \epsilon_0 \epsilon_r' \mathbf{E} \quad (3.1)$$

onde E_d é o campo aplicado e ϵ_0 a permissividade (constante dielétrica) do vácuo = $8,85 \times 10^{-12}$ F/m. O deslocamento elétrico descreve até que ponto o campo elétrico pode ser alterado pela presença do dielétrico. A constante dielétrica, por definição, é a medida da capacidade do material para armazenar carga em relação ao vácuo, logo é uma propriedade intrínseca de cada material.

A partir da equação 3.1 e da célula capacitiva ilustrada na Figura 3.1, expressões da constante dielétrica relativa ϵ_r' , carga total Q (Coulomb) e capacitância C (Farad) podem ser desenvolvidos como se segue:

$$\epsilon_r' = \frac{\chi}{\epsilon_0 \mathbf{E}} = \frac{Q/A}{\epsilon_0 V/d} \quad (3.2)$$

Portanto,

$$Q = \epsilon_0 \epsilon_r' \frac{A}{d} V = CV \quad (3.3)$$

onde

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r' \frac{A}{d} \quad (3.4)$$

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.5)$$

e

$$\epsilon_r' = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.6)$$

Nas equações acima, A representa a área do dielétrico, d sua espessura, C₀ e C são a capacitância no vácuo e no dielétrico, respectivamente. V é a voltagem impressa através do dielétrico e ε a permissividade do material (F/m). Portanto ε_r' representa a razão da permissividade ou carga armazenada no capacitor relativo ao vácuo.

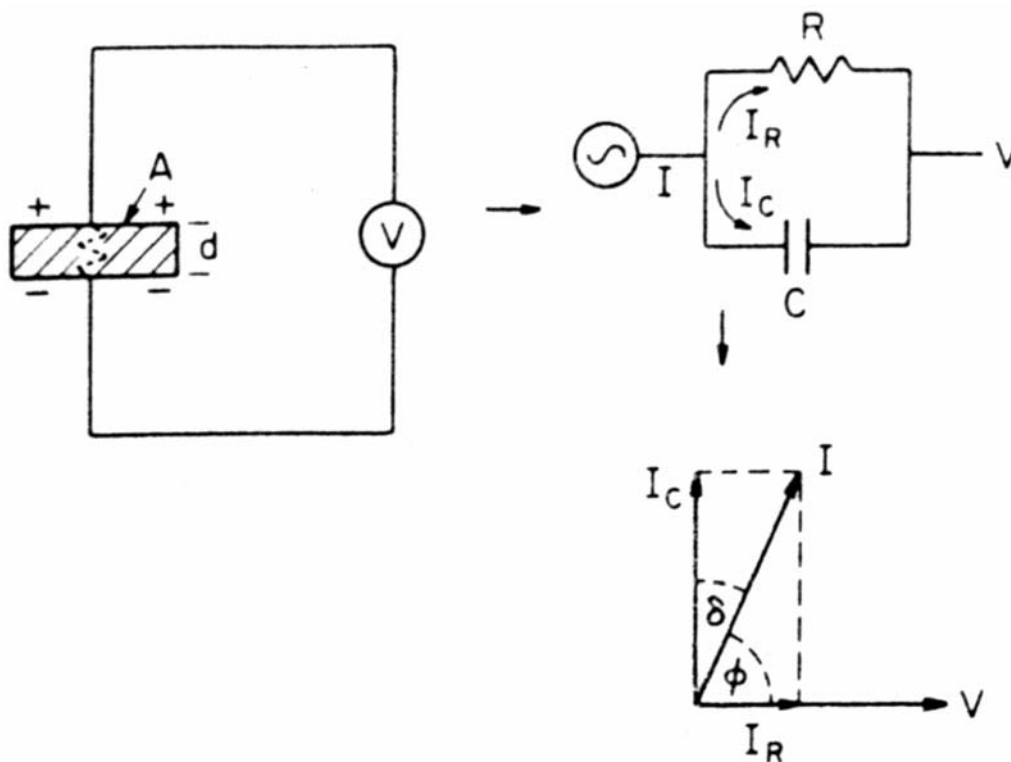


Figura 3.1- Diagrama do circuito equivalente: célula capacitiva, corrente capacitiva (I_C) e de perda (I_R), tangente de perda para um dielétrico típico.

Para o caso de V ser senoidal, a equação 3.3 pode ser escrita como

$$Q = CV_0 e^{i\omega t} \quad (3.7)$$

Portanto,

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega CV = i\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r' V \quad (3.8)$$

onde $\omega = 2\pi\phi$ (ϕ = frequência) e I representa o fluxo de corrente na descarga do capacitor em um tempo t . Contudo, para um dielétrico real a corrente I possui componentes de vetor I_C e I_R , como está ilustrado na Figura 3.1 para as condições de uma perda dielétrica, representada pelo circuito análogo a uma resistência em paralelo com um capacitor. O vetor I_C representa uma corrente capacitiva proporcional ao armazenamento de carga no capacitor. A mesma é dependente da frequência e seu início é na voltagem de 90° . A corrente I_R é uma corrente de condução, em campo alternado, em fase com a voltagem V , que representa a perda de energia ou energia dissipada no dielétrico. Essa condição pode ser representada pela constante dielétrica ou permissividade complexa, em ordem para dar com a corrente de perda, como segue:

$$I = i\omega C_0 \varepsilon_0 (\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'') V \quad (3.8a)$$

$$= i\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r' V + \omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r'' V \quad (3.8b)$$

$$= I_C + I_R \quad (3.8c)$$

Pela magnitude dessas correntes o fator de dissipação ($\text{tg}\delta_E$) pode ser definido como:

$$D = \text{tg}\delta_E = \left| \frac{I_R}{I_C} \right| = \frac{\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r'' V}{\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r' V} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (3.9)$$

Esse ângulo δ é definido como segue [9]: entre as duas superfícies externas de um isolante, a corrente que flui através do dielétrico está defasada em relação à tensão aplicada de modo capacitivo. Estabelece-se assim, um ângulo ϕ , cujo $\cos \phi$ representa o fator de potência desse circuito de corrente. Esse ângulo ϕ será de 90° , quando o efeito capacitivo for puro, sem perdas. Essas perdas, porém, existem e vêm caracterizadas pelo ângulo δ . Logo, $90 - \phi = \delta$. Assim, quanto maior a perda, menor será o efeito capacitivo.

O produto da frequência angular (ω) pelo fator de perda relativo (ε_r'') é igual à condutividade elétrica ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) em campo elétrico alternado:

$$\sigma = \omega \varepsilon_r'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' D \quad (3.10)$$

Essa condutividade elétrica [41] é somada a todos os efeitos dissipativos e pode ser representada, na realidade, como uma condutividade ôhmica causada pela migração de portadores de carga. Os mesmos são referentes à energia de perda, que está associada à dependência da frequência (dispersão) de ε_r' , como no caso do atrito que acompanha a orientação dos dipolos.

3.2. Propriedades magnéticas

Existem análogos magnéticos para cada um dos parâmetros do campo elétrico comentado na seção 3.1. Os campos B (indução magnética ou densidade do fluxo magnético) e H (força do campo magnético) são, respectivamente, análogos ao χ e ao E, enquanto que a permeabilidade μ está para o ε . A magnetização (M) e a polarização (P) também são grandezas vetoriais correlatas [42].

A magnetização do sólido é definida como

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (3.11)$$

e μ_0 representa a permeabilidade do vácuo, uma constante que possui valor de $1,257 \cdot 10^{-6}$ H/m. A razão entre o μ de um material e a do vácuo é

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (3.12)$$

onde μ_r é conhecido como permeabilidade relativa. A mesma é a medida do grau segundo o qual o material pode ser magnetizado, ou a facilidade com a qual um campo B pode ser induzido na presença de um H externo.

A magnitude de M é proporcional ao campo aplicado segundo a equação

$$\mathbf{M} = X_m \mathbf{H} \quad (3.13)$$

e X_m é chamado susceptibilidade magnética, onde $X_m = \mu_r' - 1$.

A energia pode ser dissipada dentro do material por vários mecanismos [1] e, analogamente ao caso dielétrico, todo comportamento pode ser descrito com a ajuda da permeabilidade relativa complexa $\mu_r^* = \mu_r' - j\mu_r''$, em que o μ_r' e o μ_r'' são a parte real e imaginária do μ_r^* , respectivamente [29]. A Figura 3.2 exibe o diagrama vetorial do μ_r^* , onde o fator de perda magnética ($\text{tg}\delta_M$) do material pode ser expresso a partir do mesmo

$$\text{tg}\delta_M = \mu_r'' / \mu_r' \quad (3.14)$$

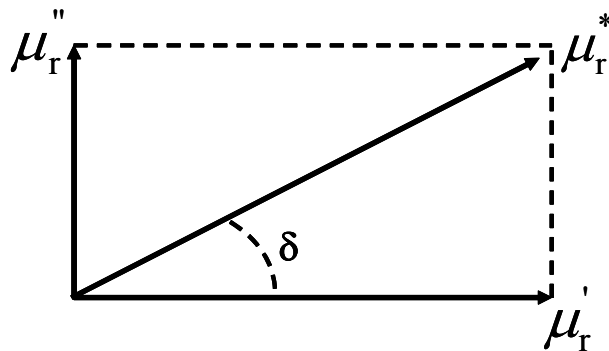


Figura 3.2- Diagrama vetorial da permeabilidade relativa complexa.

As propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são conseqüências dos momentos magnéticos associados aos elétrons individuais [1]. Em cada átomo individual os momentos orbitais de alguns pares eletrônicos se cancelam mutuamente; isso também é válido para os momentos de spin. O momento magnético líquido ou global de um átomo é simplesmente a soma dos momentos magnéticos de cada um de seus elétrons constituintes, incluindo as contribuições tanto orbitais como de spin e levando-se em consideração os cancelamentos de momento. Portanto, é possível classificar as fases magnéticas de acordo com a origem microscópica de sua magnetização e de suas interações internas [43]. A seguir estão sumarizados os principais tipos de fases magnéticas;

- Diamagnetismo: é caracterizado por susceptibilidade magnética negativa da ordem de -10^{-5} e a permeabilidade relativa ligeiramente menor que 1. É uma forma muito fraca de magnetismo, não é permanente e persiste somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. Todo material é diamagnético, entretanto só é observado quando não existem outros tipos de comportamento magnéticos superpostos [44].
- Paramagnetismo: esse fenômeno resulta do alinhamento preferencial, através de rotação, com o campo externo, dando origem a uma permeabilidade relativa superior a 1. Possuem susceptibilidade magnética positiva entre 10^{-5} e 10^{-2} [1]. Tanto os materiais diamagnéticos como os paramagnéticos são considerados não magnéticos, pois exibem magnetização somente quando se encontram na presença de um campo externo.
- Ferromagnetismo: possuem momento magnético permanente na ausência de um campo externo abaixo da temperatura de Curie [29], onde se tornam paramagnéticos. Alguns elementos do grupo de transição, como o Fe, Ni e Co puros ou ligas com outros elementos apresentam essa característica. A susceptibilidade magnética pode alcançar 10^6 e a permeabilidade relativa pode ser bastante elevada.
- Antiferromagnetismo: é originado pela interação entre os spins, como no caso do ferromagnetismo. Contudo, a tendência é de alinhar os momentos magnéticos de spin em direções opostas (antiparalelas), assim os momentos vizinhos se cancelam mutuamente. A susceptibilidade magnética é baixa ($\sim 10^{-3}$) exceto quando a temperatura está próxima do ponto de Néel, onde o acoplamento antiferromagnético se desfaz e o material se transforma paramagnético [29].
- Ferrimagnetismo: exibem magnetização permanente em que o momento ferrimagnético líquido tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de spin. A

magnetização de saturação para os materiais ferrimagnéticos não é tão elevada quanto para os materiais ferromagnéticos.

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea, ou seja, eles apresentam magnetização não nula, mesmo na ausência de campo externo aplicado. Os mesmos podem ser classificados em dois grupos; duros e moles (ou doces) [42]. Essa classificação está associada à resposta magnética do material a um campo aplicado, ou seja, a aplicação de cada material é determinada pelo ciclo de histerese, que representa o campo M resultante em função do H aplicado, como está ilustrado na Figura 3.3. A curva começa na origem e à medida que o valor de H aumenta (linha tracejada), o campo M aumenta até alcançar um valor máximo que é chamado de magnetização de saturação (M_S). Esse valor é proporcional à densidade de fluxo de saturação (B_S), uma vez que $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$, onde μ é a permeabilidade que varia em função do valor de H .

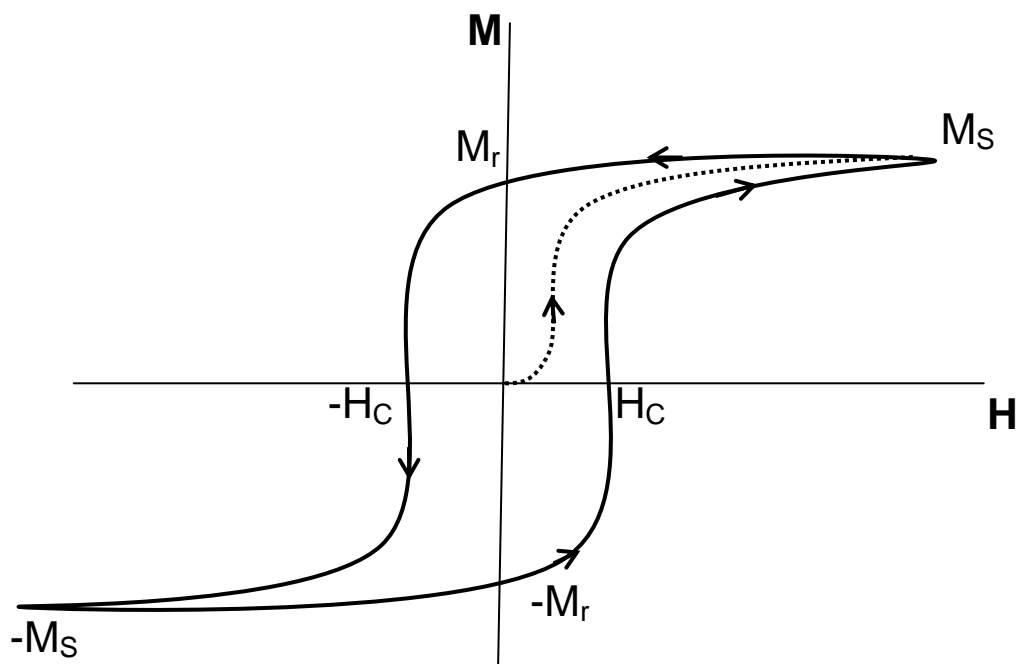


Figura 3.3- Curva de magnetização inicial (linha tracejada) e o ciclo de histerese para um material magnético.

Após alcançar o M_S , o H é reduzido até o valor nulo inicial, observando-se que os valores de magnetização obtidos não coincidem com os valores iniciais da curva ($M=0$), ou seja, existirá um magnetismo residual (M_r). Um efeito de histerese é produzido, onde o campo M se defasa em relação ao H aplicado, ou diminui a uma taxa mais baixa. Esse fenômeno é explicado através dos movimentos das paredes dos domínios do material [45, 46]. Para reduzir o campo M no interior da

amostra até zero, um campo H de magnitude $-H_C$ (campo coercivo) deve ser aplicado em uma direção oposta a do campo original. Com a continuação do campo aplicado na direção inversa, como está mostrado na Figura 3.3, a saturação é atingida no sentido oposto correspondendo a $-M_S$. Uma segunda inversão até o ponto de saturação inicial completa o ciclo simétrico de histerese, produzindo tanto uma remanência negativa ($-M_r$) como uma coercibilidade positiva ($+H_C$). A área interna da curva reflete diretamente a dificuldade que uma dada força H encontrará em orientar os domínios de um material magnético. Portanto, este valor se refere à perda de energia, que é manifestada sobre a forma de calor gerada no interior da amostra magnética.

Para as aplicações comerciais de um material magnético mole é desejável que o mesmo possua alta magnetização de saturação, baixo campo coercivo, alta permeabilidade inicial e baixas perdas energéticas por histerese [45]. Entretanto, os materiais magnéticos duros devem possuir alta resistência à desmagnetização (valores elevados de M_S , M_r e H_C), pois uma de suas aplicações é como ímã permanente.

3.3- Antena ressoadora dielétrica (DRA)

Em essência uma antena é um componente que converte a propagação de ondas em uma linha de transmissão para o espaço livre (transmissão), ou vice-versa (recepção) [7, 47]. Em outras palavras, a antena é uma estrutura de transição entre o espaço livre e um dispositivo de guia de ondas. Este último é feito de uma linha coaxial ou um tubo oco que é utilizado para transportar a energia eletromagnética da fonte de transmissão até a antena, ou da antena para um receptor. Pelo fato da diversidade em suas características e da operação de uma antena ser dependente da geometria, uma ampla variedade de tipos e geometrias pode ser desenvolvida [7, 47]:

- 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 utilizadas 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 possuem ganhos baixos.

- 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.

A antena ressoadora dielétrica (DRA) é fabricada a partir de um material com baixa perda e elevada permissividade dielétrica (ϵ_r') em microondas. Geralmente esse material é de composição cerâmica, sendo rotulado de ressoador dielétrico (DR). Por conta de suas aplicações tradicionais em circuitos de microondas (cavidades ressoadoras, filtros e osciladores) [48], o DR foi primeiramente tratado como um dispositivo para estocar energia ao invés de um radiador. O estudo dos DRs como elementos de antenas começou na década de 1980 com Long, McAllister e Shen [49- 51], onde as principais formas geométricas (cilíndrica, retangular, hemisférica etc.) das amostras são utilizadas até os dias atuais, como está ilustrado na Figura 3.4. 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) [52].

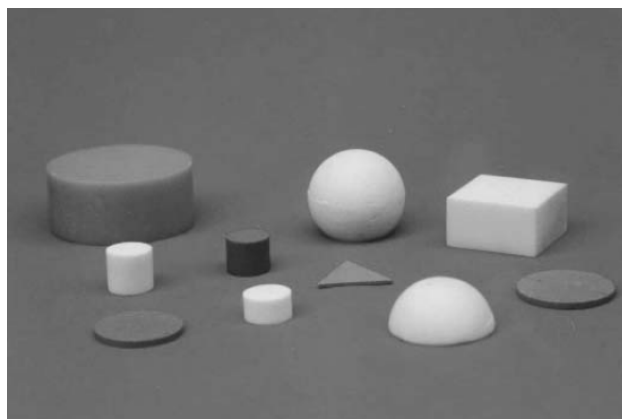


Figura 3.4- Diferentes geometrias para os DRs, com as formas cilíndrica, retangular, hemisférica, esférica e as de baixo perfil: discos circulares e triangulares [52].

O design de um DRA em uma geometria qualquer deve satisfazer várias especificações, incluindo a frequência de operação (f_0), a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo

radiado e também a largura de banda (BW). Como o DR é geralmente menor em tamanho, peso e custo do que uma cavidade metálica equivalente, pode-se facilmente incorporá-lo em circuitos integrados de microondas e aplicá-los em linhas de transmissão planares [7]. As perdas em função do condutor são ausentes nestes materiais. Contudo, as perdas dielétricas geralmente aumentam com o aumento da ϵ_r' . Algumas das características das antenas ressoadoras dielétricas (DRA) estão listadas a seguir [52, 53].

- O tamanho do DRA é proporcional a $\lambda_0/\sqrt{\epsilon_r'}$, onde λ_0 é o comprimento de onda do espaço livre no f_0 .
- O fator de qualidade não carregado (Q_u) e o f_0 também são afetados pelo ϵ_r' .
- Uma ampla faixa de ϵ_r' pode ser utilizada (de 8 até acima de 100), permitindo um bom planejamento para o controle do tamanho físico do DRA e de seu BW.
- Os DRAs 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 DRA.
- Vários modos podem ser excitados com o DRA, dos quais podem possuir perfis similares a pequenos dipolos elétricos e magnéticos. Permitindo diferentes perfis de radiação.

Quando comparada à antena de microlinha, o DRA possui maiores valores de BW (~10% para $\epsilon_r' \sim 10$) [52]. Isso ocorre devido à antena de microlinha radiar somente através de duas fendas estreitas, enquanto que no DRA ocorre radiação ao longo da superfície inteira, exceto na parte aterrada.

3.4- Caracterização elétrica em microondas

A configuração adotada para medir as propriedades dielétricas dos DRs está apresentada na Figura 3.5, onde o DR é colocado entre duas placas condutoras paralelas e excitado por meio de uma sonda elétrica com acoplamento ótimo. Uma 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 [54]. 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 (HEM) [54]. 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 ($m = \phi$), radial ($n = r$) e axial ($p = z$). O valor de δ no subscrito pode variar de zero até um (para valores elevados de ϵ_r'). Geralmente, os modos utilizados para aplicações em que o ressoador é o elemento radiante são os $TM_{01\delta}$, $TE_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$ [53]. O modo de operação depende da geometria do ressoador e do perfil da radiação solicitado [55].



Figura3.5- Configuração de um DR entre as placas condutoras paralelas e as sondas.

A frequência de ressonância é medida para um ressoador de raio e altura conhecidos, pelo método de transmissão [54], de um dado modo, preferencialmente o TE_{011} . O gráfico da Figura 3.6 ilustra o perfil dos modos obtidos de um analisador de rede para um ressoador padrão (Al_2O_3 - Damaskos, Inc.), 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 [56].

Com o valor da medida da frequência de ressonância (f_r) determina-se o ϵ_r' , a perda dielétrica ($tg\delta_E$) e o fator de qualidade (Q). Esse procedimento foi primeiramente introduzido por Hakki e Coleman [57]. Para determinar a ϵ_r' é essencial encontrar as soluções da equação de campos eletromagnéticos, obtida a partir das equações de Maxwell. Estas foram detalhadas por Kobayashi e Katoh [58]. Contudo, utiliza-se o software Courtney para realizar estes cálculos, onde estão inseridas as equações derivadas por Hakki e Coleman [57], que também são capazes de determinar a $tg\delta_E$ no mesmo arranjo de placas paralelas. Courtney mediu o ϵ_r' para vários materiais e encontrou resultados bastante consistentes. Ele pode estimar uma precisão de ± 1 MHz para a medida de frequência e um erro menor que 0,3% para o cálculo do ϵ_r' [54].

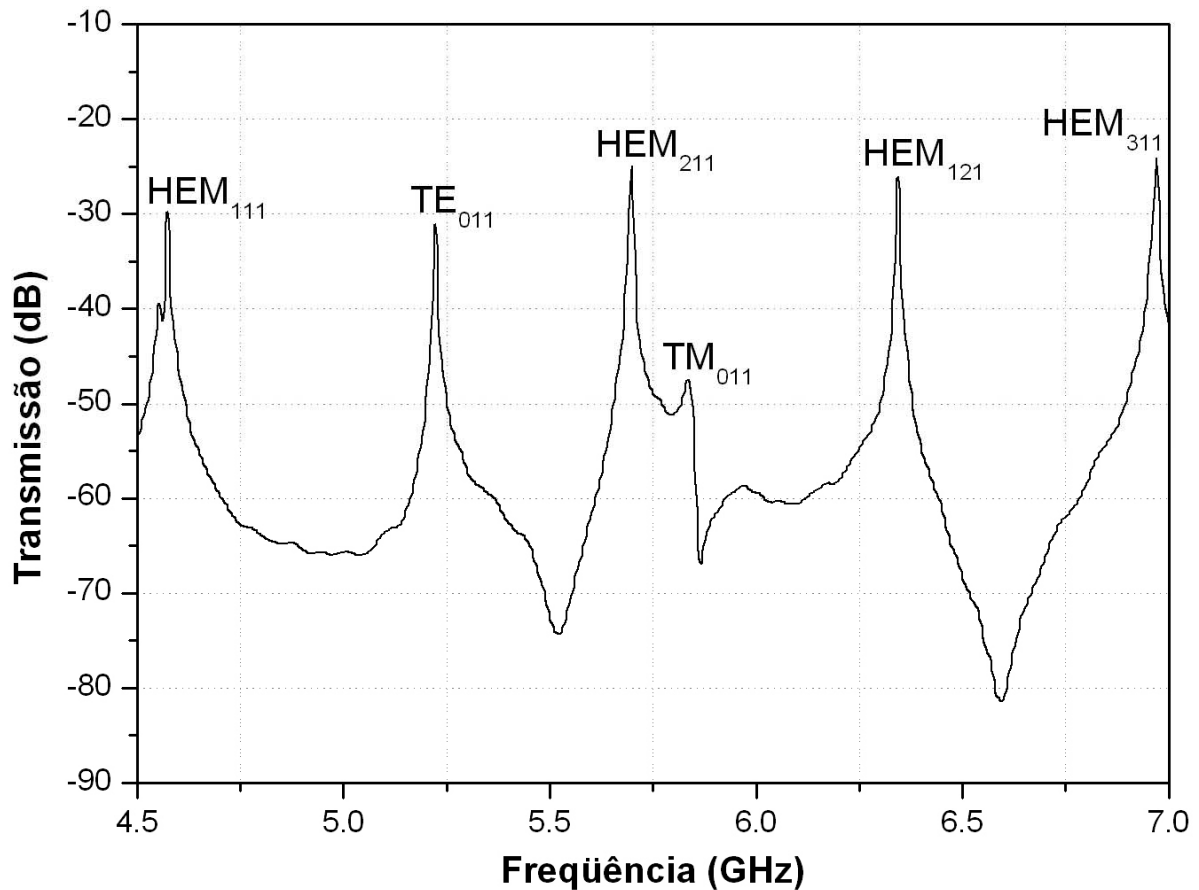


Figura 3.6- Medida experimental de um ressonador padrão (Al_2O_3 - Damaskos, Inc.) com os modos de ressonância transmitidos.

As propriedades elétricas, mecânicas e físicas das cerâmicas usadas comercialmente dependem acentuadamente da temperatura [9]. 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 ϵ_r' e $\text{tg}\delta_E$ também se alteram. Essa variação é representada pelo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) que é determinado pela equação

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} \frac{\Delta f}{\Delta t} [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \quad (3.15)$$

onde Δf é a diferença entre as frequências final e inicial, Δt é a variação de temperatura e f_i é a frequência de ressonância no início do processo [56]. A abreviação “ppm” (partes por milhão) é empregada para denotar o termo 10^{-6} . O τ_f é dependente do coeficiente de dilatação térmica do material dielétrico [29].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

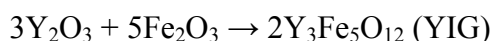
4.1. Síntese do pó nanocristalino de YIG

20,3 mmol de Y_2O_3 (99,99%, Aldrich) e 33,9 mmol de Fe_2O_3 (99,0%, Aldrich) foram transferidos para um reator de aço inoxidável cujo volume era de 221,69 cm^3 . Foram acrescentadas esferas também de aço inoxidável (\varnothing 10 mm) à massa do pó dessa mistura na razão de aproximadamente 1/9 (massa dos reagentes / massa das esferas). Essa proporção foi alcançada a partir de alguns testes com pós de reagentes cuja síntese foi menos demorada. No mesmo procedeu-se à moagem de alta energia no moinho planetário “Fritsch Pulverisette 6” por 1, 40 e 80 horas (Tabela 4.1), com o intuito de garantir uma maior homogeneização dos reagentes de partida e ativação do pó (aumento da área superficial do material a partir da diminuição do tamanho da partícula, tornando o pó mais reativo). A moagem foi realizada no ambiente atmosférico presente (ar), com 370 rpm de velocidade de rotação. O pó proveniente foi colocado em um cadinho de alumina e levado ao forno para sofrer calcinação por 5 horas nas temperaturas especificadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Nomenclatura das amostras; YIGXHY, com X significando o tempo em horas que o material esteve sob moagem (1, 40 e 80 h) e Y é a temperatura de calcinação para as mesmas (a= 1150, b= 1250 e c= 1350 $^{\circ}C$)

Moagem (horas)	Temperatura de calcinação/tempo de tratamento ($^{\circ}C/5$ horas)		
	1150	1250	1350
1	YIG1Ha	YIG1Hb	YIG1Hc
40	YIG40Ha	YIG40Hb	YIG40Hc
80	YIG80Ha	YIG80Hb	YIG80Hc

A reação química deste processo está discriminada abaixo:

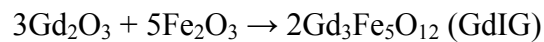


4.2. Síntese do pó nanocristalino de GdIG

7,95 mmol de Gd_2O_3 (99,9%, Fluka) e 13,25 mmol de Fe_2O_3 (99,0%, Aldrich) foram também transferidos para um reator de aço inoxidável e nas mesmas condições operacionais descritas na seção anterior. A moagem ocorreu por um período de 1 hora. O pó proveniente foi

colocado em um cadinho de alumina e levado ao forno para sofrer calcinação por 5 horas na temperatura de 1250⁰C.

A reação química deste processo está discriminada abaixo:



4.3. Fabricação das cerâmicas do compósito GdIG_XYIG_{1-X}

Foram preparadas 5 pastilhas de geometrias circulares com diferentes composições de GdIG e YIG, as quais ganharam a nomenclatura de GdIG_XYIG_{1-X}, onde o X possuiu valores iguais a 1, 0,75, 0,5, 0,25 e 0. Os mesmos se referem a concentração percentual em massa da granada GdIG no compósito. Adicionou-se 5% de ligante (glicerina bidestilada, 99,5% de glicerol – O. Moreira & Cia LTDA) para promover plasticidade ao pó cerâmico, facilitando a sua compactação no molde e posterior retirada. Para aumentar a densidade da peça e diminuir a temperatura de sinterização foi adicionado 5% de fundente, cuja composição consistia de 0,5Bi₂O₃ (99,9%, Aldrich) - 0,5B₂O₃ (99,0%, Aldrich) homogeneizado por 10 horas de moagem mecânica de alta energia. A mistura desses materiais sofreu 111 MPa de pressão em um molde de prensagem uniaxial. Após a obtenção dos corpos a verde, os mesmos foram sinterizados a 1250⁰C/12h.

4.4. Fabricação dos filmes espessos do compósito GdIG_XYIG_{1-X}

Preparação da pasta

A pasta foi preparada a partir de uma suspensão de material orgânico (epóxi, Vantico/ Brascola LTDA) com os pós dos compósitos, na proporção de 30% da massa total do pó. A função do material orgânico foi de conceber forma pastosa ao pó, facilitando a aplicação do mesmo sobre a superfície do substrato.

Foi necessário adicionar, a massa da pasta, um material que servisse como fundente, ou seja, um componente que, no processo de sinterização do filme, atinja seu ponto de fusão, diminuindo a temperatura de sinterização dos constituintes cerâmicos envolvidos, para depois se fixar sobre a superfície do eletrodo. Foram utilizados 5% em massa de uma mistura de 0,5Bi₂O₃ (99,9%, Aldrich) - 0,5B₂O₃ (99,0%, Aldrich) homogeneizado por 10 horas de moagem mecânica de alta energia. O fundente foi de extrema importância e sua escolha se fez utilizando algumas composições de diferentes tipos de óxidos, com o uso de uma fita adesiva para os testes de aderência do filme obtido.

Eletrodos e substratos

Como o tratamento térmico do filme pode alcançar altos patamares de temperatura, foi necessária a utilização de um substrato que possuísse boa resistência mecânica, inércia a reações químicas, boa condutividade térmica e que suportasse altas temperaturas com deformações plásticas mínimas. O substrato de alumina (Al_2O_3) [59], produto comercial proveniente da Engecer, foi utilizado em todos os filmes deste trabalho. Para os eletrodos foi utilizada uma tinta condutora de prata (Joint Metal-PC200). A mesma foi depositada pela técnica “screen printing” com geometria previamente definida, como demonstrado na Figura 4.1.

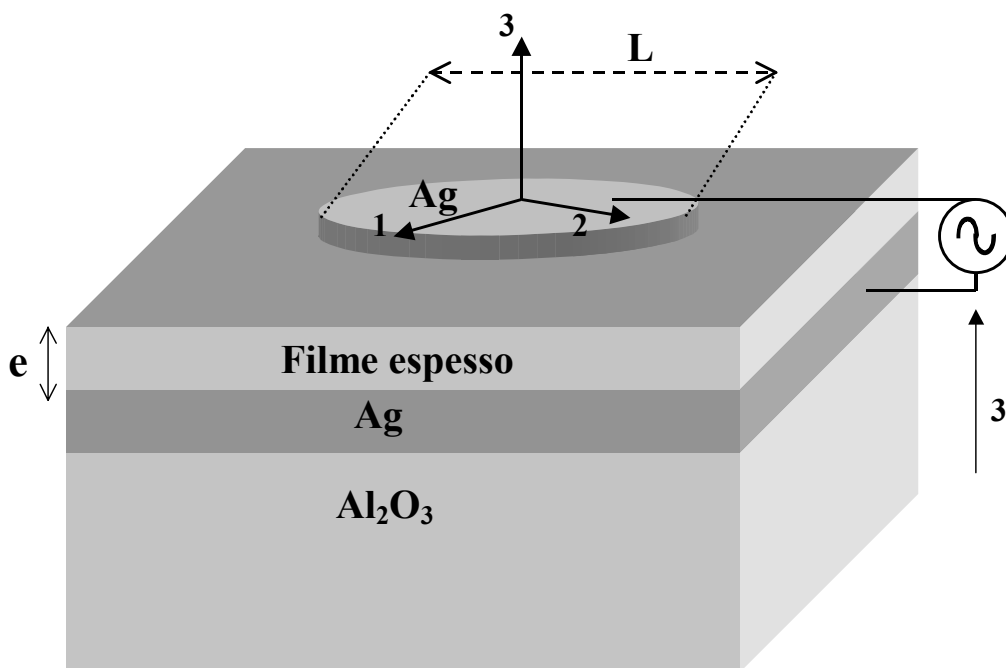


Figura 4.1- Geometria do filme, dos eletrodos e as coordenadas retangulares indicadas para obtenção das medias dielétricas.

Fabricação dos filmes de $\text{GdIG}_x\text{YIG}_{1-x}$

O eletrodo (Ag^0) foi depositado na superfície do substrato de Al_2O_3 e sinterizado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h. Sobre o eletrodo sinterizado foi aplicada uma camada da pasta pelo método “screen printing”. Após sinterizar a camada dielétrica, o segundo eletrodo de prata foi depositado sobre a superfície do filme. Considerando as observações de Stojanovic e colaboradores [60], onde o aumento do número de camadas dielétricas pode proporcionar melhor desempenho para as

características elétricas dos filmes espessos. Os filmes utilizados nessas medidas foram compostos por duas camadas.

A sinterização dos filmes dielétricos se deu por diferentes patamares de temperatura: 100°C por 1 hora + 400°C por 1 hora + 900°C por 1 hora (para ambas as camadas). A taxa de aquecimento foi de 3°C por minuto.

4.5. Difração de raios-X

Os difratogramas das amostras utilizadas como teste (Tabela 4.1) para obtenção da fase da granada de YIG foram obtidos à temperatura ambiente (300 K), usando o pó das amostras em um suporte de silício. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku (DMAXB), operando em 40 kV/25 mA com um tubo de Cu-K α e usando um monocromador de grafite. As medidas foram realizadas no modo contínuo com uma taxa de 1°/min no intervalo de 20° a 60°, em 2 θ , na geometria de Bragg-Brentano. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld [61] utilizando o programa DBWS9807a [62], no intuito de calcular a concentração das fases e o tamanho das partículas. A análise do tamanho do cristalito (L_C) das amostras testes foi realizada usando a equação de Scherrer [63]:

$$L_C = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

onde K é o coeficiente de forma, cujo valor varia de 0,9 e 1,0, λ é o comprimento de onda, β é a largura total a meia altura (FWHM-“full width at the half maximum”) de cada fase, θ é o ângulo de difração. No caso específico desse trabalho foram escolhidos os três picos de maior intensidade para realização desses cálculos. O LaB₆ (SEM 660- National Institute of Standard Technology) foi utilizado como amostra padrão para determinar a largura instrumental e depois calcular o tamanho do cristalito via equação 4.1. O parâmetro β foi corrigido usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{w_{\text{exp}}^2 - w_{\text{inst}}^2} \quad (4.2)$$

onde w_{exp} , w_{inst} são as larguras experimentais e instrumentais, respectivamente, obtidas a partir do da amostra padrão de LaB₆ usando a seguinte expressão:

$$w_{\text{inst}} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (4.3)$$

onde U , V e W foram extraídos dos parâmetros de refinamento Rietveld da amostra padrão LaB₆. O tamanho do cristalito para as cerâmicas sintetizadas foi obtido assumindo coeficiente $K=1$. Esse valor representa uma aproximação, tomando os pontos da rede recíproca para reflexões simétricas.

O erro residual (fator de confiança) do refinamento Rietveld foi determinado por:

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_i^{Obs} - Y_i^{Calc})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{Obs})^2}} \times 100 \quad (4.4)$$

onde Y_i^{Obs} e Y_i^{Calc} são as intensidades observada e calculada para cada ponto, respectivamente, e $w_i = 1/Y_i^{Obs}$ é o peso para cada ponto.

Os difratogramas provenientes dos compósitos ferrimagnéticos (GdIG_XYIG_{1-X}), diferentemente das amostras utilizadas como teste para a síntese do YIG, foram realizados no em um difratômetro Philips PW 3710 operando em 40 kV/30 mA, com um tubo de Cu-K α e monocromador de grafite. Os perfis de difração foram obtidos na geometria de Bragg-Brentano, utilizando um tempo de contagem de 6s por passo no intervalo de 27° a 63°, em 2 θ , com um passo de 0,02°. O refinamento Rietveld foi realizado utilizando o programa GSAS [64] para obter as concentrações das fases e o FWHM dos picos de difração. O refinamento foi ajustado usado a função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (TCH-pV) [65]. Os parâmetros refinados foram o fator de escala, fração das fases, “2 θ -zero point”, a linha de base, parâmetros de rede, parâmetros U e X, fator de assimetria, coordenadas atômicas e parâmetros térmicos isotrópicos (temperatura).

O banco de dados (Joint Committe on Powder Diffraction Standards-JCPDS) do DRX foi utilizado como fonte para obtenção dos padrões de linhas de difração de raios-x, que foram usados para comparar os difratogramas obtidos experimentalmente e identificar as fases existentes.

Análise isotrópica do tamanho de cristalito e da microdeformação

A largura dos picos difratados pode ser atribuída ao tamanho de cristalito, microdeformação e largura instrumental. A análise e desconvolução dos picos de difração podem dar informações a respeito da microestrutura e morfologia da amostra.

As funções que descrevem o FWHM da Gaussiana [66] e Lorensiana são:

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta \quad (4.5)$$

e

$$H_L = X / \cos \theta + Y \tan \theta \quad (4.6)$$

onde U , V , W , P , X e Y são os parâmetros de refinamento; G e L denotam os perfis da Gaussiana e da Lorensiana, respectivamente. Os termos que variam em função do $\tan \theta$ são relativos a microdeformação e os que se alteram com o $\cos \theta$ descrevem o tamanho de cristalito. Os

componentes de Gauss ($H_{S,G}$ e $H_{D,G}$) e Lorentz ($H_{S,L}$ e $H_{D,L}$) para o tamanho de cristalito e a microdeformação são dadas pelas equações a seguir [66]:

$$H_{S,G}^2 = (U - U_{instr}) \tan^2 \theta \quad (4.7)$$

$$H_{D,G}^2 = Z / \cos^2 \theta \quad (4.8)$$

$$H_{S,L} = (Y - Y_{instr}) \tan \theta \quad (4.9)$$

$$H_{D,L} = (X - X_{instr}) / \cos \theta \quad (4.10)$$

onde os parâmetros U_{instr} , X_{instr} and Y_{instr} foram obtidos do refinamento de uma amostra padrão (LaB₆ - SRM 660 - National Institute of Standard Technology). O Z é designado zero e os parâmetros V , W e Y foram fixados para os valores obtidos do padrão, como foi realizado por Paiva-Santos e colaboradores [67], assumindo que a microdeformação contribui somente para o parâmetro U ($H_{S,L} = 0$) e o tamanho de cristalito com o parâmetro X ($H_{D,G} = 0$).

Antes de se calcular o tamanho de cristalito e a microdeformação o FWHM deve ser convertido em largura integral e, os fatores de conversão [68] são dados por

$$\beta_L / H_L = \pi / 2 \quad (4.11)$$

e

$$\beta_G / H_G = (1/2)(\pi / \ln 2)^{1/2} \quad (4.12)$$

onde H_L e H_G são $H_{D,L}$ e $H_{S,G}$, respectivamente. Contudo, o GSAS internamente reduz o FWHM da Gaussiana por um fator de $2\sqrt{2 \ln 2}$ [64], assim a equação (4.12) no caso do GSAS se torna

$$\beta_G / H_G = \sqrt{2\pi} \quad (4.13)$$

Portanto, as equações (4.7) e (4.10) expressas em termos da largura integral são dadas por

$$\beta_D^2 = 2\pi(U - U_{instr}) \tan^2 \theta \quad (4.14)$$

e

$$\beta_S = \pi(X - X_{instr}) / 2 \cos \theta \quad (4.15)$$

No programa GSAS, os valores de U e X são dados em centígraus² e centígraus, respectivamente, e para o cálculo do tamanho de cristalito e da microdeformação o valor de β deve ser convertido em radianos.

O tamanho de cristalito médio é calculado usando a equação de Scherrer [63, 69], e a microdeformação média $\eta_{r.m.s.}$ é dada por [70]

$$\eta_{r.m.s.} = \frac{\beta_D}{4 \tan \theta} \quad (4.16)$$

4.6 Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho foram medidos em pastilhas circulares compostas de uma mistura de KBr com o pó de cada amostra, em uma razão de KBr pelo pó da amostra de aproximadamente 100. Essa mistura foi prensada com 6 ton por 15 min e todas as pastilhas obtidas apresentaram uma espessura de aproximadamente 1,5 mm. O espectro foi obtido na região de 400-4000 cm^{-1} com um espectrômetro Mattson 7000 (FTIR).

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas usando um espectrômetro T64000 Jobin Yvon equipado com um dispositivo de refrigeração de N_2 acoplado ao detector de espalhamento de luz. O espectro foi excitado com um laser de Íon-Argônio (5145 Å). A fenda do espectrômetro foi colocada para dar uma resolução maior que 2 cm^{-1} . O espalhamento Raman foi medido diretamente da superfície das pastilhas dos compósitos.

4.7. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras foram obtidos com o espectrômetro *FAST (ConTec) Mössbauer Systems*, na geometria de transmissão. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente (300K), com 2 mg/cm^2 de amostra pulverizada, utilizando uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de Ródio. O programa NORMOS (escrito por R. A. Brand e distribuído por *Wissenschaftliche Elektronik GmbH*, Alemanha) foi utilizado para os ajustes dos sítios de ferro na estrutura das granadas e para a determinação dos parâmetros hiperfinos. Todos os valores de deslocamento isomérico foram relativos ao ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$).

4.8. Microscopia eletrônica de varredura

As características morfológicas do pó ou das partículas, isto é, tamanho, formato e aglomeração, têm grande influência nas etapas de compactação, sinterização e desenvolvimento microestrutural [71]. Geralmente esses efeitos são decisivos para o comportamento elétrico e magnético de uma cerâmica. Assim, muitas vezes, é indispensável conhecer a morfologia das partículas para dar suporte e correlacionar dados observados por outras técnicas experimentais.

As fotomicrografias da superfície das amostras dos compósitos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, Phillips XL-30, operando com um grupo de elétrons primários com energia variando de 12 a 20 keV, em amostras retangulares liofilizadas cobertas com uma

camada de carbono de, aproximadamente, 30 nm de espessura. No mesmo equipamento foi realizada a análise de energia dispersiva de raios-x.

4.9. Ensaio de microdureza

As propriedades mecânicas de um material são fatores decisivos para a sua aplicação. Portanto, é interessante verificar como a microdureza dos mesmos varia em função da composição das fases presentes nos compósitos, e relacioná-la com a morfologia do material.

O ensaio de microdureza de Vickers (Hv) foi realizado em um microdurômetro, da marca Shimadzu modelo HVM2, utilizando uma carga de 980,7 mN por 20 segundos. Foram tomadas de 10 a 15 medidas para cada um dos compósitos. O Hv das amostras circulares foi calculada utilizando a média do comprimento da diagonal impressa, de acordo com a equação

$$H_v = \frac{L}{2d^2} \quad (4.17)$$

onde L é a carga aplicada em Newtons e d é o comprimento da diagonal impressa em metros no corpo ensaiado.

As medidas de densidade e densidade relativa das amostras foram obtidas pelo método de Arquimedes.

4.10. Medidas elétricas em microondas

As propriedades dielétricas 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 [57]. O acessório utilizado foi o modelo “300C Courtney Ressonator” (Damaskos, Inc.). Esse método trabalha com os modos TE₀₁₁ e TE₀₁₈ oriundos do acoplamento eletromagnético que ocorre nos chamados ressoadores dielétricos (DRs), como foi determinado na seção 3.4. O analisador de rede HP 8716ET foi empregado para fazer os experimentos [57, 58, 72], o qual cobriu uma faixa de frequência de 50 MHz a 13,5 GHz. Tanto os valores de ϵ_r' (permissividade dielétrica) como os de $\text{tg}\delta_E$ (perda dielétrica) foram obtidos da frequência de ressonância do modo TE₀₁₁.

O experimento para obtenção do τ_f foi realizado com o auxílio de uma estufa comercial da marca Icamo, onde os picos das frequências de ressonância em função da temperatura foram

medidos de 25°C até 100°C. Os cálculos foram realizados a partir da regressão linear da curva obtida pelo experimento.

4.11. Preparação dos DRs para medidas elétricas em microondas

Foram preparadas amostras de DRs provenientes do compósito $GdIG_xYIG_{1-x}$ com geometria de aproximadamente 2:1 (2 Diâmetro : 1 Espessura). 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. O procedimento empregado para fabricação dos mesmos foi igual ao relatado no item 4.3.

4.12. Medidas elétricas em radiofrequência

As medidas dielétricas da parte real (ϵ_r') e imaginária (ϵ_r'') da permissividade, assim como o fator de perda dielétrica ($tg\delta_E = \epsilon_r''/\epsilon_r'$), foram realizados utilizando o analisador de impedância HP4291A, equipado com o acessório *Dielectric Material Text Fixture* - HP 16453A para detectar o comportamento dielétrico em função da frequência. A mesma cobriu uma região de 1 MHz até 1 GHz na temperatura ambiente (300 K). As dimensões das amostras estão relatadas na Tabela 4.2, na configuração de capacitores. Os eletrodos dessas amostras foram colocados utilizando uma tinta condutora de prata (Joint Metal-PC200).

Tabela 4.2- Dimensões das amostras utilizadas nas medidas magnéticas (toróides) e elétricas (capacitores).

Amostras	Dimensões dos toróides (mm)			Dimensões dos capacitores (mm)	
	Espessura	$\varnothing_{\text{Externo}}$	$\varnothing_{\text{Interno}}$	Espessura	\varnothing
GdIG	7,67	15,42	6,68	1,14	11,61
GdIG_{0,5}YIG_{0,5}	8,40	16,25	6,82	0,85	11,63
YIG	8,11	16,55	6,56	0,87	11,80

O coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) foi obtido para os filmes espessos e para as amostras circulares, em uma estufa comercial da marca Icamo acoplada a um analisador de impedância Solartron - SI120. Esse experimento foi realizado com todas as amostras da série. A

capacitância em função da frequência foi medida de 25°C até 100°C. Os cálculos foram realizados a partir da regressão linear da curva obtida do gráfico de capacitância contra temperatura seguindo a seguinte equação:

$$TCC = [(C_p(T_2) - C_p(T_1))] / [C_p(T_1) (T_2 - T_1)] \quad (4.18)$$

onde $C_p(T_1)$ é a medida da capacitância em T_1 (25°C) e $C_p(T_2)$ é o mesmo valor, contudo em 100°C.

4.13. Medidas magnéticas

Os DRs provenientes das medidas elétricas em Microondas foram transformados em toróides com a utilização de uma broca de aço comercial. As amostras ficaram com diâmetro interno variando de 6 a 7 mm, como está demonstrado na Tabela 4.2. As medidas magnéticas para obtenção μ_r' (parte real da permeabilidade magnética relativa), μ_r'' (parte imaginária da permeabilidade magnética relativa) e da $\text{tg}\delta_M$ (perda magnética) ocorreram no “Magnetic Material Text Fixture” (Agilent 16454A) acoplado ao analisador de impedância HP4291A. A faixa de frequência analisada foi de 1MHz até 1GHz.

Foi utilizado um magnetômetro (Superconducting Quantum Interference Device - SQUID) para medir o momento magnético [emu] em função da resistência ao campo magnético aplicado (H). As curvas de histerese magnética foram obtidas com 101 pontos para cada amostra. As medidas foram convertidas para magnetização [emu/g] contra a resistência ao campo aplicado [Oe]. A magnetização de saturação de cada amostra foi alcançada com a aplicação de um campo de 1000 Oersted. Em adição, os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas (100, 200 e 300K).

4.14. Configuração da antena ressoadora dielétrica (DRA)

Em um experimento introduzido por Long [49], os ressoadores dielétricos são excitados por uma antena monopolo (fio metálico) sobre um plano de terra. A configuração do DRA cilíndrico está mostrado nas Figuras 4.2 (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 DR foi excitado 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 4.2 o DR possui raio a , altura h e permissividade dielétrica ϵ_r' . O alimentador está localizado ao longo do eixo x , na posição $x=a$ e $\phi=0$.

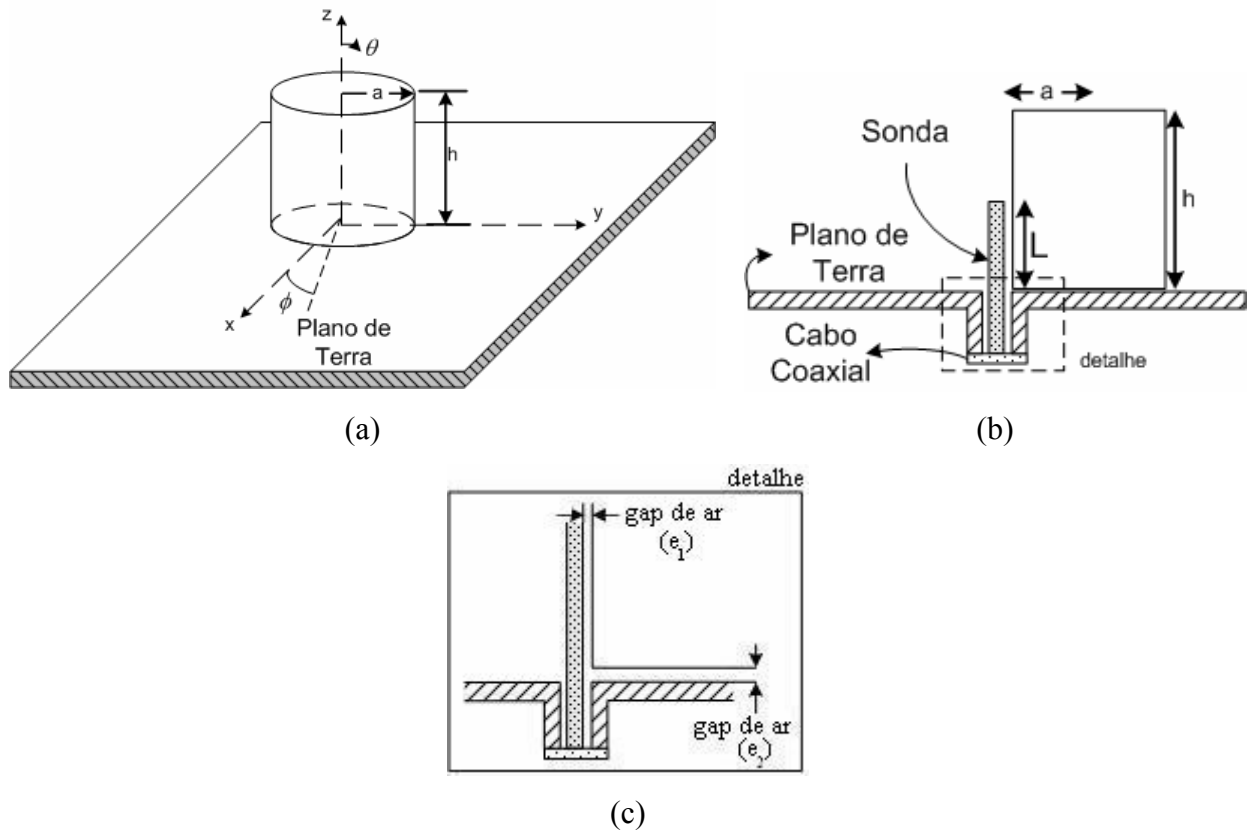


Figura 4.2- Geometria do DRA cilíndrico: (a) DR sobre o plano de terra, (b) corte transversal explicitando os componentes da antena (DR, sonda, plano de terra e cabo coaxial) e (c) gaps de ar lateral (e_1) e horizontal (e_2).

O DRA cilíndrico utilizado nesta configuração operou no modo $HE_{11\delta}$ [52, 73, 74]. Para cada amostra foi adquirido o parâmetro experimental de impedância e perda de retorno (S_{11}). A perda de retorno foi definida como

$$S_{11} = \frac{z-1}{z+1} \quad (4.19)$$

onde $z = Z/R_c$. Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 dB indicam que toda energia é devolvida a fonte. À medida que o valor vai diminuindo o ressoador não retorna a energia. A frequência de ressonância do ressoador na antena (f_0) é o valor de frequência em que a perda de retorno foi mínima, como está demonstrado na Figura 4.3. Diversos valores de impedância de entrada e perdas de retorno foram adquiridos para diferentes posições em relação ao excitador, para verificar a influência de “gaps” de ar. O valor mais intenso e com menor frequência indicam um melhor casamento de impedância do ressoador com o excitador.

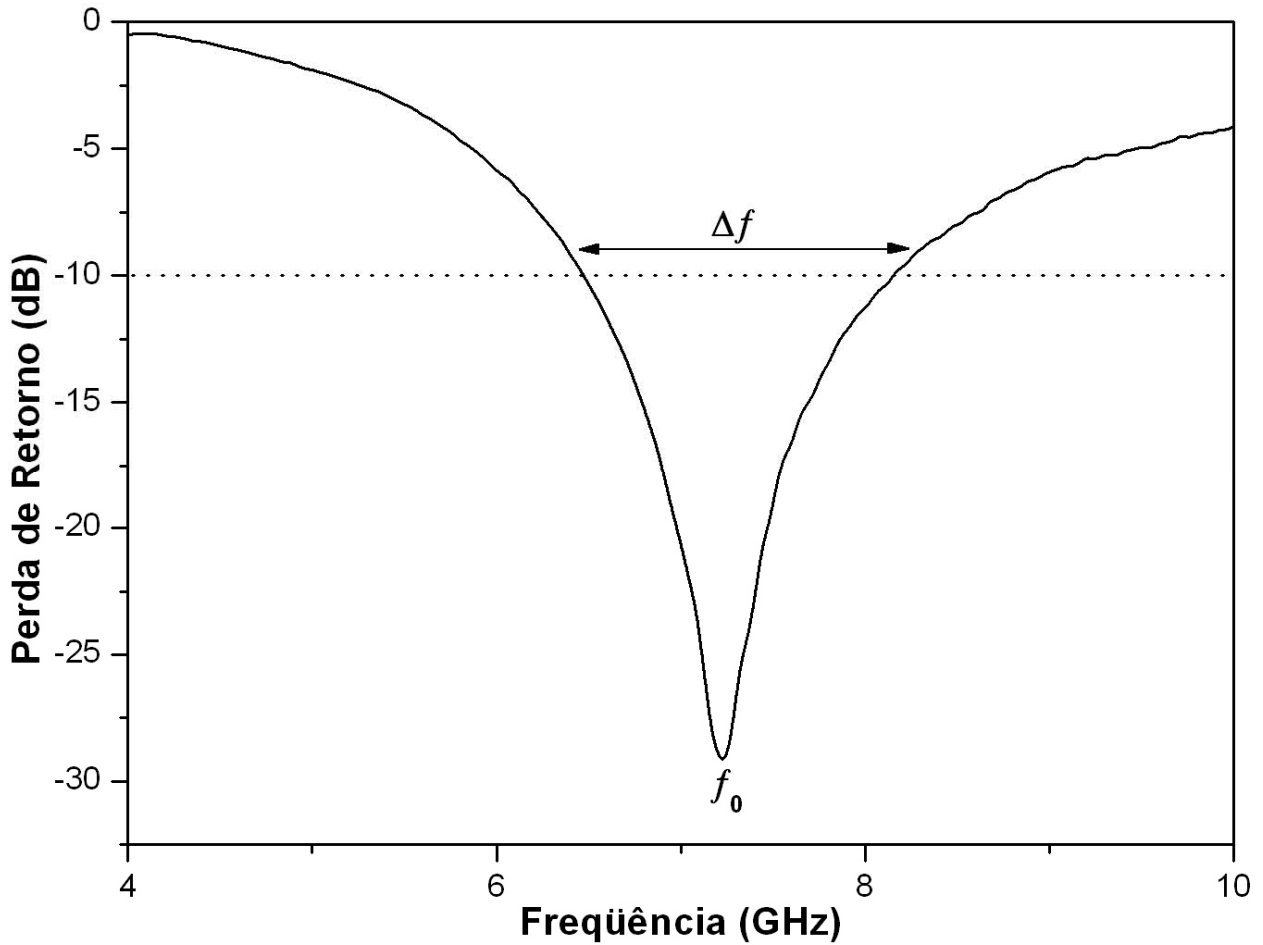


Figura 4.3- Perda de retorno em função da frequência para um DRA genérico.

A largura de banda (BW) de um DRA depende das dimensões físicas e da permissividade do dielétrico utilizado [39]. O BW do DRA é relacionado com o fator de qualidade Q através da equação:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}} \quad (4.20)$$

onde Δf se refere à variação de frequência medida em -10dB e s é o VSWR (“Voltage Standing Wave Ratio”) desejado na entrada do DRA.

A simulação numérica foi obtida com base em 3 métodos para calcular a frequência de ressonância: a equação convencional do guia de onda dielétrico, a aproximação numérica através de ajuste de curva [74] e simulação numérica utilizando o software HFSS (“High Frequency Structure Simulator”).

No primeiro modelo, de um guia de onda dielétrico cilíndrico excitado no modo $HE_{11\delta}$, considerou-se como condições de contorno as paredes perfeitamente magnéticas, o f_0 pode ser escrito como

$$f_0 = \frac{2.997 \times 10^8}{2\pi\sqrt{\mu_r \varepsilon_r}} \sqrt{\left(\frac{1.841}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2h}\right)^2} \quad (4.21)$$

O valor de ε_r estimado pela equação 4.21 e o oriundo do método de Hakki-Coleman foram utilizados como ponto de partida para simulação no HFSS. Todas as simulações foram realizadas utilizando este software. Com o mesmo podem-se estimar parâmetros importantes da antena, como, por exemplo, diagramas de radiação, diretividade, ganho, dentre outros.

Iniciou-se a simulação através da geometria e dos dados de constante dielétrica e perdas obtidas através do método de Hakki-Coleman. Vários valores de ε_r foram testados. Além do ε_r , os gaps de ar lateral (e_1) e horizontal (e_2) foram variados procurando a melhor combinação que se aproximasse os dados experimentais [75], como estão destacados na Figura 4.2 (c).

Algumas das propriedades das DRAs podem ser controladas pelo uso de materiais com baixa perda dielétrica, como é o caso das antenas ressoadoras de ferritas (FRAs). Esses materiais exibem comportamento similar as DRAs quando um campo magnético não está sendo aplicado. Contudo, ao ser aplicado um campo magnético dc, o tensor natural que representa a permeabilidade da ferrita é solicitado e vários parâmetros podem ser controlados eletronicamente [76]. Isso conduz para a possibilidade, dentre outros efeitos, da sintonização magnética da frequência de ressonância da antena. A direção do deslocamento da frequência dependerá da direção do campo magnético aplicado [77, 78]. A Figura 4.4 (a) ilustra o arranjo experimental para a FRA, onde um eletromagneto de dimensões circulares ($\varnothing = 6,7$ cm x $h = 7,3$ cm) foi colocado sobre o plano de terra para gerar o campo magnético desejado. Na Figura 4.4 (b) é apresentado o arranjo com vista superior. O modo de operação observado pelas FRAs foi o $HE_{11\delta}$, que é o mesmo existente num DRA. O analisador de rede HP 8716ET foi utilizado para aquisição dos dados experimentais em ambos os experimentos.

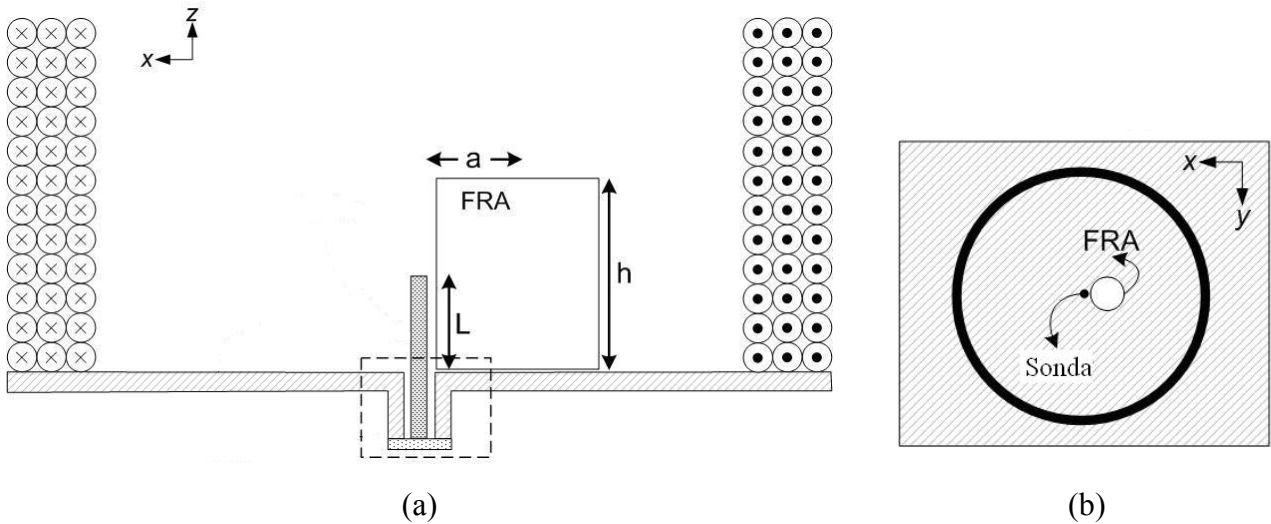


Figura 4.4- (a) Arranjo experimental para análise das amostras como FRAs e (b) vista superior.

4.15. Configuração da Antena de microlinha

A Figura 4.1 elucidou a geometria do filme espesso utilizado para a obtenção das medidas elétricas. Esta mesma configuração foi utilizada para o uso como antenas de microlinha. O plano de terra foi o eletrodo de Ag localizado abaixo do filme espesso e o eletrodo circular situado sobre a superfície do mesmo foi conectada ao ponto de alimentação, com o auxílio de um conector sma acoplado ao guia de ondas. O filme espesso entre os eletrodos de Ag serviu como substrato para a antena de microlinha, onde seu comportamento magneto-dielétrico determinou o desempenho da antena, além da necessidade do casamento de impedâncias entre os componentes do mesmo. A perda de retorno em função da frequência e o tratamento matemático utilizado foram similares ao da seção anterior. O analisador de rede HP 8716ET foi empregado para fazer os experimentos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Testes para a obtenção das fases

Com o intuito de escolher a rota sintética mais adequada para a obtenção das granadas, um estudo preliminar foi realizado, baseado apenas nas técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Mössbauer, somente para a obtenção do YIG. Os resultados obtidos, assim como suas respectivas discussões, estão relatados a seguir.

5.1.1. Difração de raios-x

A Figura 5.1 ilustra os difratogramas com diferentes temperaturas de calcinação e tempos de moagem para a síntese do YIG. Como foi descrito anteriormente, a Tabela 4.1 exibe a nomenclatura dessas amostras. Cada moagem possuiu apenas 3 patamares diferentes de temperatura, pois era demasiadamente dispendioso a introdução de mais pontos nesse experimento, para se obter um resultado com maior precisão. Contudo, o mesmo serviu para ilustrar o comportamento e futura escolha da rota sintética adequada.

A partir dos difratogramas foi identificada a presença de duas fases em todas as amostras; o YIG (fase ferrimagnética) como fase majoritária e pequenas frações de uma fase antiferromagnética (YFeO_3 - YFO). O aparecimento da fase YFO quando se deseja sintetizar o YIG já é conhecido na literatura. Esta mesma fase foi encontrada por Ristic e colaboradores para a síntese do YIG por coprecipitação e calcinação [27] e pelo método sol-gel [17, 79]. É importante diminuir a concentração da fase YFO nos produtos de formação, pois o mesmo tende a prejudicar as propriedades magnéticas nos dispositivos. Com o auxílio do refinamento Reitveld observou-se a percentagem em massa das duas fases presentes nas amostras. Esses dados estão resumidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Percentagem em massa da fase YIG presente nas amostras.

Moagem (h)	Temperatura de calcinação / tempo de tratamento ($^{\circ}\text{C}$ / 5h)		
	1150	1250	1350
1	99,99%	99,99%	96,02%
40	99,13%	99,02%	99,02%
80	98,04%	98,81%	96,15%

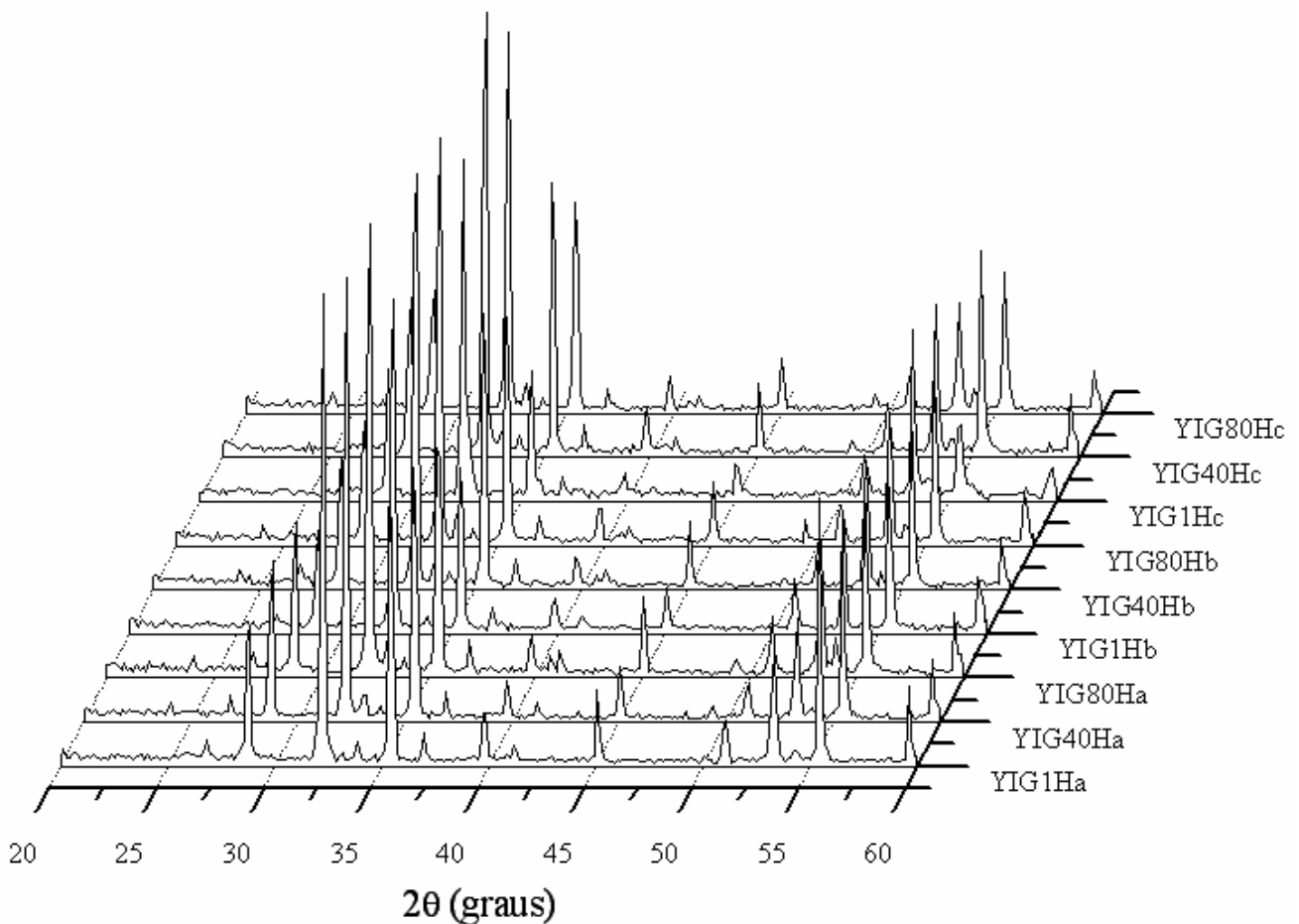


Figura 5.1- DRX para os produtos de formação da síntese do YIG em 1150⁰C (YIGXH_a), 1250⁰C (YIGXH_b) e 1350⁰C (YIGXH_c), onde X é o tempo de moagem em horas.

De acordo com esses valores foi observado que todas as amostras convergiram para bons resultados, pois a menor concentração de YIG foi de 96,02% para o YIG1Hc. As amostras que obtiveram maiores concentrações (99,99%) foram o YIG1Ha e o YIG1Hb. Esses resultados mostraram que apenas 1 hora de moagem foi necessária para que se obtivesse um bom rendimento. Ristic e colaboradores [27] observaram que as maiores concentrações da fase YFO foram oriundas dos reagentes sem moagem prévia. A moagem mecânica de alta energia, antes do processo de calcinação, tem como principal objetivo aumentar a área de contato entre os pós dos reagentes, ou seja, ativar o pó para diminuir a temperatura de calcinação.

Com a análise de DRX foi comprovado o sucesso da rota sintética sugerida, pois na literatura o YIG é obtido por calcinação com temperaturas iguais ou superiores a 1300⁰C [19, 24, 79]. Como todas as 9 amostras preparadas deram bons resultados, houve a necessidade de escolher uma única para prosseguir com o restante dos experimentos, pois seria inconcebível a produção e a caracterização de todas, pois o método é razoavelmente demorado, com consumo de tempo no

processo de moagem e na calcinação. Por isso foi escolhida a amostra YIG1Ha, por apresentar menor tempo de moagem (1 hora) e temperatura de calcinação (1150⁰C) com bom rendimento (99,99%).

Com o intuito de se obter um valor mais confiável para a concentração em massa das fases presentes na amostra YIG1Ha, foi obtido um difratograma com uma taxa de 0,25°/min, melhorando assim a estatística da medida e conseqüentemente o refinamento. A Tabela 5.2 resume os resultados obtidos.

Tabela 5.2- Concentração em massa, erro residual (R_{WP}), tamanho de cristalito (L_C) e densidade célula unitária (ϕ) da amostra YIG1Ha.

Concentração em massa (%)		R_{WP}	L_C (nm)	ϕ (g/cm ³)
YIG	YFO			
99,97	0,03	12,84	109,39	5,646

O valor do erro residual (R_{WP}) do refinamento Reitveld está em uma região aceitável. O L_C e a composição do produto concordam aproximadamente com os resultados dos experimentos preliminares a este.

5.1.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras de YIG estudadas neste trabalho estão exibidos nas Figuras 5.2 (a), (b) e (c). A fase de YIG está representada como superposições de dois sub-espectros: um sexteto correspondente aos átomos de ferro do sítio octaédrico [16a] e outro sexteto relativo aos átomos de ferro do sítio tetragonal (24d). A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros hiperfinos, assim como a percentagem de ferro presente em cada sítio. Com base nesses resultados foi possível observar que apenas as amostras de YIG1Ha e YIG1Hb apresentaram somente os dois sextetos do YIG. Todas as outras amostras, com exceção do YIG1Hc, manifestaram também outro tipo de sexteto, com os parâmetros hiperfinos referentes à fase antiferromagnética YFeO₃ (YFO) já comentada nos resultados de DRX. Essa fase cobriu cerca de 11 a 19 % do total de ferro presente nessas amostras.

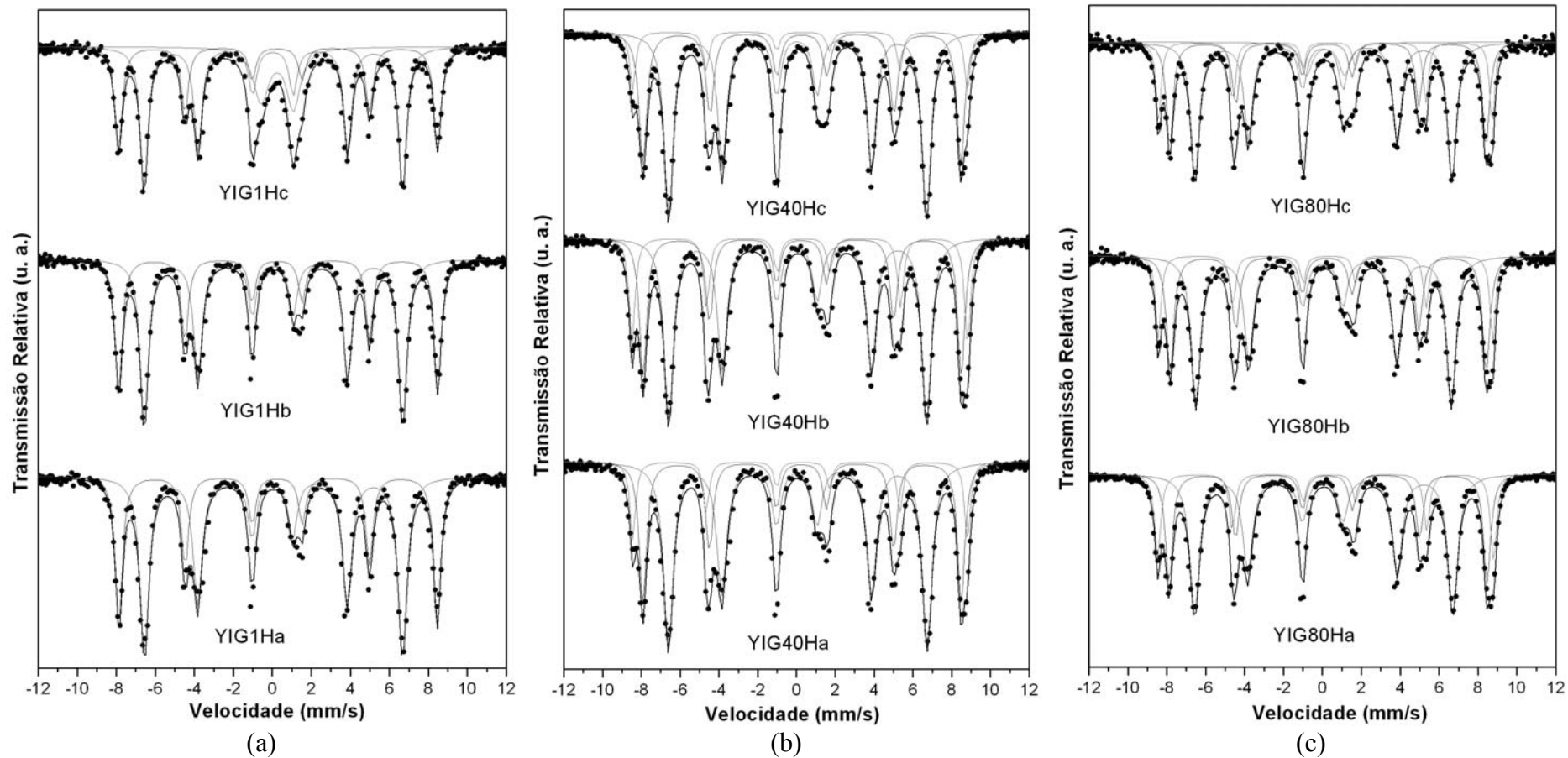


Figura 5.2- Espectros Mössbauer dos produtos de formação do YIG em 1 (a), 40 (b) e 80 (c) horas de moagem.

Tabela 5.3- Parâmetros Mössbauer dos produtos de formação para a síntese do YIG.

Amostra	Sítios	Parâmetros Hiperfinos			P (%)
		δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{HF} (T)	
YIG1Ha	24d	0,142(1)	0,056(2)	41,1(1)	62
	16a	0,384(1)	0,043(2)	50,6(1)	38
YIG1Hb	24d	0,149(1)	0,039(2)	41,1(1)	61
	16a	0,382(1)	0,053(3)	50,7(1)	39
YIG1Hc	24d	0,149(1)	0,026(3)	41,1(1)	50
	16a	0,379(2)	0,045(4)	50,7(1)	32
	dubleto	0,360(7)	-1,660(14)	-	18
YIG40Ha	24d	0,146(1)	0,055(2)	41,4(1)	56
	16a	0,380(1)	0,028(2)	50,9(1)	31
	YFO	0,368(2)	-0,156(3)	53,5(1)	13
YIG40Hb	24d	0,149(1)	0,037(2)	41,3(1)	52
	16a	0,386(1)	0,032(2)	50,9(1)	29
	YFO	0,373(1)	-0,191(2)	53,6(1)	19
YIG40Hc	24d	0,147(1)	0,036(1)	41,2(1)	54
	16a	0,386(1)	-0,004(2)	50,8(1)	32
	YFO	0,366(2)	-0,155(3)	53,5(1)	11
	dubleto	0,296(1)	-2,305(1)	-	3
YIG80Ha	24d	0,146(1)	0,058(1)	41,2(1)	53
	16a	0,386(1)	0,025(2)	50,7(1)	28
	YFO	0,373(1)	-0,200(2)	53,5(1)	19
YIG80Hb	24d	0,149(1)	0,042(3)	40,7(1)	52
	16a	0,383(2)	0,046(3)	50,4(1)	32
	YFO	0,369(2)	-0,199(4)	53,3(1)	16
YIG80Hc	24d	0,147(3)	0,037(5)	40,9(1)	48
	16a	0,374(3)	0,032(6)	50,4(1)	27
	YFO	0,363(3)	-0,204(5)	53,2(1)	17
	dubleto	0,265(19)	-1,977(33)	-	8

Parâmetros: δ se refere ao deslocamento químico ou isomérico; Δ é relativo ao desdobramento quadrupolar; B_{HF} é o campo magnético hiperfino; P significa a percentagem de ferro no sítio (erro ~ 3%).

Além dos sítios magnéticos representados pelos sextetos, todas as amostras que foram calcinadas a 1350°C (YIG1Hc, YIG40Hc e YIG80Hc) apresentaram também um sítio não magnético denotado por um dubleto que não foi identificado pelo DRX. Portanto, o tratamento térmico para a formação do YIG também é um fator decisivo para obtenção de um produto com maior pureza.

Com base nos resultados obtidos por DRX e espectroscopia Mössbauer foi possível decidir sobre a melhor rota sintética para obtenção do YIG. Estes resultados não foram discutidos com profundidade, pois o objetivo era apenas de definir um caminho para formação do produto desejado. A rota escolhida foi a empregada para síntese do YIG1Ha (1 h de moagem mecânica com posterior tratamento térmico a 1150°C/5h), pois a mesma apresentou melhores resultados no que diz respeito à pureza do produto e tempo gasto para obtê-lo. A Tabela 5.1 sumariza esses resultados em relação às outras rotas sugeridas.

Depois de alguns testes foi observado que o GdIG também apresentou bons resultados ao ser sintetizado também com moagem preliminar de 1 h, entretanto sua calcinação foi a 1250°C/5h, 100°C acima da utilizada para a síntese do YIG. Isso ocorreu devido à diferença existente entre a reatividade do Gd_2O_3 e do Y_2O_3 , pois os íons das terras raras de ambos os óxidos estão no estado de oxidação +3 e num sítio com geometria octaédrica (número de coordenação igual a seis) [42],

5.2. Compósitos ferrimagnéticos

Após o passo descrito acima, teve início a preparação e caracterização dos compósitos ferrimagnéticos provenientes dos dois pós cerâmicos sintetizados (GdIG e YIG). Nesta parte, a discussão dos resultados será apresentada em maiores detalhes.

5.2.1. Difração de raios-x

O DRX foi realizado em todas as amostras para a caracterização das fases cristalinas. As mesmas foram identificadas utilizando o banco de dados ICDD. Na Figura 5.3 estão apresentados os difratogramas dos compósitos $GdIG_xYIG_{1-x}$ juntamente com o respectivo perfil do refinamento Rietveld. Tanto o YIG (ICDD/PDF – 70-0953) como o GdIG (ICDD/PDF – 74-1361) foram identificados nas respectivas amostras. Ambos são materiais isoestruturais, mas com diferentes parâmetros de rede. As curvas localizadas, abaixo dos picos de difração (cor cinza) de cada amostra, são relativas à diferença de intensidade observada (Y_i^{Obs}) com a calculada (Y_i^{Calc}) pelo refinamento.

Uma mistura de todos os picos de difração das fases puras de YIG e GdIG foi observada para os compósitos $GdIG_xYIG_{1-x}$. Esse resultado ficou mais facilmente evidenciado para os picos do $GdIG_{0,5}YIG_{0,5}$ em ângulos superiores a $2\theta = 50^\circ$. Essa característica mostra a existência da formação do compósito. As fases encontradas e suas respectivas concentrações em massa, obtidas pelo refinamento Rietveld, estão listadas na Tabela 5.4. Foram identificadas pequenas frações de fases antiferromagnéticas ($YFeO_3$ e $GdFeO_3$) nas amostras. Estas possuíam estrutura do tipo ortorrômbica ao invés da cúbica e são chamadas de ortoferritas ou perovskitas [80]. As setas na Figura 5.3 indicam as posições de tais fases nos difratogramas.

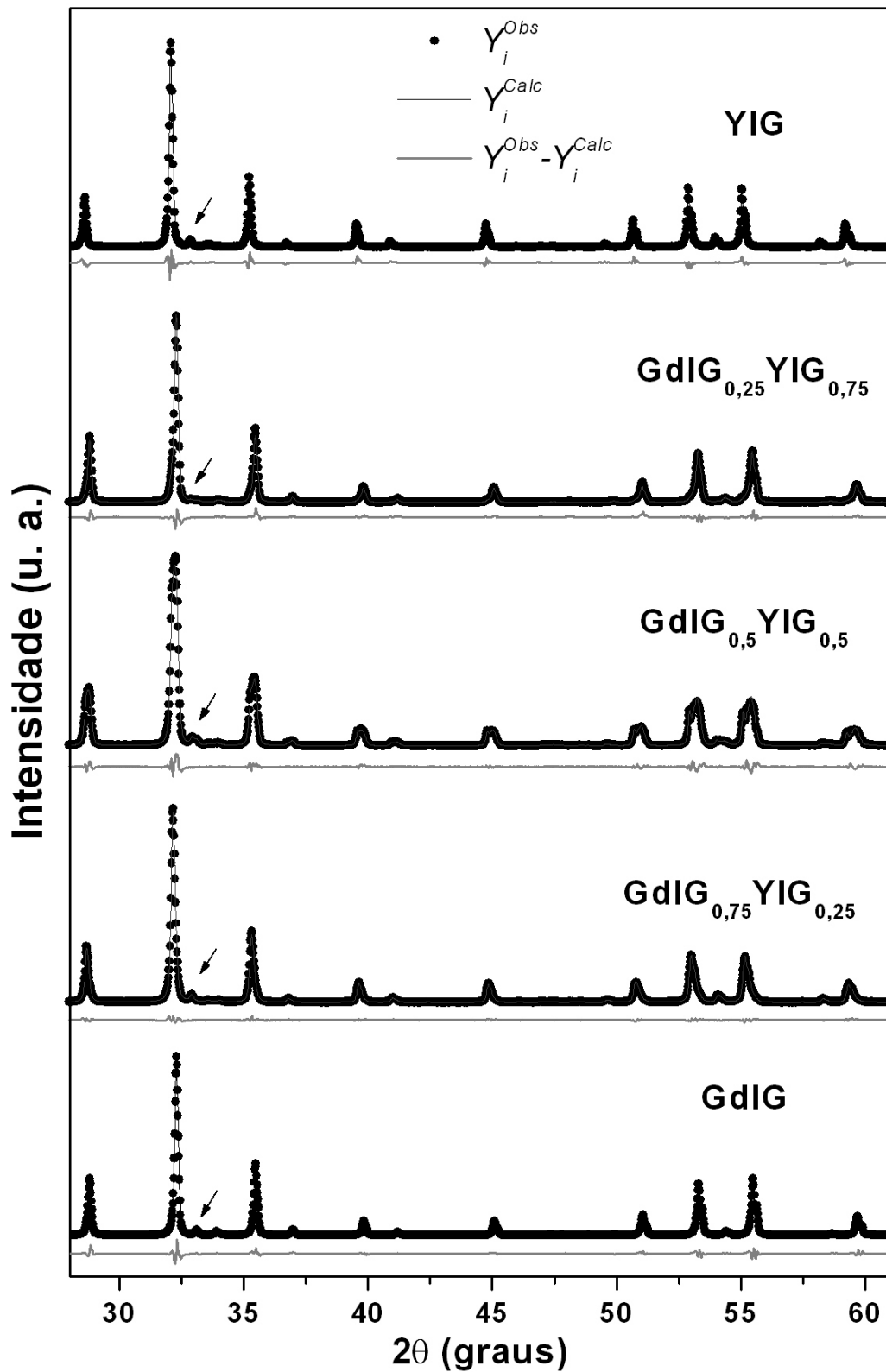


Figura 5.3- Difratomogramas dos compostos GdIG_xYIG_{1-x} juntamente com o respectivo refinamento Rietveld, onde Y_i^{Obs} é a intensidade experimental e Y_i^{Calc} é a calculada.

Tabela 5.4– Concentração em massa das fases presentes nos compósitos obtida pelo refinamento Rietveld.

X (%) (GdIG _X YIG _{1-X})	Concentrações em massa (%)			
	Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	GdFeO ₃	YFeO ₃
1,00	97,53(2)	-	2,47(9)	-
0,75	76,9(2)	20(1)	3,10(6)	-
0,5	36,8(4)	59,1(3)	2,29(7)	1,81(8)
0,25	20,4(9)	77,6(4)	0,7(1)	1,3(2)
0,00	-	96,18(4)	-	3,82(1)

As principais informações cristalográficas dos compósitos estão presentes na Tabela 5.5. O tamanho de cristalito (L_C), assim como a microdeformação ($\eta_{r.m.s.}$) do GdIG e YIG foram calculados e também se encontram nessa tabela. O erro residual (fator de confiança) do refinamento Rietveld (R_{wp}) apresentou-se satisfatório, de acordo com os parâmetros de aquisição dos difratogramas.

As Figuras 5.4 (a) a (d) ilustram a célula unitária e as sub-redes da estrutura da granada, construídas a partir dos parâmetros de rede e das posições atômicas oriundos do refinamento Rietveld do YIG, com o auxílio do software “atoms60”. É possível observar que célula unitária é composta por três sub-redes de octaedros, R^{3+} e os tetraedros.

De acordo com Shannon e colaboradores [81] os raios iônicos baseados na coordenação dodecaédrica do Y^{3+} e Gd^{3+} são 1,02Å e 1,06Å, respectivamente. Este aumento no raio iônico causa um aumento nos parâmetros de rede de 12,376Å (YIG) → 12,440Å (GdIG). Para os compósitos, onde ambas as fases estão presentes, os parâmetros de rede de cada fase não sofreram consideráveis variações. Esse resultado indica que não houve evidências da incorporação de átomos de uma fase para outra, justificando a formação de um material compósito.

Tabela 5.5- Parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld do composto $GdIG_xYIG_{1-x}$: Grupo espacial cúbico O_h^{10} ($Ia\bar{3}d$). As barras separam os valores encontrados para cada fase (GdIG/YIG). Os números (1) e (2) são utilizados para diferenciar os tipos de coordenação do ferro.

	x = 1.00	x = 0.75	x = 0.50	x = 0.25	x = 0.00
a(Å)	12,440(1) / -	12,449(1) / 12,384(8)	12,445(2) / 12,381(2)	12,437(2) / 12,382(2)	- / 12,376(1)
V(Å³)	1925,2 / -	1929,2 / 1899,1	1927,55 / 1897,7	1923,7 / 1898,1	- / 1895,9
φ (g/cm³)	6,507 / -	6,493 / 5,161	6,499 / 5,166	6,509 / 5,164	- / 5,172
Fe(1)-O (Å)	2,124/-	2,020 / 2,161	1,993 / 2,049	1,894 / 2,156	- / 2.048
Fe(2)-O (Å)	1,826/-	1,890 / 1,810	1,897 / 1,816	1,949 / 1,766	- / 1,789
R-O (Å)	2,379/-	2,404 / 2,342	2,410 / 2,420	2,432 / 2,381	- / 2,443
L_C (nm)	167(14)/-	112(6) / 131(16)	154(13) / 149(12)	157(36) / 148(12)	- / 128(8)
η_{r.m.s.} (10⁻⁴)	4,5(3)/-	9,1(2) / 13(2)	5,2(4) / 14(3)	24(2) / 8.3(5)	- / 9,1(7)
R_{wp} (%)	11,5	5,6	7,7	11,1	11,1

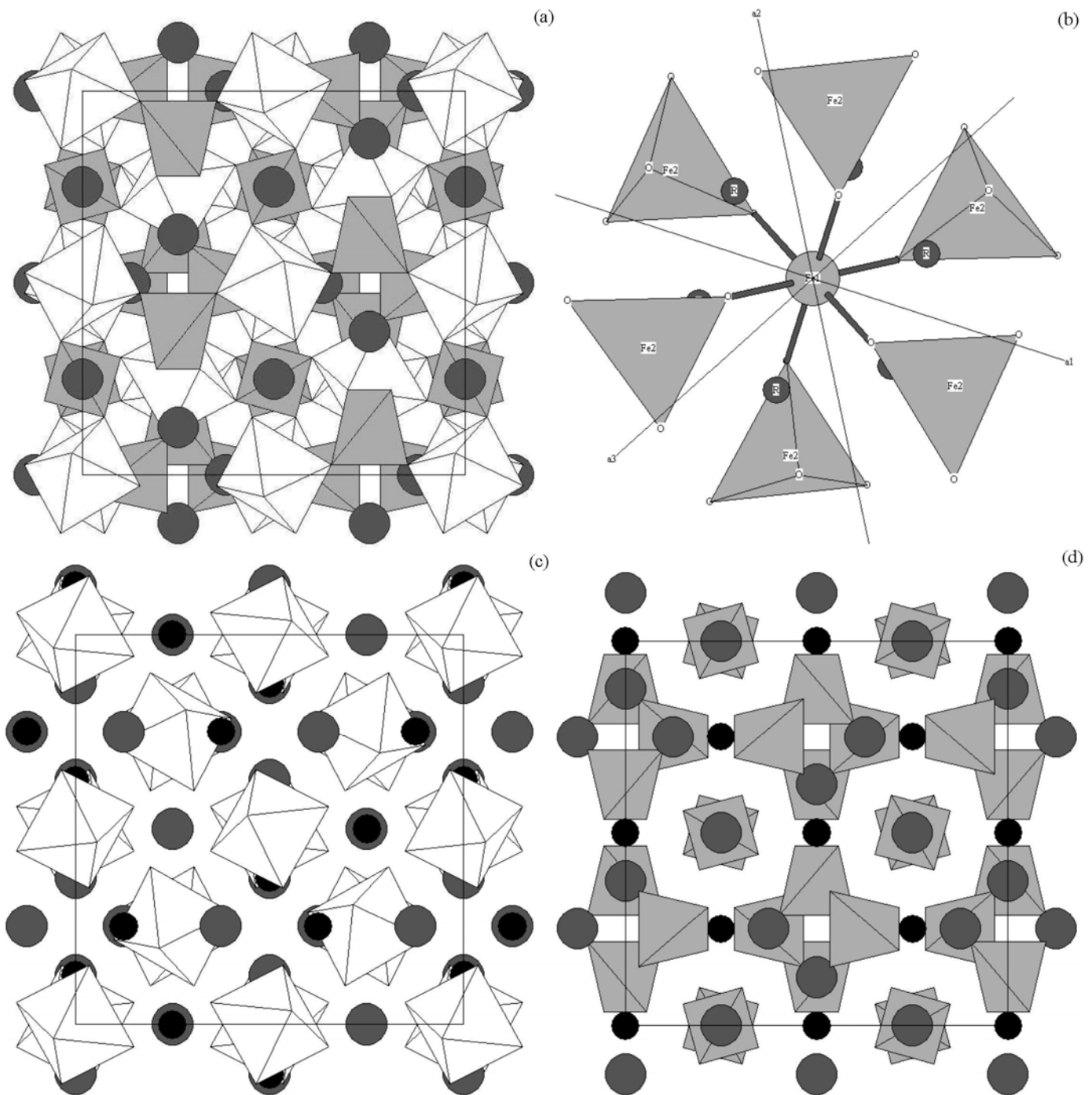


Figura 5.4: (a) célula unitária cúbica típica das granadas, (b) coordenação dos cátions Fe(1) e Fe(2) do eixo cristalográfico [111], e sub-redes (c) de octaedros - FeO_6 e (d) de tetraedros - FeO_4 . Os elementos terras-raras (R) são as esferas grandes cinzas.

De acordo com a Tabela 5.5 os comprimentos das ligações Fe(1) – O (sítio octaédrico) e Fe(2) – O (sítio tetraédrico) do YIG (GdIG) são de aproximadamente 2,048Å e 1,789Å (2,124Å e 1,826Å), respectivamente. Enquanto que, os dodecaedros (R-O) da estrutura do YIG (GdIG) possuem ligações médias de 2,443 Å (2,379 Å). A variação nos parâmetros de rede das amostras acarreta modificações nos comprimentos das ligações entre os cátions e os ânions de oxigênio. O comprimento da ligação Fe(1) – O da sub-rede octaédrica, como era esperado, possui valores superiores ao da sub-rede tetraédrica para as amostras do sistema GdIG_xYIG_{1-x}. Contudo, o composto com composição x= 0,25 apresentou ligeira inversão desses valores. Esse resultado pode ser atribuído ao maior valor de $\epsilon_{r.m.s}$ ($24(2) \cdot 10^{-4}$) encontrado no sistema. Nas amostras estudadas estas distorções nas sub-redes podem ter causado o aumento da microdeformação.

A Figura 5.4 (b) ilustra as coordenações dos cátions de ferro nas coordenações octaédricas e tetraédricas. A partir da mesma é possível observar que os octaedros de Fe(1)O₆ estão cercados e ligados aos tetraedros Fe(2)O₄ através dos íons de oxigênio e os íons terras raras estão ocupando os espaços vazios deixados por estas unidades poliatômicas. Além disso, devido a posição espacial dos átomos Fe(1), os octaedros formados e os íons de oxigênios, ocupam uma rede que passa através dos vértices, metade das arestas e no centro da célula cúbica, de onde pode ser observado através da Figura 5.4 (c).

5.2.2. Espectroscopia vibracional

Baseado nos resultados obtidos por DRX e aplicando o método de análise de grupos, proposto por Rousseau e colaboradores [82], foi possível calcular a distribuição dos graus de liberdade nas representações irredutíveis do grupo O_h na estrutura da granada, como está descrito na Tabela 5.6. Portanto, a análise dos sítios prediz um total de 98 modos vibracionais no centro da zona de Brillouin, dentre os quais, 55 (5A_{1u}+5A_{2g}+5A_{2u}+10E_u+14F_{1g}+16F_{2u}) mais F_{1u} são inativos no Raman e no Infravermelho, sendo chamados de modos silenciosos e acústico, respectivamente. Como o grupo pontual do cristal é centrossimétrico, deve haver uma separação entre os modos ativos no infravermelho e no Raman. Caso uma estrutura não possua centro de inversão (polar)

algumas representações irredutíveis do grupo são ambas permitidas na espectroscopia Raman e infravermelho. Os mesmos foram identificados pelos subscritos *u* (*ungerade*) e *g* (*gerade*) nas representações irredutíveis, daí os 17 modos ($17F_{1u}$) serem ativos somente no infravermelho enquanto que 25 ($3A_{1g} + 8E_g + 14 F_{2g}$) modos devem ser ativos somente no Raman.

Tabela 5.6- Análise do fator de grupo O_h da estrutura $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Y e Gd).

Átomos	Sítios de Wickoff (Simetria do sítio)	Distribuição das representações irredutíveis
Fe(1)	16a (S_6)	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u + 3F_{1u} + 3F_{2u}$
Fe(2)	24d (S_4)	$A_{1u} + A_{2g} + E_g + E_u + 2F_{1g} + 3F_{1u} + 3F_{2g} + 2F_{2u}$
R	24c (D_2')	$A_{2g} + A_{2u} + E_g + E_u + 3F_{1g} + 3F_{1u} + 2F_g + 2F_{2u}$
O	96h (C_1)	$3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 6E_g + 6E_u + 9F_{1g} + 9F_{1u} + 9F_{2g} + 9F_{2u}$
$\Gamma_T = 3A_{1g} + 5A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 8E_g + 10E_u + 14F_{1g} + 18F_{1u} + 14F_{2g} + 16F_{2u}$		
$\Gamma_{ac} = F_{1u}$		
$\Gamma_s = 5A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 10E_u + 14F_{1g} + 16F_{2u}$		
$\Gamma_R = 3A_{1g} + 8E_g + 14 F_{2g}$		
$\Gamma_{IR} = 17F_{1u}$		

Γ_T , Γ_{ac} , Γ_s , Γ_R e Γ_{IR} são as distribuições dos modos Total, acústico, silencioso, Raman e Infravermelho, respectivamente.

Como todos os espectros foram obtidos de amostras cerâmicas policristalinas as medidas foram despolarizadas, logo, não foi possível determinar o tipo de representação da simetria das bandas. Entretanto, sabe-se que as estruturas dos compósitos em questão são basicamente formadas por unidades poliatômicas do tipo FeO_4 e FeO_6 . Portanto, podem-se analisar as bandas em termos das vibrações quase isoladas destas unidades e/ou do acoplamento entre estas unidades.

Considerações da teoria de grupo para o caso da simetria tetraédrica, mostram que existem quatro vibrações internas fundamentais, uma de espécie A_1 (ν_1), uma E (ν_2) e duas F_2 (ν_3 e ν_4), que correspondem ao estiramento simétrico, deformação simétrica e estiramentos anti-simétrico, respectivamente. Adicionalmente, os íons $[Fe(2)O_4]^{5-}$ podem executar pequenas rotações (librações – L) em torno de algum eixo e/ou transladar (T) junto

com os cátions R^{3+} . Geralmente estes tipos de vibrações ocorrem em baixos números de onda devido ao efeito das massas.

A Tabela 5.7 exibe o diagrama de correlação entre os sítios de simetria do tetraedro livre ($Fe(2)O_4$), seu sítio na estrutura da granada e da simetria da célula unitária. 14 modos internos ($2v_1, 4v_2, 4v_3$ e $4v_4$) são esperados para serem observados no espectro Raman, enquanto que 7 modos ($v_2, 3v_3$, e $3v_4$) devem estar presentes no infravermelho. Por outro lado, não há uma regra geral para o posicionamento seqüenciado das energias internas dos tetraedros, ou seja, os modos podem aparecer como $v_1 > v_3$ ou $v_1 < v_3$ e que de alguma forma esta seqüência está ligada com a valência dos íons centrais dos tetraedros.

Tabela 5.7- Tabela de correlação para o $R_3Fe_5O_{12}$. As translações T_1, T_2 e T se referem ao $Fe^{3+}(1), R^{3+}$ e $[Fe(2)O_4]^{5-}$, respectivamente. O grau de liberdade rotacional (R) da molécula livre se transforma em modos libracionais (L) dentro do cristal. O x, y e z sobrescritos indicam as direções de translação.

Espécies iônicas	Simetria do íon livre	Sítio de simetria	Sim. da cel. unit.	Modos vibracionais
$Fe(1)-T_1$	-	S_6	O_h	
		A_u^z $E_u^{x,y}$	F_{1u}	$17F_{1u}(v_2, 3v_3, 3v_4, 2L, 3T, T_1^z, T_1^{x,y}, T_2^x, T_2^y, T_2^z)$
$R^{3+}-T_2$	-	D_2' B_1^z B_2^y B_3^x	A_{1g} E_g	$3A_{1g}(v_1, v_2, L)$ $8E_g(v_1, 2v_2, v_3, v_4, L, T, T_2^z)$
$[Fe(2)O_4]^{5-}$	T_d $(v_1)A_1$ $(v_2)E$ $(R)F_1$ $(T, v_3, v_4)F_2$	S_4 A B E	F_{2g}	$14F_{2g}(v_2, 3v_3, 3v_4, 2L, 3T, T_2^x, T_2^y)$

A Figura 5.5 apresenta os 4 modos normais de vibração com os respectivos vetores deslocamento para os íons tetraédricos do tipo $(XY_4)^{5-}$, onde no caso desse trabalho o X representa o átomo de ferro e o Y o oxigênio. Esses modos são referentes aos internos dos íons tetraédricos na ausência de um campo cristalino. Na realidade, na presença de um campo de forças cristalino estes movimentos podem se modificar ficando mais complexos devido ao acoplamento com outros modos de vibração da estrutura. A interação causa

deformações que podem baixar sua simetria. Daí, a idéia é fazer a correlação entre a simetria do tetraedro livre, sua simetria no cristal e a simetria da célula unitária, como a apresentada na Tabela 5.7.

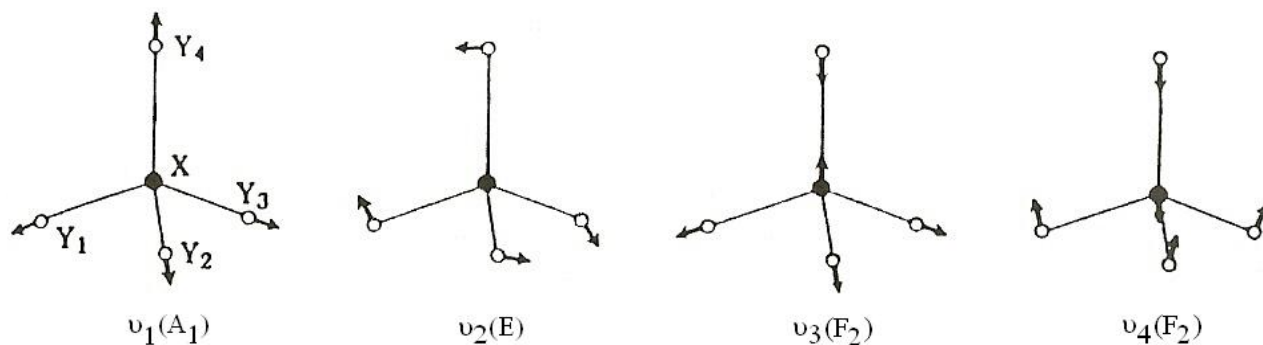


Figura 5.5- Vetores deslocamento referentes aos modos internos de íons do tipo $(XY_4)^{5-}$ livres. O modo do tipo ν_1 corresponde ao estiramento simétrico; o modo do tipo ν_2 corresponde à deformação simétrica e os modos do tipo ν_3 e ν_4 correspondem a modos de estiramento (flexão) anti-simétricos das unidades tetraédricas. As letras A_1 , E e F_2 indicam as representações irredutíveis, do grupo T_d , a que pertencem os modos.

Os espectros na região do infravermelho para o YIG e GdIG (fases puras), juntamente com seus compostos, estão ilustrados na Figura 5.6. Para GdIG as bandas estão localizadas em 553, 592 e 640 cm^{-1} , enquanto que para o YIG as mesmas se encontram em 565, 609 e 655 cm^{-1} . Essas três bandas representam os modos de estiramento assimétrico (ν_3) da ligação Fe-O dos tetraedros [27], resultado que concorda com os existentes na literatura [83, 39]. McDevit [83] concluiu que essas bandas apresentam dependência praticamente linear com o raio iônico do elemento terra rara (R) do RIG. Portanto, as posições desses modos diminuem com o aumento da célula unitária [39] e, conseqüentemente, a extensão das ligações Fe(2)-O (Tabela 5.5). Como os compostos são formados por YIG e GdIG, já era previsto um número de bandas correspondentes à soma e/ou superposições de seus modos. Hofmeister e Campbell [39] conseguiram observar todos os 17 modos previstos para a granada de ítrio, através de medidas no infravermelho distante e próximo, na faixa de 700 até 100 cm^{-1} , onde os restantes são encontrados.

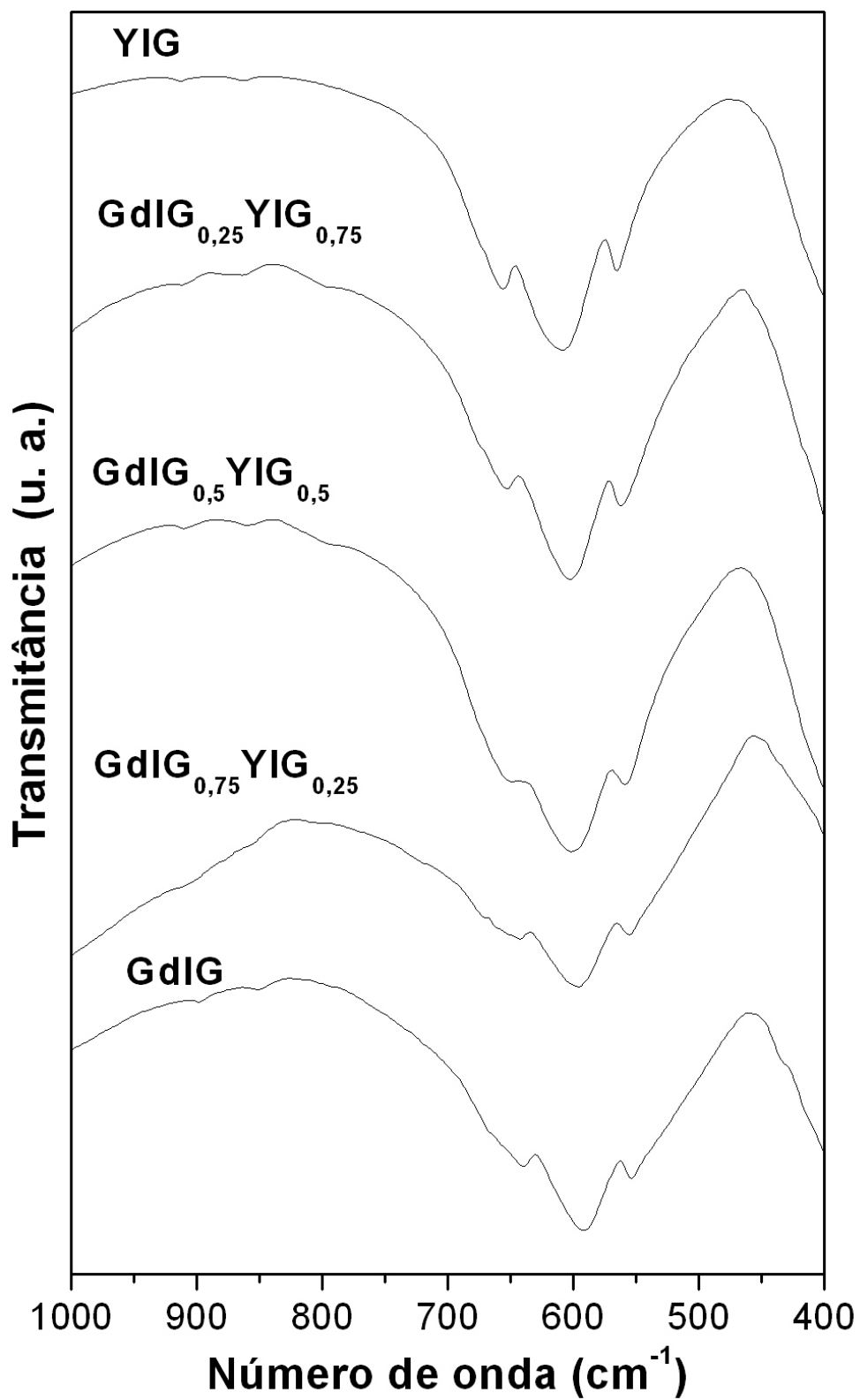


Figura 5.6- Espectros na região do infravermelho para os compostos GdIG_xYIG_{1-x}.

É importante ressaltar que os espectros de infravermelho, por terem sido realizados de amostras com rotas sintéticas diferentes da literatura, podem variar sob o efeito de mudanças no tamanho, forma, estado de agregação e densidade das partículas. Asiaie e colaboradores [84] observaram que as intensidades das bandas de alguns tipos de materiais cerâmicos aumentam com o tamanho do cristalito. Logo a microestrutura do material pode influenciar em um deslocamento no número de onda analisado [85- 87].

A Figura 5.7 elucidada os espectros Raman dos compósitos $GdIG_xYIG_{1-x}$. De modo geral os espectros apresentaram bastante semelhança entre si. Os modos vibracionais originários desses espectros e as possíveis determinações das simetrias estão descritos na Tabela 5.8. Essas atribuições foram obtidas com base em estruturas de granadas similares [88- 91]. Através desta, notou-se um total de 17 modos para o GdIG e 19 para o YIG das 25 vibrações previstas pela teoria de grupos. Para os compósitos ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$) foram observados cerca de 31 modos correspondentes a mistura das fases individuais.

Os modos vibracionais em 310 e 404 cm^{-1} do GdIG possuem intensidades muito baixas nos espectros dos compósitos. Por outro lado, as localizadas em $237, 342$ e 712 cm^{-1} , aparecem em todos os espectros dos componentes puros e dos compósitos, não sentindo o efeito da concentração da fase GdIG nas estruturas cristalinas dos mesmos. Portanto, os mais de vinte modos vibracionais observadas nos espectros dos compósitos são simplesmente a soma das bandas observadas nos espectros dos componentes YIG e GdIG. Isto fica mais claro observando a Figura 5.7(b) na região de 220 a 320 cm^{-1} , onde à medida que a concentração da componente YIG aumenta a intensidade da banda em torno de 272 cm^{-1} se intensifica enquanto que a banda em torno de 260 cm^{-1} diminui. Como o que foi observado através do espectro infravermelho, se houve interação entre os componentes nos compósitos, as energias de interação foram fracas, incapazes de serem determinadas por efeitos de espalhamento ou absorção de luz.

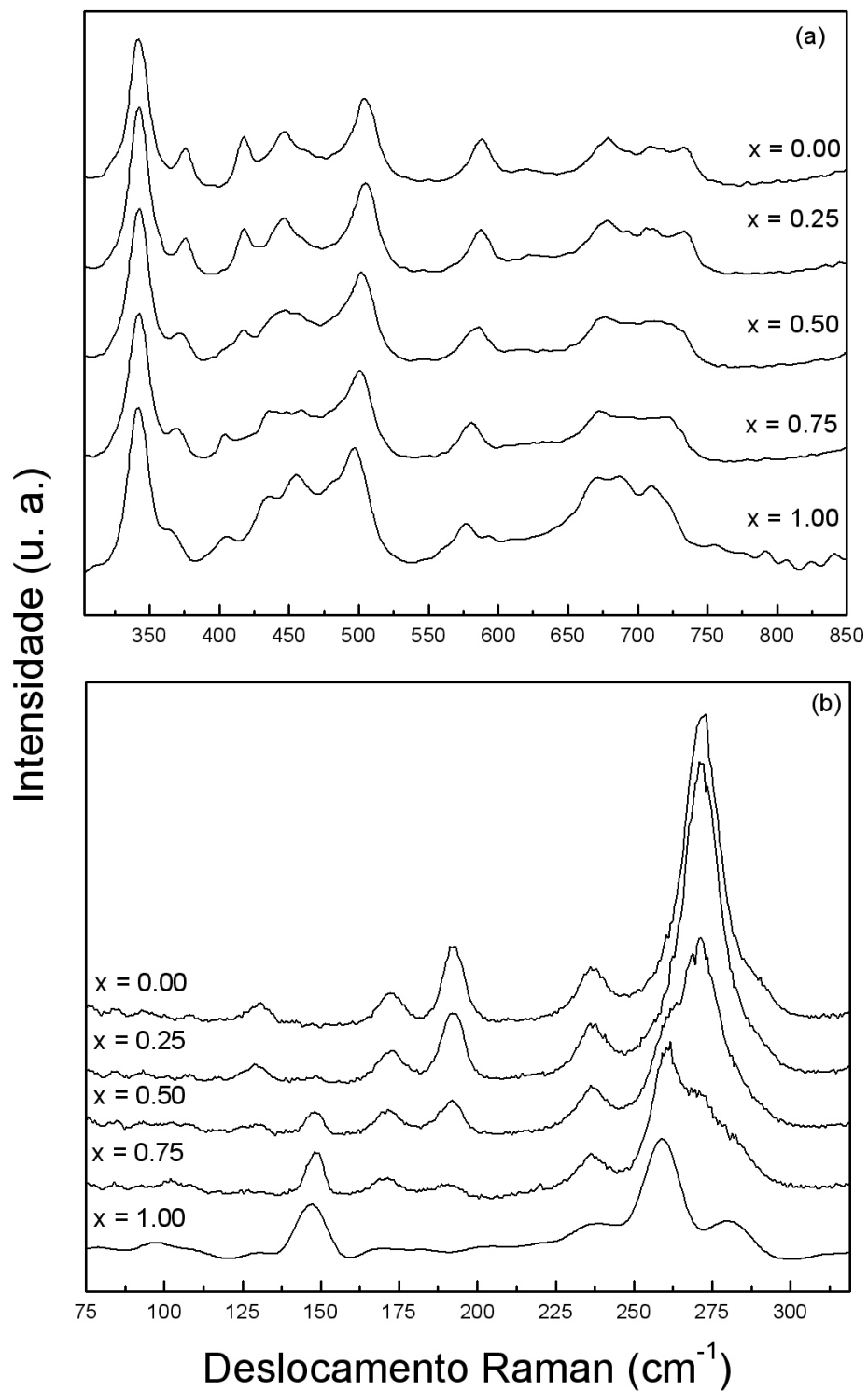


Figura 5.7- Espectros Raman na região de frequência (a) dos modos internos e (b) dos modos externos do sistema $GdIG_xYIG_{1-x}$.

Tabela 5.8- Frequências Raman para as várias concentrações de compósitos GdIG_xYIG_{1-x}.

	x = 0,00	x = 0,25	x = 0,50	x = 0,75	x = 1,00	Modos
1	-	99	99	99	99	T+T ₁ +T ₂
2	130	130	130	130	-	T+T ₁ +T ₂
3	-	147	147	147	147	T+T ₁ +T ₂
4	-	168	168	168	168	T+T ₁ +T ₂
5	172	172	172	172	-	T+T ₁ +T ₂
6	192	192	192	190	-	T+T ₁ +T ₂
7	237	237	237	237	237	L[FeO ₄] ⁵⁻
8	-	259	259	259	259	L[FeO ₄] ⁵⁻
9	272	272	272	272	-	L[FeO ₄] ⁵⁻
10	-	280	280	280	280	L[FeO ₄] ⁵⁻
11	289	289	289	289	-	L[FeO ₄] ⁵⁻
12	308	308	308	308	-	L[FeO ₄] ⁵⁻
13	321	321	321	321	310	v ₄ (E _g)
14	342	342	342	342	342	v ₄ (F _{2g})
15	-	370	370	370	370	v ₄ (F _{2g})
16	376	376	376	376	-	v ₄ (F _{2g})
17	-	-	404	404	404	v ₂ (E _g)
18	418	418	418	-	-	v ₂ (E _g)
19	-	433	433	433	433	v ₂ (E _g)
20	445	445	445	445	-	v ₂ (E _g)
21	-	456	456	456	456	v ₂ (F _{2g})
22	467	467	467	467	-	v ₂ (F _{2g})
23	-	496	496	496	496	v ₂ (A _{1g})
24	504	504	504	504	-	v ₂ (A _{1g})
25	-	576	576	576	576	v ₃ (F _{2g})
26	587	587	587	587	-	v ₃ (F _{2g})
27	622	622	622	622	-	v ₃ (E _g)
28	-	671	671	671	671	v ₃ (F _{2g})
29	677	677	677	677	-	v ₃ (F _{2g})
30	-	685	685	685	685	v ₁ (E _g)
31	712	712	712	712	712	v ₁ (E _g)
32	735	733	733	733	-	v ₁ (A _{1g})

De acordo com a Figura 5.7(a) foi possível observar para o YIG ($X=0$), quatro estruturas de modos; três entre 650 e 750 cm^{-1} , duas de 550 até 650 cm^{-1} , quatro entre 390 e 550 cm^{-1} e três no intervalo de 300 até 390 cm^{-1} . Todos estes modos devem ser associados às vibrações internas das unidades poliatômicas, enquanto que na parte de baixos números de onda ($\nu < 300\text{ cm}^{-1}$) estão localizados os modos tipo translacionais (T) dos vários portadores (R^{3+} , $[\text{FeO}_4]^{5-}$ e/ou $[\text{FeO}_6]^{9-}$) (Figura 5.7(b)). A seqüência dos modos vibracionais acima de 300 cm^{-1} foi $\nu_4 < \nu_2 < \nu_3 < \nu_1$. O desdobramento dos modos degenerados do tetraedro livre tem sua origem nas distorções características exibidas por este grupo nas granadas [12]. As designações de todos os modos observados estão descritos, como foi relatado anteriormente, na Tabela 5.8, onde os valores concordam com o número predito de fônos ativos.

Como uma regra, os espectros Raman e infravermelho da série $\text{GdIG}_X\text{YIG}_{1-X}$ podem ser interpretados como uma combinação linear dos espectros dos compostos puros. Esse efeito é claramente evidenciado pela observação que não existe dependência do número de onda dos fônos com a concentração da amostra. Nesse sentido, a espectroscopia vibracional contribuiu para caracterizar o sistema como um compósito ao invés de uma solução sólida, confirmando os resultados observados por DRX.

5.2.3. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

Para obter informações acerca dos sítios ocupados pelos átomos de ferro dos compósitos foi utilizada a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . Os espectros para todas as amostras estão ilustrados na Figura 5.8. Os mesmos são considerados como superposições de dois sub-espectros: um sexteto (linha contínua) correspondente aos átomos de ferro do sítio octaédrico [16a] e outro sexteto (linha pontilhada) é relativo aos átomos de ferro do sítio tetragonal (24d) [92, 93]. A linha contínua mais espessa indica o ajuste dos dados experimentais. No sistema $\{\text{R}_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$, onde R pode ser Gd ou Y, ambos os átomos de ferro estão na forma iônica de Fe^{3+} . Os parâmetros hiperfinos, assim como a percentagem de ferro ocupada por um determinado sítio, estão listados na Tabela 5.9.

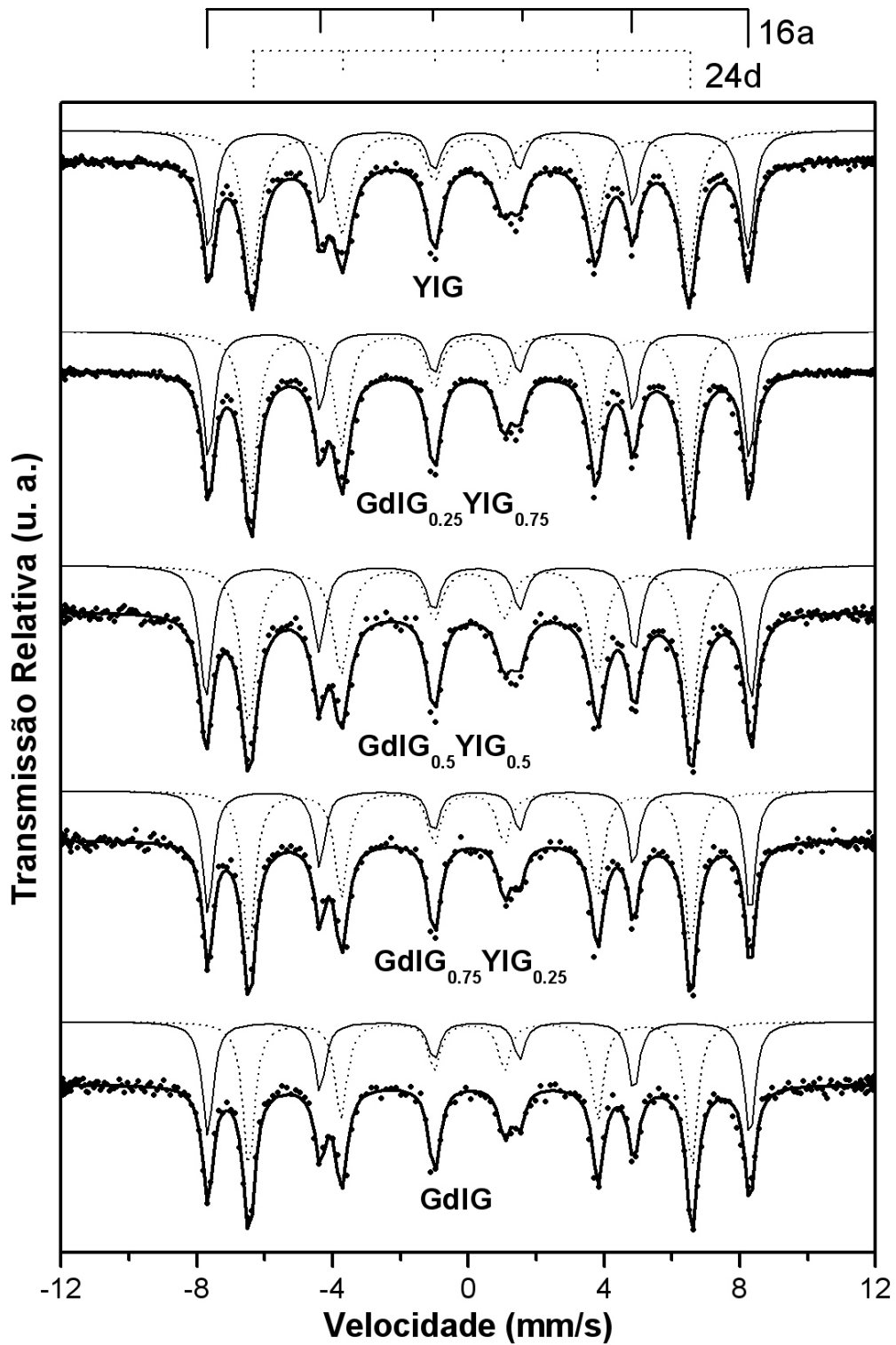


Figura 5.8- Espectro Mössbauer do composto $GdIG_xYIG_{1-x}$, onde --- é relativo ao subspectro do Fe na simetria tetraédrica (24d) e — corresponde ao Fe no sítio octaédrico [16a].

Tabela 5.9- Parâmetros Mössbauer dos compósitos de GdIG_xYIG_{1-x}.

Amostras	Sítios	Parâmetros Hiperfinos			P (%)
		δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B_{HF} (T)	
YIG	24d	0,149(1)	0,043(2)	39,91(1)	62
	16a	0,377(1)	0,041(3)	49,25(1)	38
GdIG_{0,25}YIG_{0,75}	24d	0,140(1)	0,033(1)	40,09(1)	61
	16a	0,383(1)	0,064(1)	49,39(1)	39
GdIG_{0,50}YIG_{0,50}	24d	0,153(1)	0,021(1)	40,42(1)	59
	16a	0,381(1)	0,055(2)	49,81(1)	41
GdIG_{0,75}YIG_{0,25}	24d	0,151(1)	0,020(2)	40,37(1)	60
	16a	0,385(1)	0,072(3)	49,54(1)	40
GdIG	24d	0,161(1)	0,029(2)	40,48(1)	58
	16a	0,387(1)	0,053(2)	49,52(2)	42

Parâmetros: δ se refere ao deslocamento químico ou isomérico; Δ é relativo ao desdobramento quadrupolar; B_{HF} é o campo magnético hiperfino; P significa a percentagem de ferro no sítio (erro $\sim 3\%$).

As ligações químicas do Fe-O para o sistema tetraédrico são menores do que no octaédrico das granadas, como foi observado por DRX. O aumento da covalência aumenta a densidade de elétrons 4s no núcleo de ferro [94] e, conseqüentemente, diminui ambos o campo hiperfino (B_{HF}) e o deslocamento isomérico (δ) [95], pois os mesmos são dependentes do ambiente eletrônico do átomo de ferro [96]. Gibb [97] alerta sobre a evidência de um efeito indutivo nas ligações dos átomos adjacentes. A conhecida diminuição do δ com a redução da coordenação de 6 para 4 é um resultado da remoção do centro de simetria que permite aumentar a covalência com os orbitais 4p.

O comportamento comentado acima está ilustrado na Figura 5.9, onde os parâmetros hiperfinos para os dois sítios (d e a) presentes nos compósitos estão em função da quantidade de GdIG existente na amostra. O sítio octaédrico possuiu valores de δ e B_{HF}

superiores ao tetraédrico ao longo de toda variação de composição do sistema $GdIG_xYIG_{1-x}$. Entretanto, a variação entre esses valores para cada sítio foi bastante discreta, com um perfil próximo ao linear.

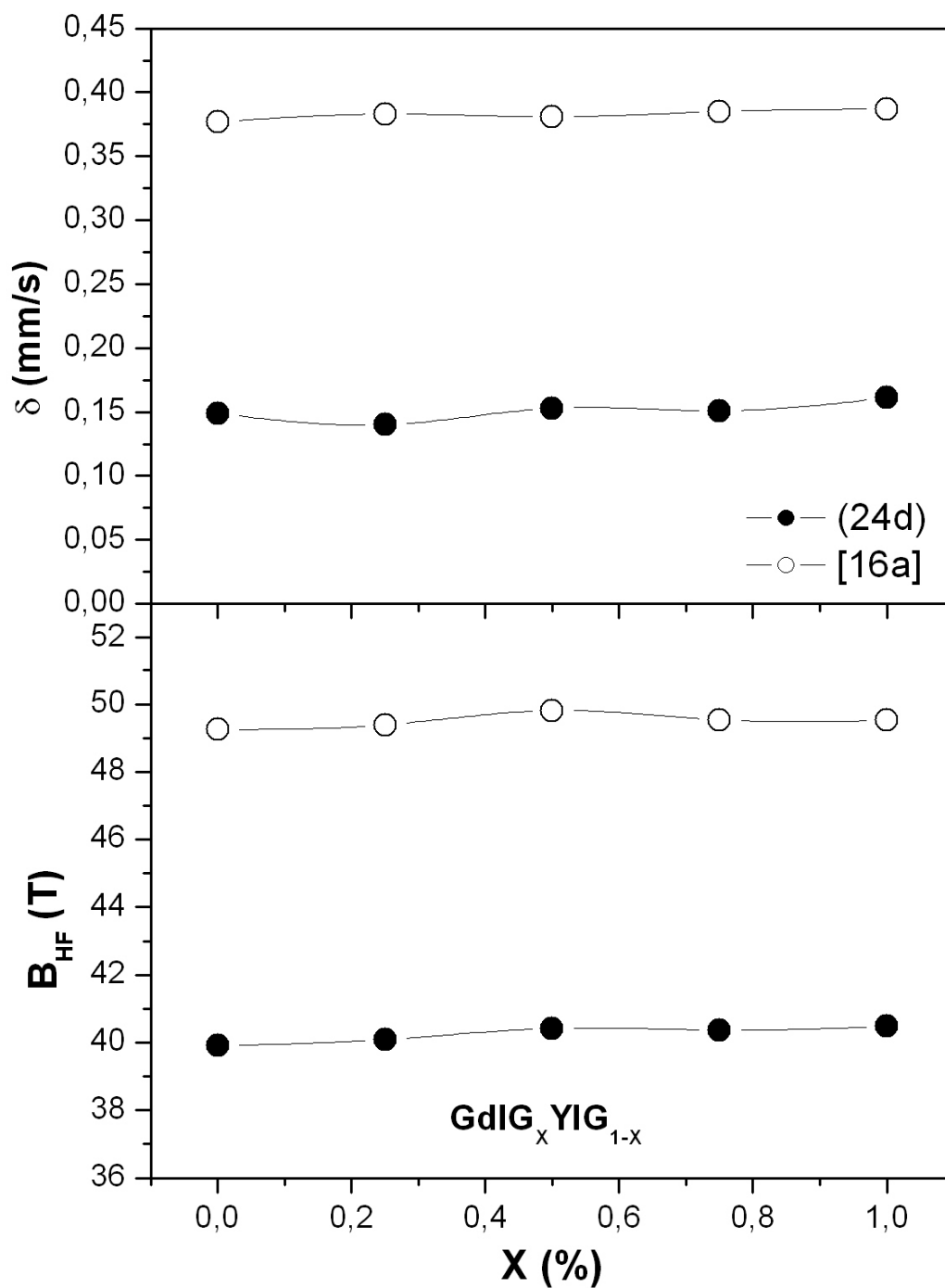


Figura 5.9- Parâmetros hiperfinos dos compostos de $GdIG_xYIG_{1-x}$ em função da composição de GdIG nas amostras.

Joseyphus e colaboradores [98] estudaram o espectro Mössbauer do GdIG e seus parâmetros hiperfinos são similares aos encontrados neste trabalho. Esses parâmetros, tanto das amostras puras como para os compósitos, apresentaram valores próximos. Esse resultado pode ser explicado pelo fato do YIG e do GdIG possuírem o mesmo tipo de estrutura cristalina. A pequena quantidade de fase antiferromagnética ($GdFeO_3$ e $YFeO_3$) identificada por DRX não foi observada por espectroscopia Mössbauer, pois as mesmas também são representadas por um sexteto, com parâmetros hiperfinos similares ao sítio [16a] da granada [99]. Logo, como essas fases possuíam pequenas concentrações, quando comparadas às granadas, seus sub-espectros ficaram omitidos.

Os parâmetros hiperfinos para os compostos puros de YIG e GdIG são muito próximos, de forma que os sítios [16a] e (24d) para ambos também apresentam similaridade. Ao conceber o material compósito ficou difícil separar as contribuições dos sítios provenientes de cada fase.

5.2.4. Microscopia eletrônica de varredura e ensaios de microdureza

A morfologia dos grãos da superfície dos compósitos foi caracterizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As mesmas estão representadas pelas Figuras 5.10 a 5.14 com um fator de ampliação de 5000X. Os grãos de todas as amostras exibiram morfologia do tipo esférica, com existência de aglomerados. Por inspeção visual foi possível observar que os grãos de YIG são aparentemente menores que os de GdIG, como está demonstrado nas Figuras 5.10 e 5.14, respectivamente. Pode-se notar que o aumento da concentração de GdIG, na composição do compósito, promoveu crescimento do tamanho de grão e melhor sinterização da peça cerâmica.

A diminuição dos espaços vazios, ao longo das regiões de contato entre as partículas adjacentes, foi observada para todas as amostras. Essa maior coalescência contribuiu para aumentar a densificação do material. As amostras de composições intermediárias (Figuras 5.11 a 5.13), exibiram esse comportamento com bastante nitidez. Com a análise dessas micrografias foi possível identificar também a presença de microburacos ao longo da região analisada.

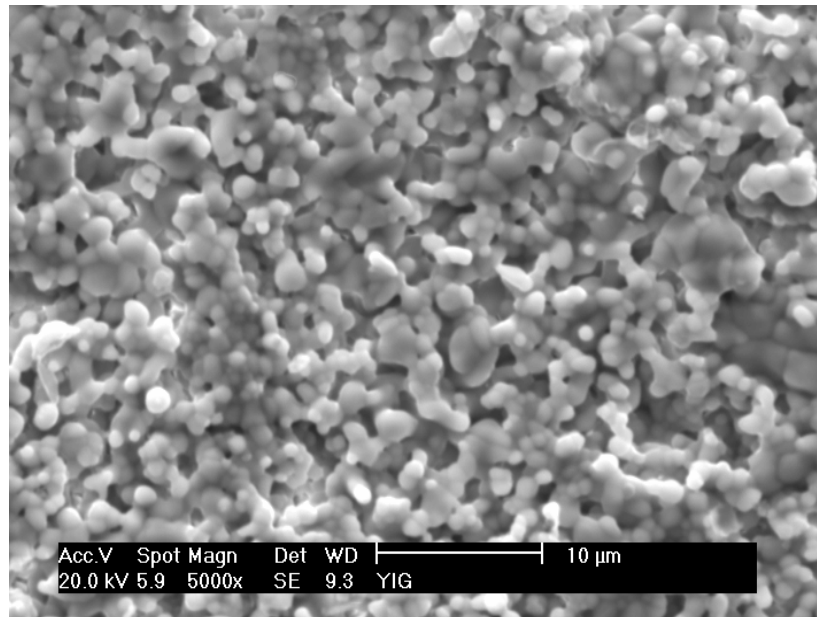


Figura 5.10- Micrografia do YIG com um fator de ampliação 5000X.

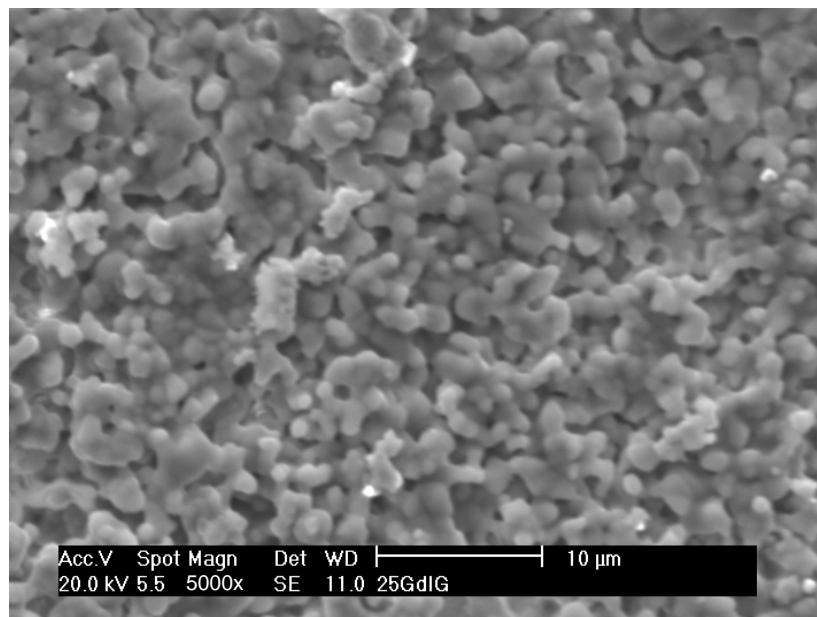


Figura 5.11- Micrografia do GdIG_{0,25}YIG_{0,75} com um fator de ampliação 5000X.

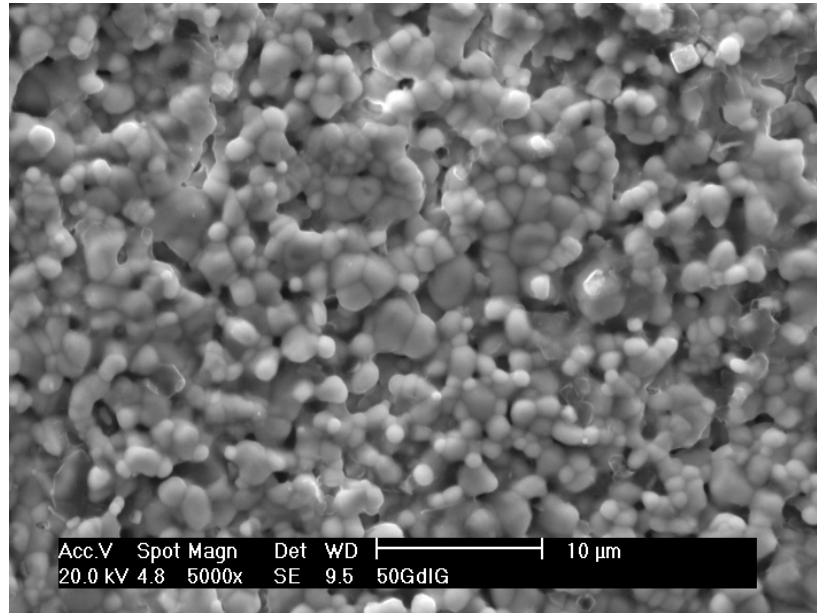


Figura 5.12- Micrografia do GdIG_{0,5}YIG_{0,5} com um fator de ampliação 5000X.

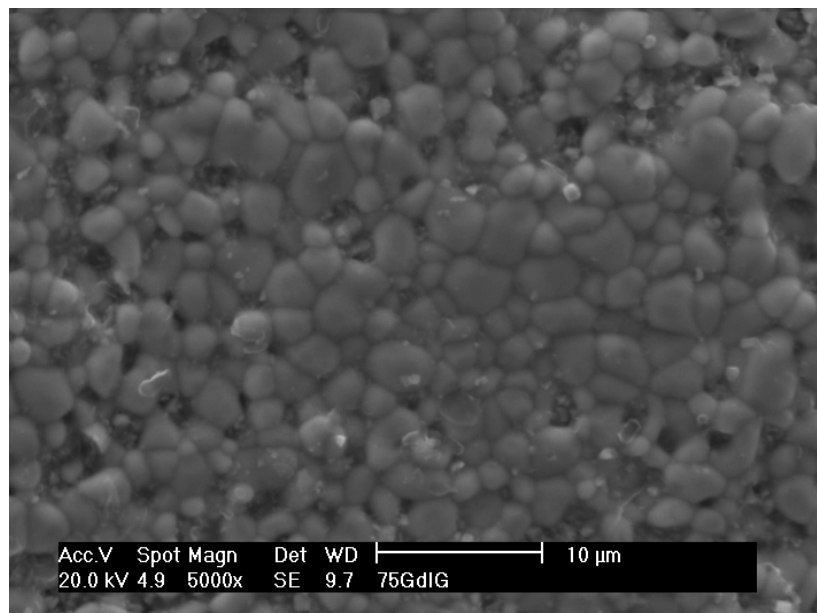


Figura 5.13- Micrografia do GdIG_{0,75}YIG_{0,25} com um fator de ampliação 5000X.

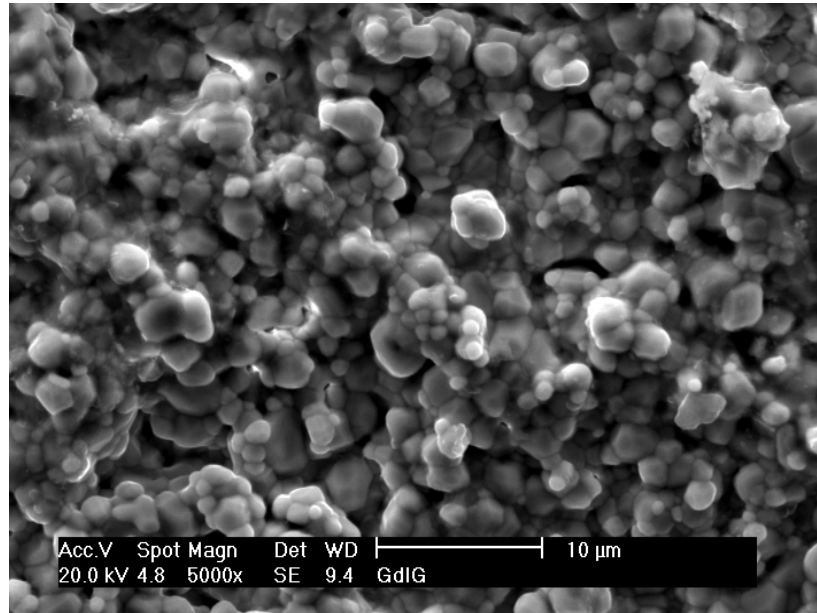


Figura 5.14- Micrografia do GdIG com um fator de ampliação 5000X.

A Figura 5.15 (a) ilustra como a densidade do compósito segue o modelo da regra das misturas proposto por Lichtenecker [100, 101].

$$\ln D_m = X_{YIG} \ln D_{YIG} + X_{GdlG} \ln D_{GdlG} \quad (5.1)$$

onde D_m é a densidade teórica, X e D do segundo termo são as quantidades mássicas percentuais e a densidade experimental obtida pelo método de Arquimedes para cada fase na mistura, respectivamente. Com base nesse modelo pode-se observar que a densidade do compósito variou linearmente em função do incremento de GdlG, confirmando os resultados obtidos pelo MEV, onde a presença dessa fase contribuiu com o aumento da densificação da peça.

A Tabela 5.10 fornece os valores experimentais da densidade (D) utilizados para a construção do modelo visto anteriormente, além de apresentar a densidade relativa (D_r). Este último foi calculado em relação à densidade da célula unitária das fases individuais presentes nas amostras. Os valores de D_r se apresentaram satisfatórios no que diz respeito à sinterabilidade da peça cerâmica.

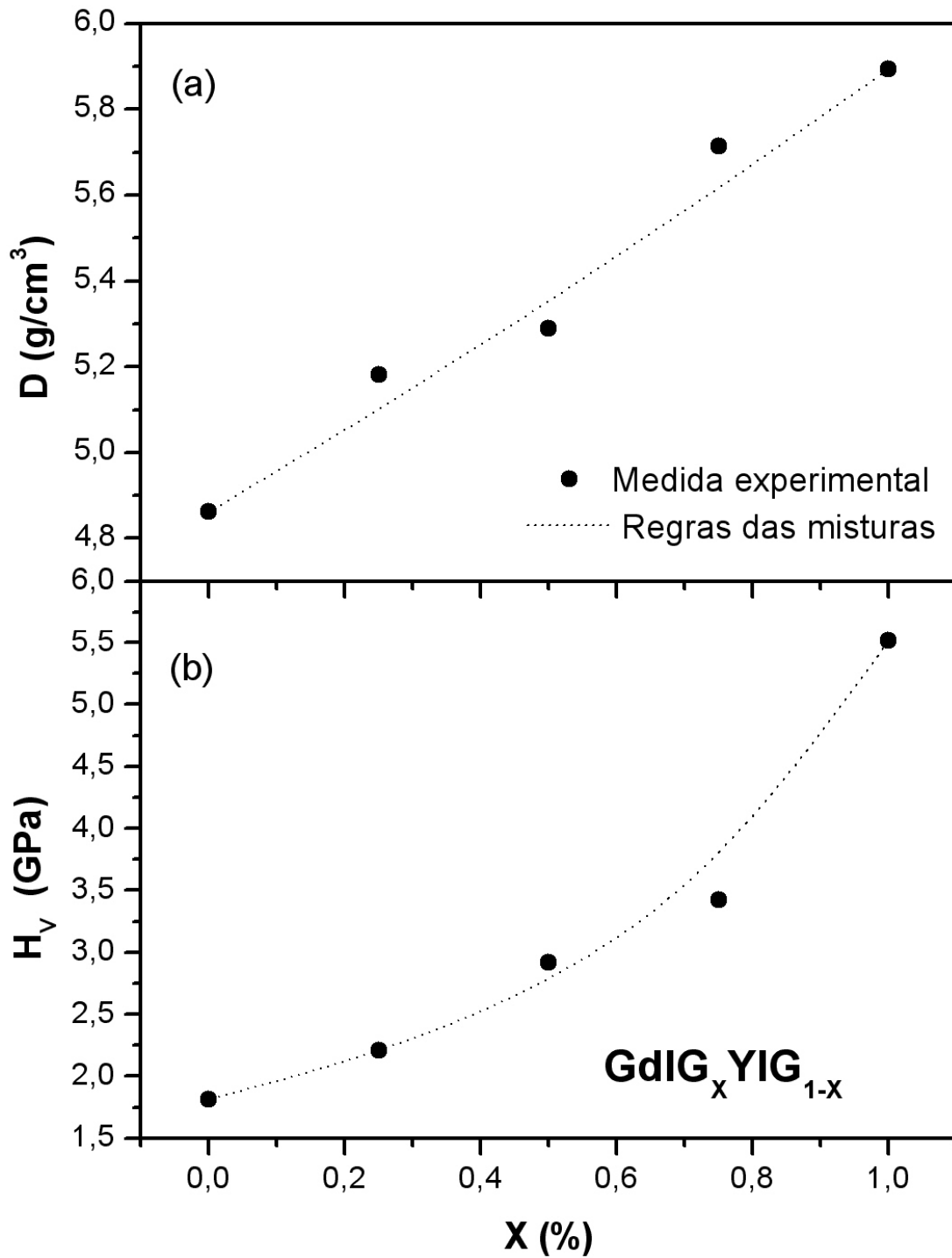


Figura 5.15- Densidade (a) e microdureza de Vickers (b) em função da composição mássica (%) do GdIG nos compósitos.

Kim e colaboradores [102], ao estudarem as propriedades dielétricas em microondas de alguns materiais com estrutura do tipo granada, relataram que maiores valores de D_r são essenciais para um melhor desempenho de dispositivos eletrônicos em microondas. Os mesmos também observaram que o agente de sinterização, como o que foi utilizado neste trabalho, foi essencial para aumentar a sinterabilidade das cerâmicas. Além desses fatores o D_r também pode ser melhorado com o aumento da temperatura de sinterização da amostra, como o que foi obtido por pesquisas anteriores para o YIG sinterizado por radiação de microondas [103].

Tabela 5.10- Densidade (D), densidade relativa (D_r), microdureza de Vickers (H_V) e relação de massa atômica Fe/Y e Gd/Fe obtido pelo EDX [Razão (Valor Teórico)].

X (%) (GdIG _X YIG _{1-X})	D (g/cm ³)	D _r (%)	H _V (GPa)	Razão em massa	
				Fe/Y	Gd/Fe
1,00	5,89	91,23	5,51	-	1,73 (1,69)
0,75	5,71	93,19	3,42	-	-
0,5	5,29	88,96	2,92	1,05 (2,09)	0,78 (0,84)
0,25	5,18	90,62	2,20	-	-
0,00	4,86	88,27	1,81	1,09 (1,05)	-

A microdureza de Vickers (H_V) foi medida para se obter maiores informações acerca da microestrutura dos compósitos (Fig. 5.15 (b)). O experimento mostrou que, similarmente a densidade, o H_V também aumenta com a adição de GdIG, ou seja, quando a densidade do compósito policristalino GdIG_XYIG_{1-X} cresce, H_V também se eleva. Contudo, o comportamento deste último não foi linear. A regra da mistura que melhor se aproximou dos valores experimentais foi a [36, 104]:

$$H_{V(m)} = \frac{H_{V(YIG)}H_{V(GdIG)}}{H_{V(YIG)}X_{GdIG} + H_{V(GdIG)}X_{YIG}} \quad (5.2)$$

onde $H_{V(m)}$ é a microdureza teórica de Vickers, H_V e X no segundo termo são a microdureza de Vickers experimental e as quantidades mássicas percentuais para cada fase na mistura, respectivamente. Os valores de H_V , obtidos experimentalmente para a construção desse modelo, estão discriminados na Tabela 5.10. As regras das misturas são

importantes na investigação do comportamento de um compósito e são aplicadas a diferentes propriedades e arranjos físicos das fases [105]. Os mesmos são essenciais para prever o comportamento do compósito a partir das fases individuais

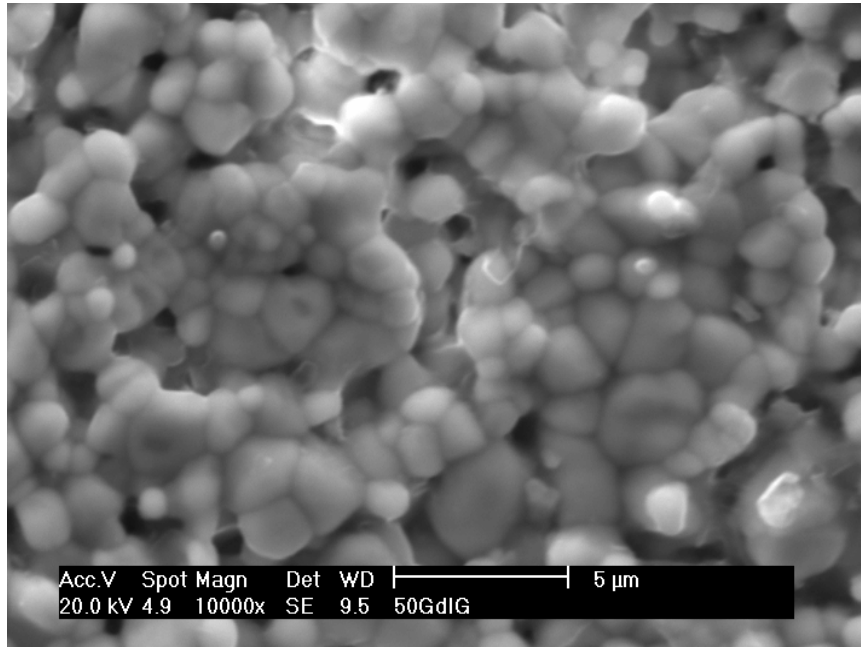
Existe uma relação entre a microestrutura do compósito $GdIG_xYIG_{1-x}$, sua densidade e H_V . Sirdeshmukh e colaboradores [106] apresentaram uma correlação entre o H_V e o parâmetro de rede para um grupo de cristais de terras raras. Seus resultados indicaram uma diminuição do H_V com o aumento do parâmetro de rede. Nos resultados apresentados no presente trabalho ocorreu um comportamento totalmente oposto, pois o YIG apresentou parâmetro de rede ($12,3760(1)\text{Å}$) ligeiramente inferior ao GdIG ($12,4401(1)\text{Å}$) (Tabela 5.5) e o H_V deste último foi maior. A explicação para esse resultado se encontra nas propriedades extrínsecas das amostras, pois o experimento relatado no trabalho citado foi realizado com monocristais enquanto no presente estudo foram utilizadas amostras policristalinas.

Um policristal consiste de uma coleção de muitos monocristais minúsculos ligados entre si. A interface entre o cristal ou do contorno de grão é complexa, além da interatividade da mesma. A densidade de uma amostra policristalina é influenciada pelo tratamento térmico empregado na sinterização da peça, pois a porosidade do material diminuirá em função do aumento do tamanho do grão e isso refletirá diretamente em seu valor de H_V [107]. Entretanto, quando a medição de H_V é realizada em um monocristal, a superfície do mesmo é polida e o experimento é realizado em uma direção preferencial, logo, a regularidade do sistema contribui para comparação entre comprimento de ligação e H_V [106].

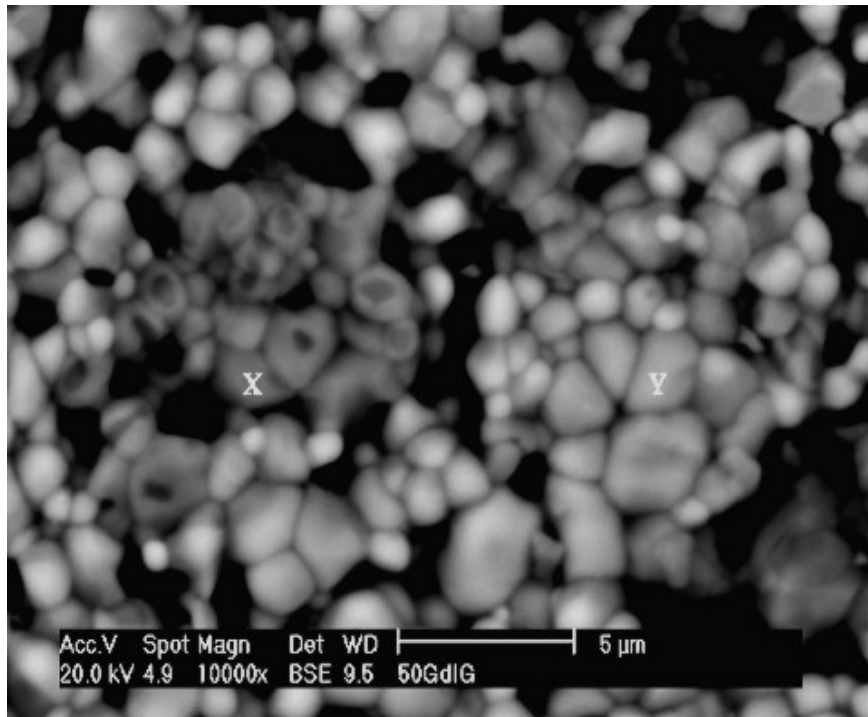
A Figura 5.16 (a) apresenta o MEV para a amostra $GdIG_{0,5}YIG_{0,5}$, com um fator de ampliação de 10000X, no mesmo método de aquisição das micrografias das Figuras 5.10 a 5.14, ou seja, a imagem foi obtida com os elétrons secundários (SE) emergentes da superfície da amostra. A Figura 5.16 (b) exibe a mesma região onde a imagem da Figura 5.16 (a) foi capturada, porém na aquisição da mesma foi utilizado o detector para elétrons retro-espalhados (BSE). A emissão dos BSE aumenta com o número atômico do material da amostra, o que permite obter imagens contrastando regiões de diferente composição elementar [108]. Portanto, podem-se observar as duas fases que formam o compósito pela diferença de contraste. Os grãos originários da fase GdIG (rotulados por Y) são mais claros

do que o YIG (rotulados por X), possuindo forma e tamanho similares, impossíveis de serem distinguidos pelo MEV com emissão de SE.

A micrografia da Figura 5.17, obtida com um fator de ampliação de 20000X e com o detector de BSE, exhibe um grão de GdIG (cor clara) circundado por grãos maiores de YIG (cor escura) na amostra $GdIG_{0,5}YIG_{0,5}$, além de regiões de aglomerados de grãos de GdIG. De acordo com essa micrografia foi possível concluir que existe uma boa distribuição dos grãos oriundos das duas fases individuais do compósito, transformando o material mais homogêneo. Essa evidência confirma a formação do compósito, pois há separação física entre os grãos das fases, quando analisada a um nível microscópico. Mao e colaboradores [16] observaram uma morfologia bastante similar quando adicionaram CeO_2 na composição do YIG, conseguindo identificar os grãos na microestrutura do material. Com essa análise foi possível esclarecer como os grãos de ambas as fases estavam dispersas no compósito.



(a)



(b)

Figure 5.16- Micrografia do $GdIG_{0.5}YIG_{0.5}$ no modo SE (a) e BSE (b) com um fator de ampliação 10000X. Onde X se refere aos grãos de YIG e Y aos de GdIG.

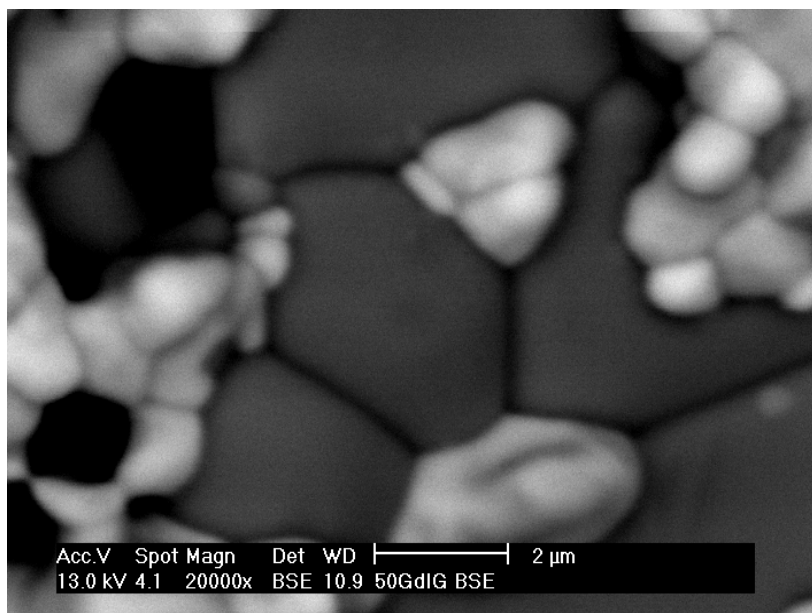


Figura 5.17- Micrografia do GdIG_{0,5}YIG_{0,5} no modo BSE com um fator de ampliação 20000X.

Os espectros de energia dispersiva de raios-x (EDX) para as amostras de YIG (Figura 5.18 (a)) e GdIG (Figura 5.18 (d)) foram obtidos sobre a área total das micrografias apresentadas nas Figuras 5.10 e 5.14, respectivamente. Como já era esperado, o gadolínio (Gd), ítrio (Y), ferro (Fe) e oxigênio (O) foram os principais elementos encontrados nas amostras. O Carbono observado está relacionado com o método de preparação das amostras para obtenção das micrografias. Estas foram liofilizadas e cobertas com uma camada de carbono de aproximadamente 30 nm de espessura para que houvesse condução eletrônica na superfície das amostras.

A Tabela 5.10 apresenta os valores teóricos e experimentais da razão de massa atômica do Fe/Y e Gd/Fe retirados do EDX das amostras GdIG, GdIG_{0,5}YIG_{0,5} e YIG. Os valores teóricos, entre parêntesis, foram calculados respeitando a estequiometria de cada componente da amostra. Os mesmos estão próximos aos encontrados experimentalmente, exceto a razão Fe/Y para o GdIG_{0,5}YIG_{0,5}, que sugeriu uma deficiência do elemento ferro. Entretanto, estes resultados são aceitáveis e dão uma idéia semiquantitativa da presença dos elementos na composição da amostra.

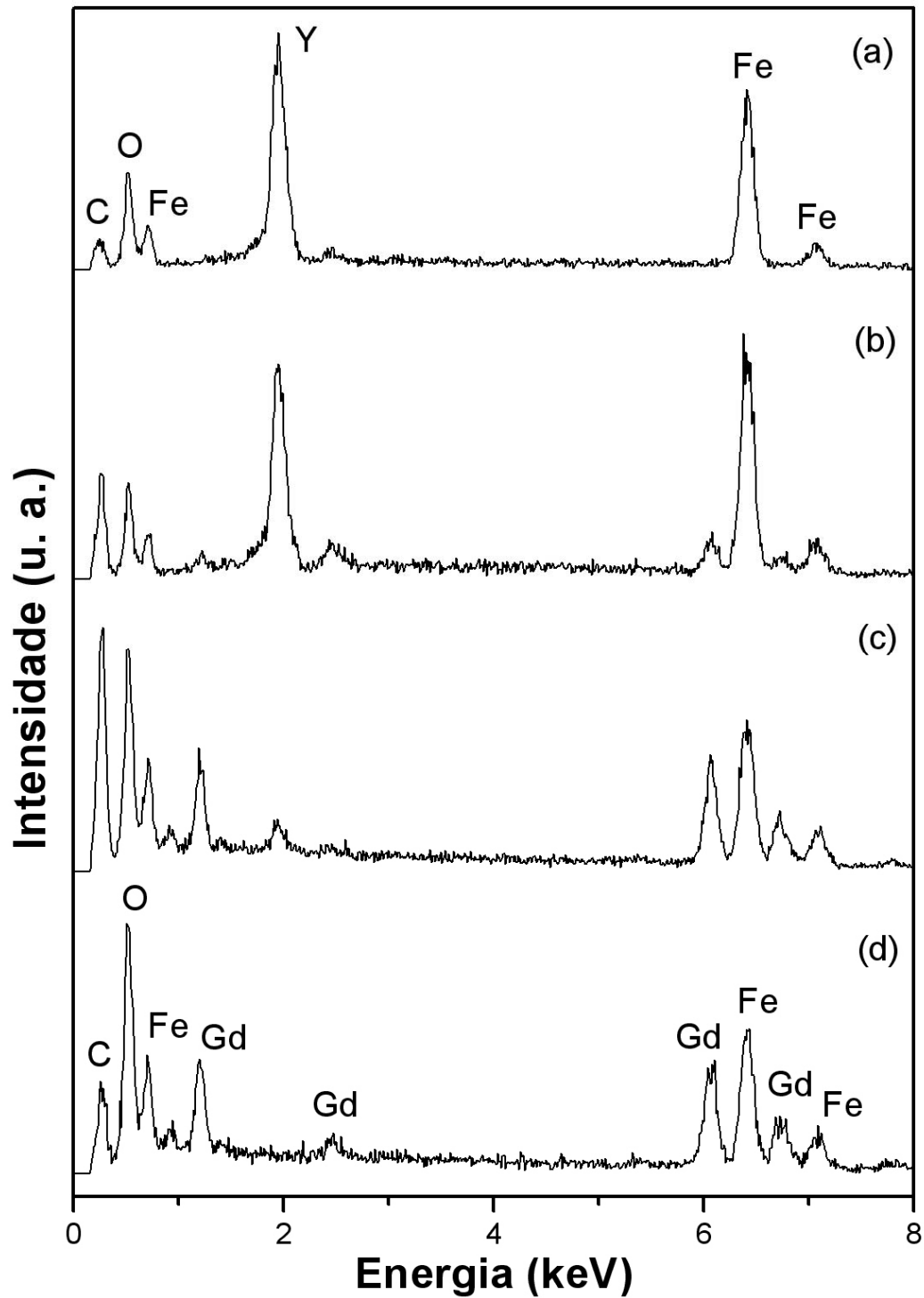


Figura 5.18- Espectros de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX): (a) e (d) foram obtidos em toda a região (5000X) da micrografia do YIG e GdIG, respectivamente; (b) e (c) são relativos ao grãos X e Y (10000X) do composto $GdIG_{0,5}YIG_{0,5}$, respectivamente.

O EDX da amostra GdIG_{0,5}YIG_{0,5} foi realizado pontualmente na superfície dos grãos X (Figura 5.18 (b)) e Y (Figura 5.18 (c)) apresentados na micrografia da Figura 5.16 (b). O objetivo desse procedimento foi de confirmar os resultados obtidos pela inspeção do contraste na imagem gerada pelo efeito do BSE (Figura 5.16 (b)). Entretanto, o EDX do grão X apresentou certa quantidade de Gd, como o que ocorreu para o grão Y que exibiu a presença do elemento ítrio. Esse resultado é justificado pelo fato dos elétrons retroespalhados de cada grão alvo influenciarem nas partículas vizinhas, logo a energia dispersiva recebida pelo detector provém também dos grãos adjacentes.

5.2.5. Medidas elétricas

A Figura 5.19 exibe a parte real (ϵ_r') e imaginária (ϵ_r'') da permissividade dielétrica dos compósitos, além da tangente de perda dielétrica ($\text{tg}\delta_E$), onde nenhum fenômeno de relaxação dielétrica foi manifestado. Os valores de ϵ_r' (Figura 5.19 (a)) para as amostras analisadas são praticamente constantes, na faixa de frequência estudada, onde o GdIG possuiu maiores valores de ϵ_r' (8,76 em 1GHz). Para as amostras GdIG_{0,5}YIG_{0,5} e YIG o $\text{tg}\delta_E$ apresenta valores mínimos em aproximadamente 100MHz ($2,5 \cdot 10^{-3}$ e $3,2 \cdot 10^{-3}$, respectivamente). Os valores de $\text{tg}\delta_E$ para o GdIG decrescem até atingir um mínimo em 1GHz ($6,0 \cdot 10^{-4}$).

O gráfico da Figura 5.20 apresenta o ϵ_r' para frequências inferiores a 1MHz em função da composição do compósito. Foi possível observar que existe uma tendência do ϵ_r' tornar-se maior com a adição de GdIG no compósito, pois o acréscimo desse componente torna a cerâmica mais densa. Portanto, mudanças microestruturais nos materiais refletem em variações das propriedades dielétricas. Com relação à frequência, pode-se verificar que os valores de ϵ_r' , para cada amostra, permanecem relativamente próximos.

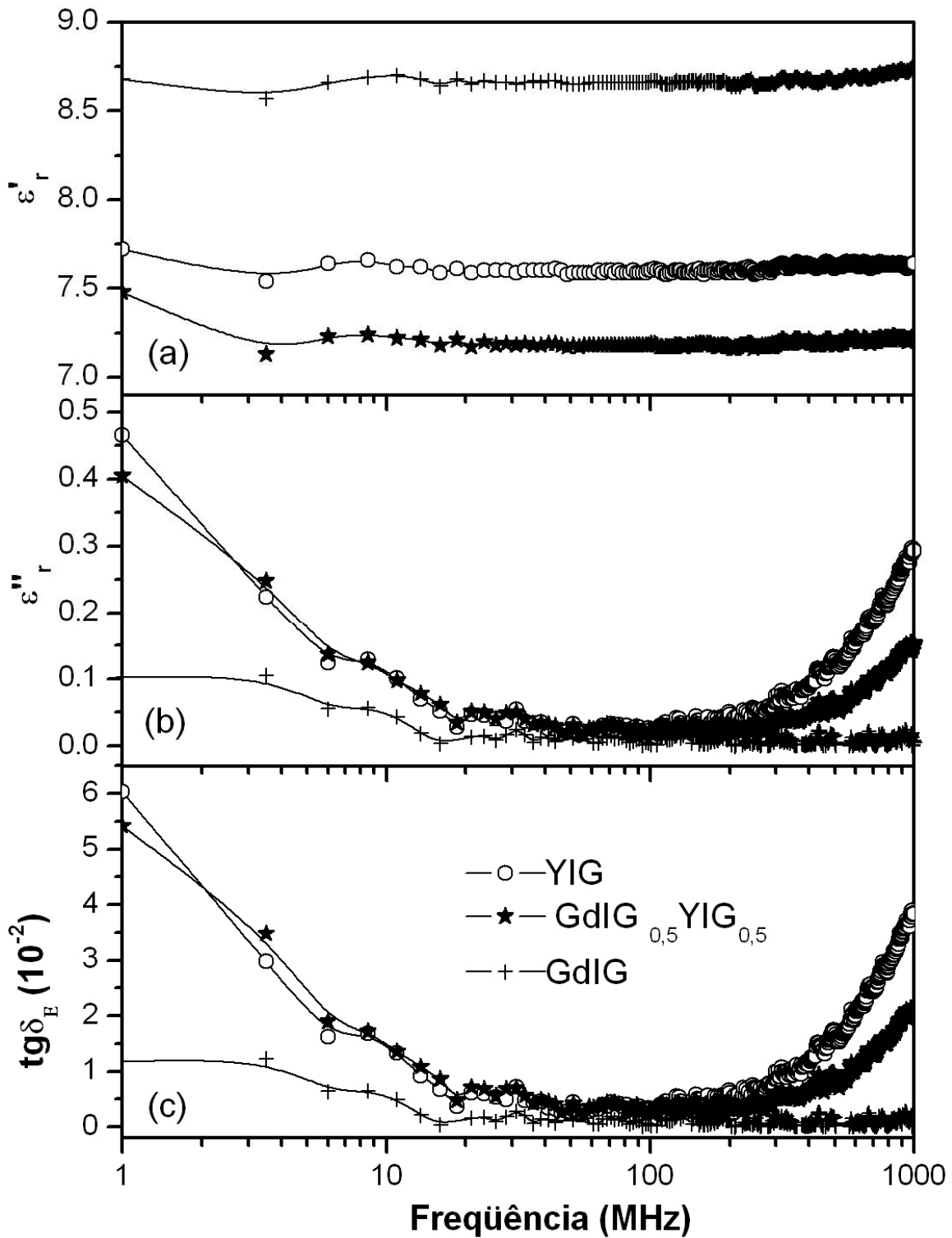


Figura 5.19- Medidas dielétricas da série $\text{GdIG}_X\text{YIG}_{1-X}$: (a) ϵ_r' (b) ϵ_r'' e (c) $\text{tg}\delta_E$.

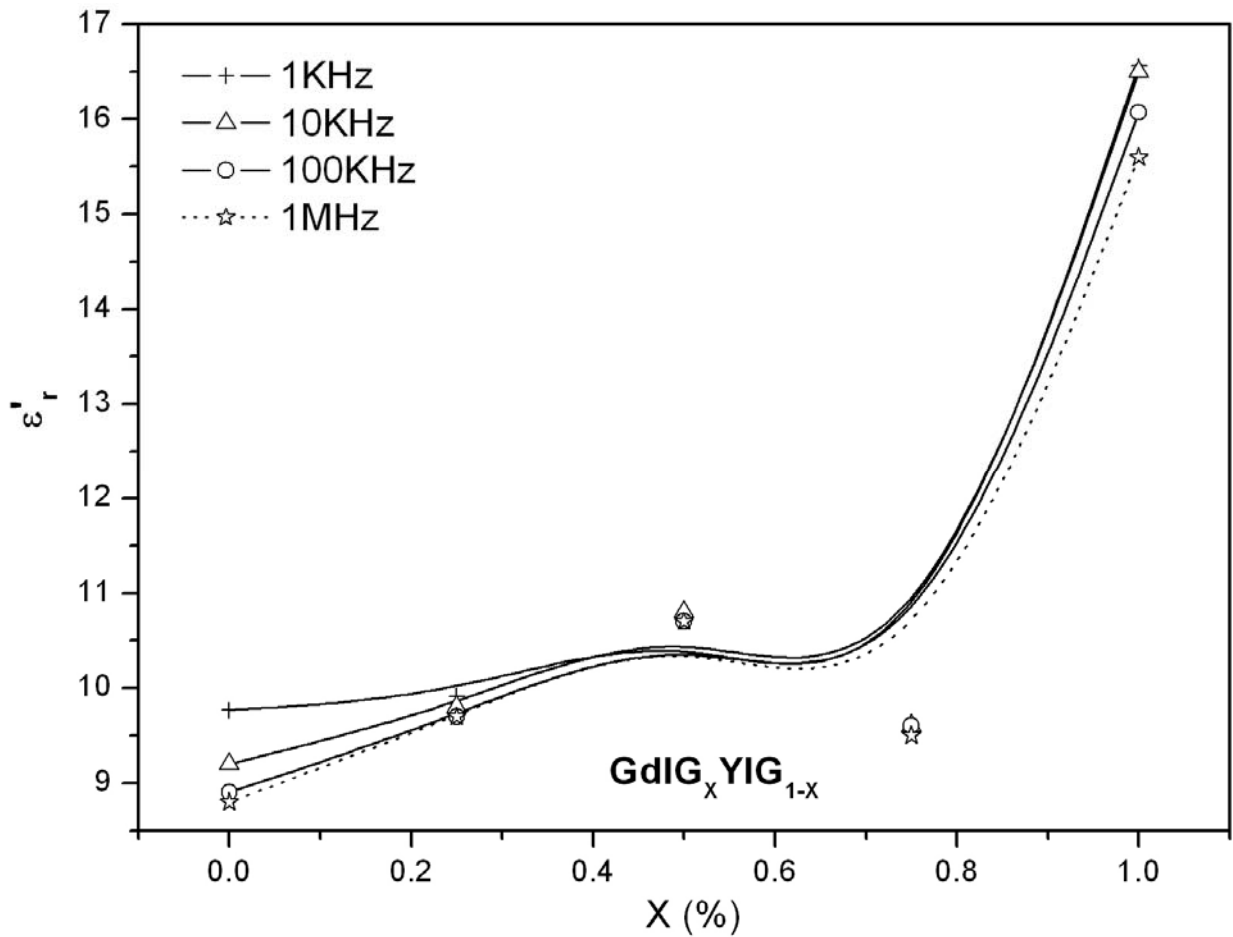


Figura 5.20- Variação da permissividade dielétrica (ϵ_r') em função da composição de GdIG nos compósitos.

A Tabela 5.11 denota os valores da resistividade (ρ) em frequência alternada para as amostras. Em geral, a resistividade das ferritas na temperatura ambiente reside na faixa de 10^{-1} até $10^6 \Omega\text{m}$ [29]. O ρ para o YIG se reduz com o aumento da frequência, alcançando maiores valores em 1MHz ($3,87 \cdot 10^4 \Omega\text{m}$). Entretanto, a ρ do GdIG foi de $1,77 \cdot 10^5 \Omega\text{m}$ para a mesma frequência. O aumento da ρ é desejável para minimizar as perdas de energia nos materiais magnéticos moles [1] e sua possível aplicação.

Tabela 5.11- Propriedades dielétricas e magnéticas da série GdIG_XYIG_{1-X} em 1, 10, 100MHz e 1GHz.

	ϵ_r'	$\text{tg}\delta_E (10^{-2})$	μ_r'	$\text{tg}\delta_M (10^{-2})$	$\rho (\Omega\cdot\text{m})$	$1/\sqrt{\mu_r' \epsilon_r'}$	$\text{tg}\delta_M/\mu_r' (10^{-2})$
1 MHz							
GdIG	8,68	1,17	0,15	225,58	$1,77 \cdot 10^5$	0,87	1503,86
GdIG _{0,5} :YIG _{0,5}	7,48	5,41	10,72	0,88	$4,44 \cdot 10^4$	0,11	0,08
YIG	7,72	6,02	25,57	0,51	$3,87 \cdot 10^4$	0,07	0,02
10 MHz							
GdIG	8,70	0,50	1,50	13,64	$4,13 \cdot 10^4$	0,28	9,09
GdIG _{0,5} :YIG _{0,5}	7,22	1,35	12,12	12,07	$1,84 \cdot 10^4$	0,11	0,99
YIG	7,62	1,32	27,64	15,34	$1,79 \cdot 10^4$	0,07	0,55
100 MHz							
GdIG	8,67	0,02	1,28	10,13	$1,04 \cdot 10^5$	0,30	7,91
GdIG _{0,5} :YIG _{0,5}	7,19	0,25	5,53	68,71	$1,00 \cdot 10^4$	0,16	12,42
YIG	7,60	0,32	10,58	84,18	$7,40 \cdot 10^3$	0,11	7,95
1 GHz							
GdIG	8,76	0,06	1,19	7,63	$3,42 \cdot 10^3$	0,31	6,41
GdIG _{0,5} :YIG _{0,5}	7,22	2,10	1,05	241,17	$1,18 \cdot 10^5$	0,36	229,68
YIG	7,64	3,83	0,24	1713,39	$6,15 \cdot 10^1$	0,74	7139,12

5.2.6. Medidas magnéticas

Para se ter uma idéia da variação do comportamento magnético da série GdIG_XYIG_{1-X} em frequência alternada foram estudadas apenas 3 amostras: GdIG, GdIG_{0,5}YIG_{0,5} e YIG. Foram realizadas medidas de μ_r' , μ_r'' e $\text{tg}\delta_M$ (Figuras 5.21 (a), (b) e (c), respectivamente). Na Figura 5.21 (b) pode ser visto que o YIG apresenta duas ressonâncias aproximadamente em 30 e 100MHz para o μ_r'' . Para o GdIG_{0,5}YIG_{0,5} a primeira ressonância em 30MHz ainda ficou visivelmente presente. Entretanto, nenhuma ressonância foi detectada para o GdIG. Na Figura 5.21 (a) o valor de μ_r' (Tabela 5.11) para o YIG começa em 25,5 (1MHz), depois atravessa um máximo em 27,6 (10MHz) e finalmente decresce com o aumento da frequência, resultando em 0,24 (1GHz). A diminuição de μ_r' e o aumento de μ_r'' são característicos do fenômeno de ressonância. O

mesmo ocorre quando a frequência do campo aplicado coincide com a de precessão natural do material, ou seja, a frequência de Lamor [29].

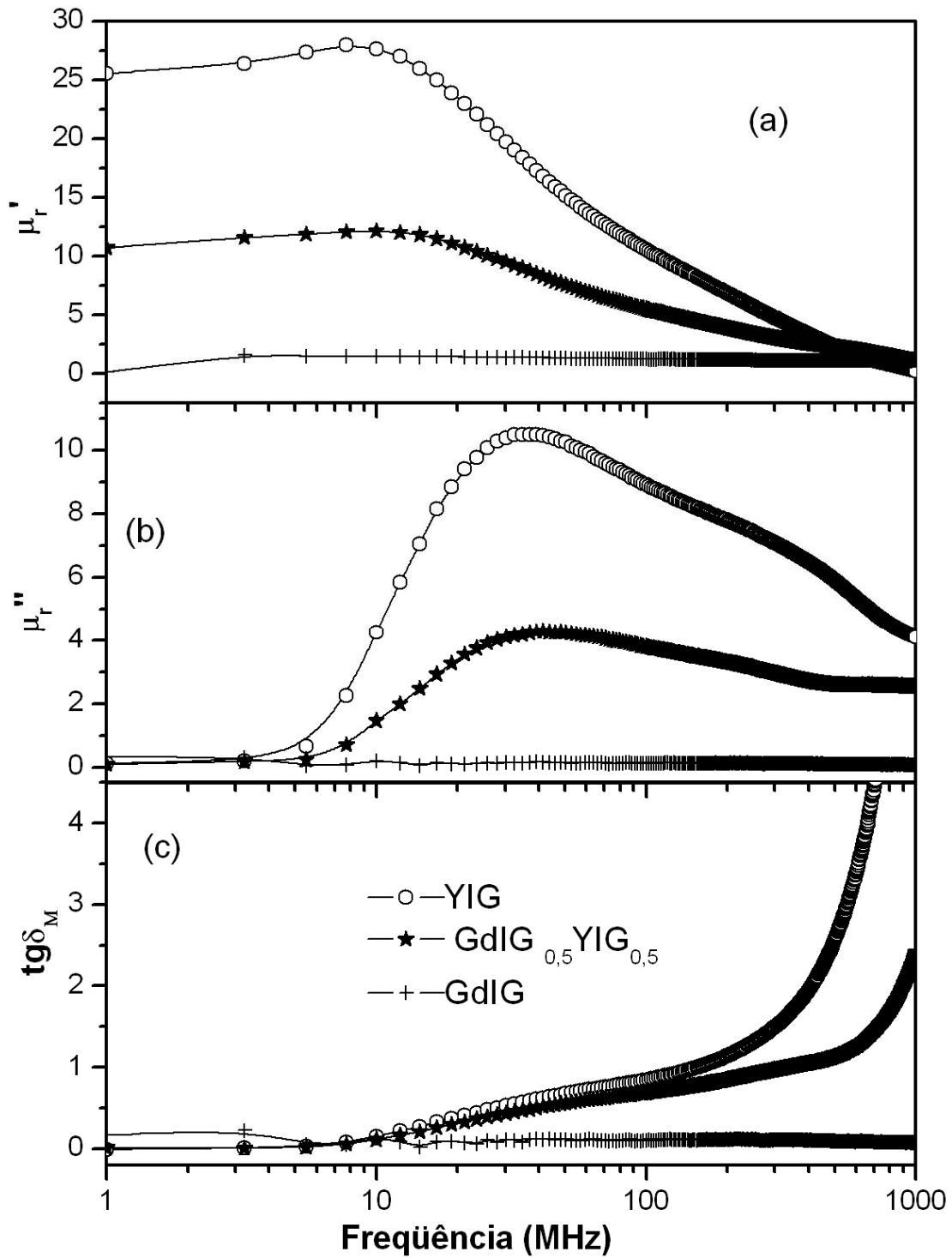


Figura 5.21- Medidas magnéticas da série GdIG-YIG: (a) μ_r' (b) μ_r'' e (c) $\text{tg}\delta_M$.

Krupka e colaboradores [109] determinaram o μ_r' e a $\text{tg}\delta_M$ utilizando um tipo de anel ressoador dielétrico para excitar o modo H_{011} de materiais ferri e ferromagnéticos. Eles também observaram duas ressonâncias magnéticas para o YIG na faixa de frequência em estudo (de 1 MHz até 1 GHz). O comportamento das medidas do YIG e do $\text{GdIG}_{0,5}\text{YIG}_{0,5}$ é praticamente idêntico, pois ambos possuem ressonância. Porém, essa magnitude é superior para o YIG e o aumento da composição do GdIG no composto $\text{GdIG}_X\text{YIG}_{1-X}$ causa diminuição de intensidade, pelo fato do GdIG não apresentar ressonância na faixa de frequência investigada. O $\text{tg}\delta_M$ (Tabela 5.11) para o YIG e $\text{GdIG}_{0,5}\text{YIG}_{0,5}$ aumentou com a frequência aplicada. Já para o GdIG o efeito é contrário, $\text{tg}\delta_M = 7,63 \cdot 10^{-2}$ em 1 GHz.

A ressonância pode ser causada devido aos movimentos das paredes dos domínios. Portanto, mudanças na microestrutura do material podem ser utilizadas para reduzir os efeitos de ressonância [110]. A composição, tamanho de grão, impurezas, atmosfera sinterizante, tamanho e distribuição de porosidade, assim como a frequência, a temperatura e o campo magnético aplicado [101] contribuem significativamente para as propriedades magnéticas. Para o caso do composto $\text{GdIG}_X\text{YIG}_{1-X}$ a densidade e, conseqüentemente o tamanho do grão aumentam com a adição de GdIG. Contudo, deve-se salientar da importância das propriedades intrínsecas dos materiais e que o experimento ocorreu em campo alternado, pois a permeabilidade das ferritas policristalinas somente aumenta com o crescimento do grão quando se assume que os outros fatores permanecem constantes [33].

Os valores do fator de perda magnética ($\text{tg}\delta_M/\mu_r'$) estão exibidos na Tabela 5.11. Esse fator geralmente se expressa em termos de histerese, correntes de turbilhamento e tangentes de perda residuais [29]. No caso em estudo, os menores valores encontrados foram para o $\text{GdIG}_{0,5}\text{YIG}_{0,5}$ e o YIG ($8 \cdot 10^{-4}$ e $2 \cdot 10^{-4}$, respectivamente) em 1MHz.

Outra importante aplicação dos materiais magnetos-dielétricos está na área da miniaturização, que pode ser alcançada utilizando materiais altamente dielétricos. Contudo, em função do alto valor de ϵ_r' ocorrem grandes confinamentos de campo na região de alta permissividade, que pode ser um problema para o emprego desses materiais como antenas [111]. Outra limitação nesse sentido seria a dificuldade existente no casamento das impedâncias dos componentes. Quando é utilizado um material magneto-dielétrico, fica possível calcular o fator de miniaturização de um futuro componente:

$$\frac{1}{\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} \quad (5.3)$$

Portanto, devem-se usar valores moderados de μ_r e ϵ_r .

Na Tabela 5.11 estão apresentados o fator de miniaturização para as amostras estudadas. Pode-se observar que o YIG possui o maior fator de miniaturização; 93% em 1 e 10MHz, que diminui para 26% em 1GHz. O GdIG apresenta o melhor comportamento em maiores frequências (69% em 1GHz). Portanto, o GdIG e o GdIG_{0,5}YIG_{0,5} apresentam os maiores fatores em maiores frequências, quando comparados ao YIG.

Foi realizado um estudo da magnetização em dc para se obter informações mais completas sobre as características magnéticas dos compósitos. As Figuras 5.22 a 5.25 ilustram esse comportamento, onde foi possível identificar as curvas de histerese magnética para as amostras nas temperaturas de 100 e 300K. As amostras com as fases individuais (GdIG e YIG) tiveram uma medida adicional em 200K. Todas as amostras estavam na fase ferrimagnética, pois se encontravam abaixo da temperatura de Curie (T_C); 553 K para o YIG e 564 K para o GdIG.

Chen e colaboradores [88] obtiveram uma curva de histerese para o YIG similar à exibida nesse trabalho. O perfil dessas curvas indica que as amostras são materiais ferrimagnéticos moles, pois estas atingiram sua magnetização de saturação (M_S) com a aplicação de campos magnéticos relativamente pequenos, como está demonstrado na Tabela 5.12. A histerese pode ser causada por alguns tipos de fenômenos [12]: interações entre os domínios, anisotropia, força de fricção interna causadas por interstícios, deslocamentos, impurezas etc. Rajendran e colaboradores [110], ao estudarem os efeitos das propriedades magnéticas do YIG em função do tamanho das partículas, observaram que amostras com aproximadamente 25 nm ainda apresentam saturação magnética. Contudo, os mesmos relataram que abaixo desse valor, o YIG pode aumentar sua magnetização com aumento do campo, sem que nenhuma histerese magnética apareça, sendo um caso típico de comportamento superparamagnético.

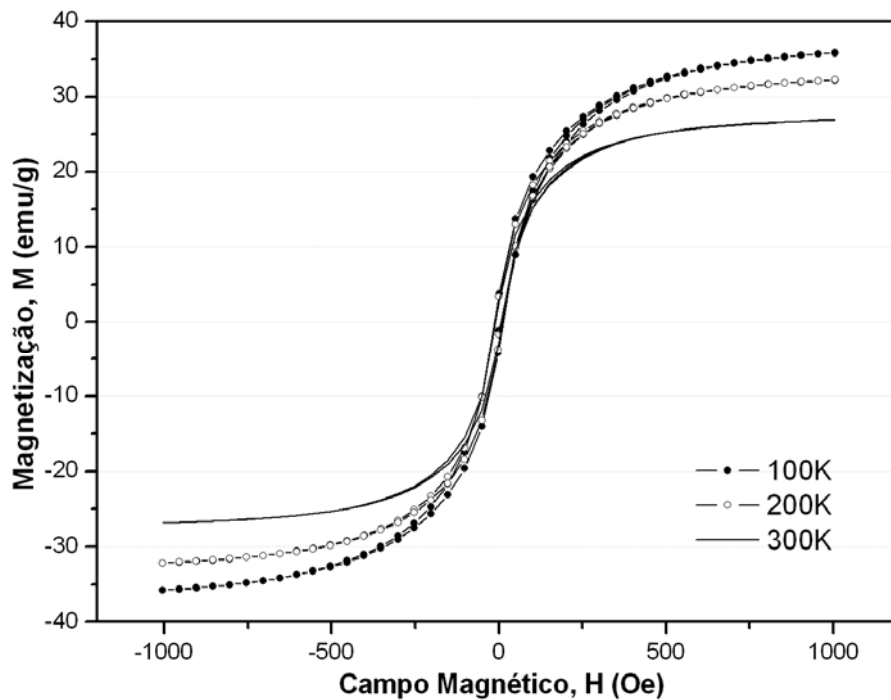


Figura 5.22- Medidas de magnetização, M , pela massa do YIG (emu/g) em função do campo magnético, H (Oe).

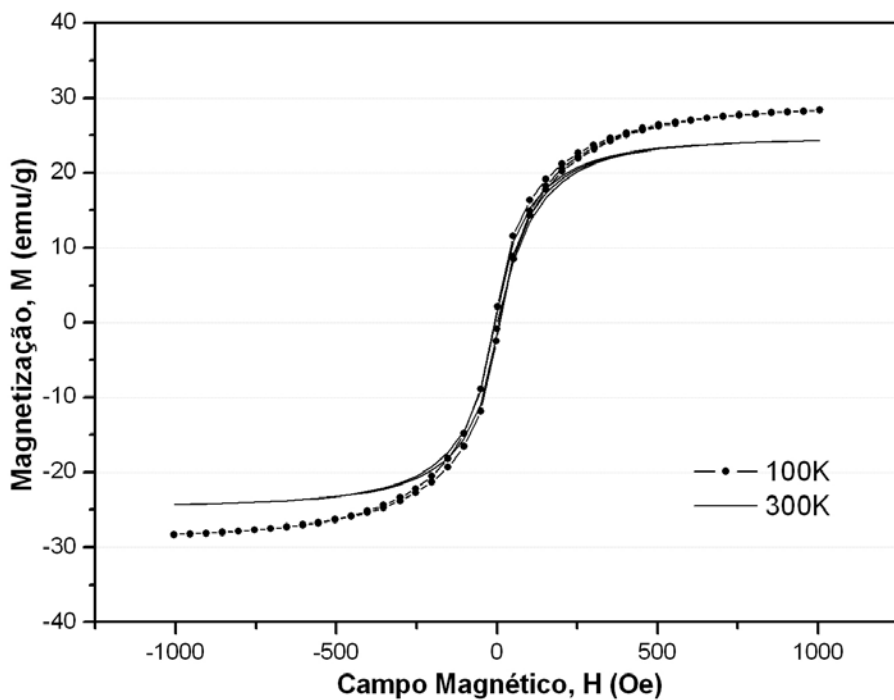


Figura 5.23- Medidas de magnetização, M , pela massa do $GdIG_{0.25}YIG_{0.75}$ (emu/g) em função do campo magnético, H (Oe).

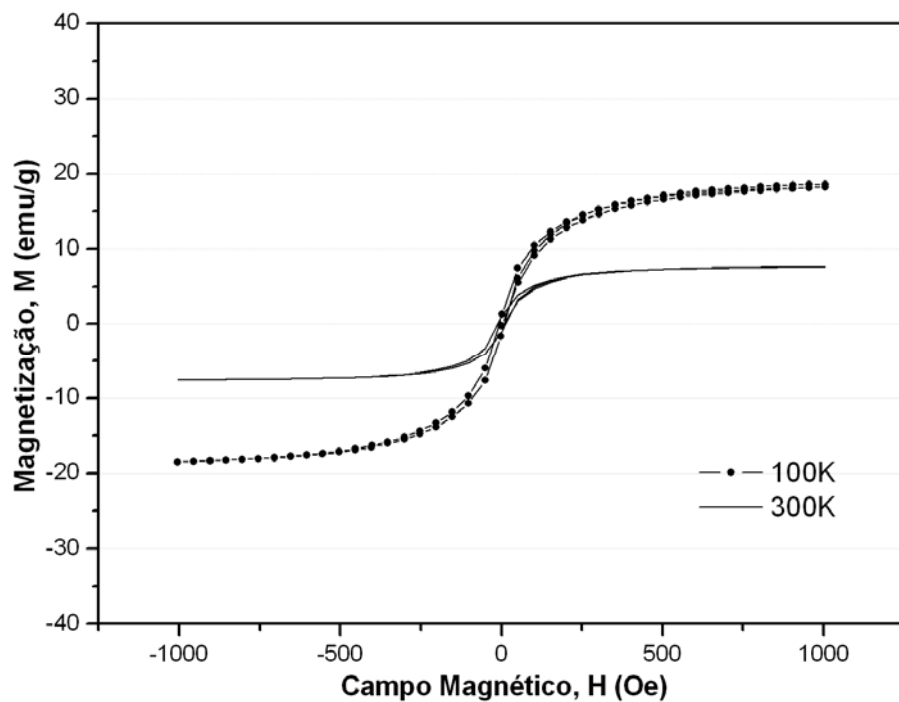


Figura 5.24- Medidas de magnetização, M, pela massa do $GdIG_{0,75}YIG_{0,25}$ (emu/g) em função do campo magnético, H (Oe).

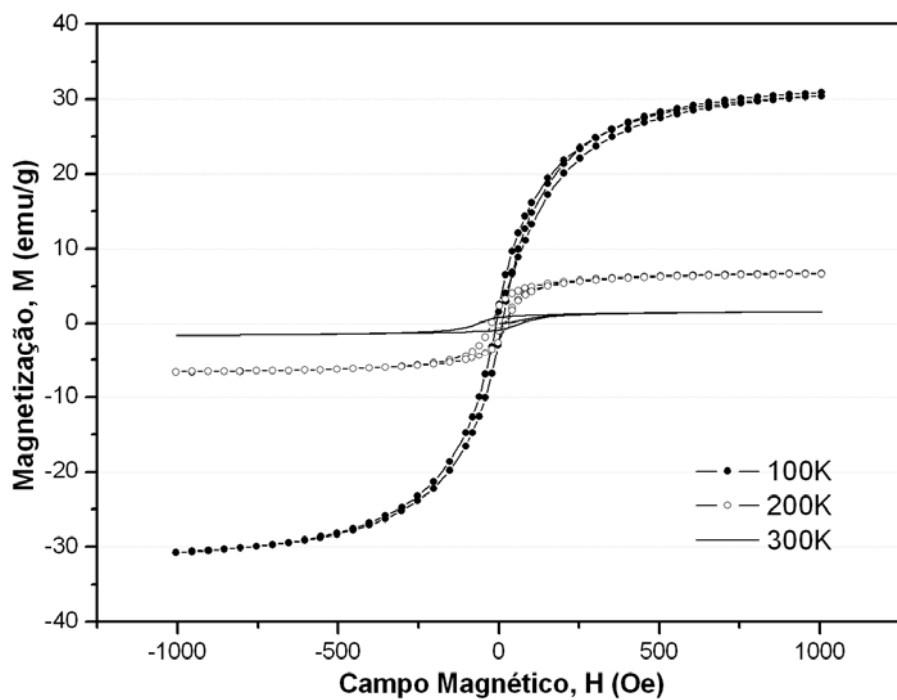


Figura 5.25- Medidas de magnetização, M, pela massa do GdIG (emu/g) em função do campo magnético, H (Oe).

Tabela 5.12- Propriedades obtidas a partir do ciclo de histerese magnética dos compósitos.

	GdIG (44 mg)	GdIG_{0,75}YIG_{0,25} (54 mg)	GdIG_{0,25}YIG_{0,75} (23 mg)	YIG (30 mg)
100 K				
H _C (Oe)	-8,8	-7,9	-8,5	-13,1
M _r (emu/g)	2,2	1,1	1,8	3,5
M _S (emu/g)	30,4	18,2	28,3	35,8
μ _i	187,0	150,5	515,5	406,6
200 K				
H _C (Oe)	-22,7	-	-	-12,1
M _r (emu/g)	2,3	-	-	3,2
M _S (emu/g)	6,7	-	-	32,2
μ _i	104,5	-	-	463,9
300 K				
H _C (Oe)	-65,3	-11,7	-5,6	-10,4
M _r (emu/g)	0,9	1,0	1,2	2,5
M _S (emu/g)	1,6	7,6	24,4	26,9
μ _i	8,5	93,3	448,8	450,5

Os ciclos de histerese apresentados nesse experimento variaram em função da temperatura aplicada, pois a diminuição da mesma tende a aumentar, tanto o M_S quanto o M_r, devido ao efeito das minimizações das vibrações térmicas. Os movimentos térmicos atômicos vão ao contrário das forças de pareamento entre os momentos de dipolos atômicos adjacentes, causando desalinhamento do dipolo, independente do fato de um campo externo estar presente [1].

As sub-redes das granadas podem ser representadas por $\{\bar{R}_3\}[\bar{Fe}_2](\bar{Fe}_3)$, onde $\{ \}$, $[]$ e $()$ indicam ocupação dodecaédrica, octaédrica e tetraédrica, respectivamente. As setas mostram as relativas orientações dos momentos magnéticos. A maior interação está em

$[\bar{\text{Fe}}_2](\bar{\text{Fe}}_3)$, pois os cátions das terras raras são grandes e acoplam muito fracamente com as sub-redes de ferro [12]. Como o átomo de ítrio presente no YIG é diamagnético, este não apresenta temperatura de compensação, logo o seu M_S varia sutilmente (Figura 5.22 e Tabela 5.12). Entretanto, o gadolínio eleva o momento magnético presente na estrutura da granada [80], causando antiferromagnetismo não compensado, em que a magnetização diminui para zero na temperatura de compensação (286K [33]) e, então, surge um momento na direção oposta, que cresce e depois diminui antes de alcançar a T_C . Esse efeito pode ser observado nos ciclos de histerese da Figura 5.25, onde ocorre um brusco aumento do M_S de 200K para 100K.

O GdIG possuiu um valor de campo coercivo (H_C), em módulo, bem superior ao YIG a 300K, enquanto o seu M_S foi inferior (Tabela 5.12). Esses valores indicaram que o YIG é um material ferrimagnético mais mole do que o GdIG em 300K. Com o aumento da concentração de X em $\text{GdIG}_X\text{YIG}_{1-X}$, ocorre uma diminuição do M_S e da magnetização remanescente (M_r), situação já esperada.

O gráfico da Figura 5.26 demonstra a permeabilidade relativa (μ'_r) em função do campo magnético aplicado (H), oriundo da magnetização inicial das amostras. Os valores da permeabilidade relativa inicial (μ_i), quando o campo aplicado era nulo ($H=0$), para todos os compósitos encontram-se na Tabela 5.12. Os mesmos sofreram variações apreciáveis com a temperatura. Porém, o GdIG foi o mais influenciado por conta da temperatura de compensação, como foi comentado anteriormente. Essa amostra também foi a única que apresentou permeabilidade relativa máxima (μ_{max}) diferente da μ_i ; 206,3, 125,7 e 15,3 em 100, 200 e 300K, respectivamente. Como o H aumenta acima do valor de μ_{max} , a magnetização se aproxima da saturação e a permeabilidade diminui por um fator de aproximadamente $1/H$ [12]. Essa capacidade dos materiais ferrimagnéticos mudarem sua permeabilidade em função de um campo aplicado, fazem dos mesmos importantes para dispositivos sintonizantes.

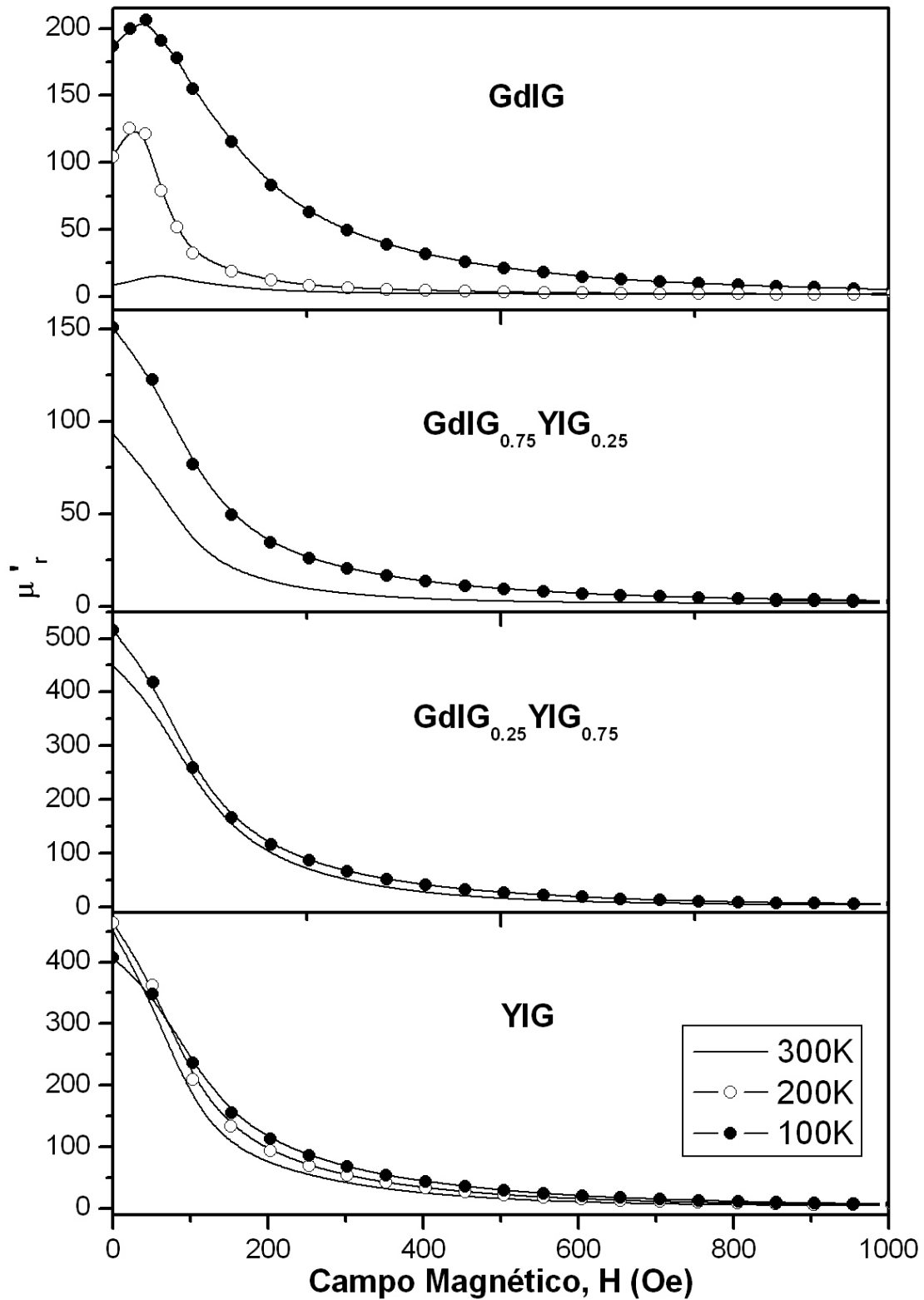


Figura 5.26- Dependência da permeabilidade, μ'_r , dos compósitos em função do campo magnético, H (Oe).

5.3. Aplicação dos compósitos como dispositivos

Nesta parte do trabalho serão apresentadas e discutidas as medidas elétricas em microondas, que é a faixa de frequência atualmente utilizada para o uso em radares e sistemas de telecomunicações, como telefones celulares e redes em fio. Os coeficientes de temperatura para se conhecer a estabilidade térmica dos materiais na forma de ressoadores dielétricos e de filmes espessos também serão comentados. Adicionalmente, os materiais estudados neste trabalho serão investigados para utilização como antenas ressoadoras de ferrita (FRA) e de microlinha, com suas principais figuras de mérito.

5.3.1. Medidas elétricas em microondas

As propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos não variam apenas de acordo com suas propriedades intrínsecas, isto é, oriundas da estrutura molecular, mas também das suas propriedades extrínsecas (microestrutura do material). Desse modo se torna importante o estudo de novas composições que alterem as propriedades dielétricas do material para uma aplicação particular. Portanto, foram estudadas as propriedades dielétricas da série $GdIG_xYIG_{1-x}$, na faixa de microondas de 7,1GHz a 7,7GHz, onde foram observados os modos TE_{011} de todos os compósitos na forma de ressoadores. Como as fases que compõem os mesmos são ferrimagnéticas, o valor de μ_r' pode variar em função da frequência analisada, como foi demonstrado na Figura 5.21. Portanto, o valor de ϵ_r' pode variar ligeiramente quando o μ_r' for diferente de 1. Entretanto, os valores discriminados na Tabela 5.13 foram obtidos considerando μ_r' igual a 1, pois o método (Hakki e Coleman [57]) é empregado para amostras puramente dielétricas.

Observou-se que o maior valor de ϵ_r' obtido foi para a amostra GdIG (14,4729), contrastando com o YIG que possuiu menor valor (9,1894). Com o aumento da concentração de GdIG no compósito o ϵ_r' e a $tg\delta_E$ também aumentaram. Isso revela um comportamento próximo ao linear ao longo das variações composicionais da série. Esses valores são aceitáveis para uma possível aplicação do material como antena ressoadora dielétrica (DRA), seja numa microlinha ou monopolo [47].

Tabela 5.13- Medidas de microondas obtidas através do procedimento Hakki-Coleman. Dimensões das amostras: e (espessura) e D (diâmetro), frequência de ressonância (f_r), ϵ_r' (permissividade dielétrica), $\text{tg}\delta_E$ (perda dielétrica) e Q_u .

Amostra	e (mm)	D (mm)	f_r (GHz)	ϵ_r'	$\text{tg}\delta_E$
GdIG	7,608	15,559	7,135	14,4729	$1,2 \cdot 10^{-2}$
GdIG_{0,75}YIG_{0,25}	7,737	15,937	7,539	12,4390	$3,9 \cdot 10^{-3}$
GdIG_{0,5}YIG_{0,5}	8,414	16,262	7,566	10,9868	$2,9 \cdot 10^{-3}$
GdIG_{0,25}YIG_{0,75}	9,044	16,551	7,624	9,7956	$2,1 \cdot 10^{-3}$
YIG	9,414	16,572	7,688	9,1894	$1,4 \cdot 10^{-3}$

5.3.2. Comportamento elétrico em função da temperatura

A medida dielétrica da capacitância em função da frequência nos compósitos foi realizada para o cálculo do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC). Essa grandeza muda com a temperatura não somente por causa das dimensões do capacitor, que é observado pelo coeficiente térmico de expansão linear (α_L), mas também em função das mudanças de ϵ_r' que é relatado como o coeficiente de temperatura da permissividade ($\text{TC}\epsilon$), como está descrito na equação [29].

$$\text{TCC} = \text{TC}\epsilon + \alpha_L \quad (5.4).$$

A mesma é derivada assumindo que os coeficientes de expansão nas direções x, y e z são idênticos, ou seja, os dielétricos devem possuir características de α_L isotrópicas.

As amostras de geometrias circulares, utilizadas para a realização dessas medidas, foram obtidas de maneira igual ao dos ressoadores dielétricos (seção 4.3). Entretanto, suas dimensões foram inferiores, pois o diâmetro foi de aproximadamente 1cm e a espessura da ordem de micrometros (Tabela 5.14). A Figura 5.27 ilustra os pontos experimentais da capacitância em 1 kHz e 1 MHz e as curvas teóricas da regressão linear utilizadas para calcular o TCC das amostras. Os gráficos indicaram que as mesmas possuíram um perfil linear com coeficiente angular positivo, logo os valores de TCC foram todos positivos, como estão apresentados na Tabela 5.14.

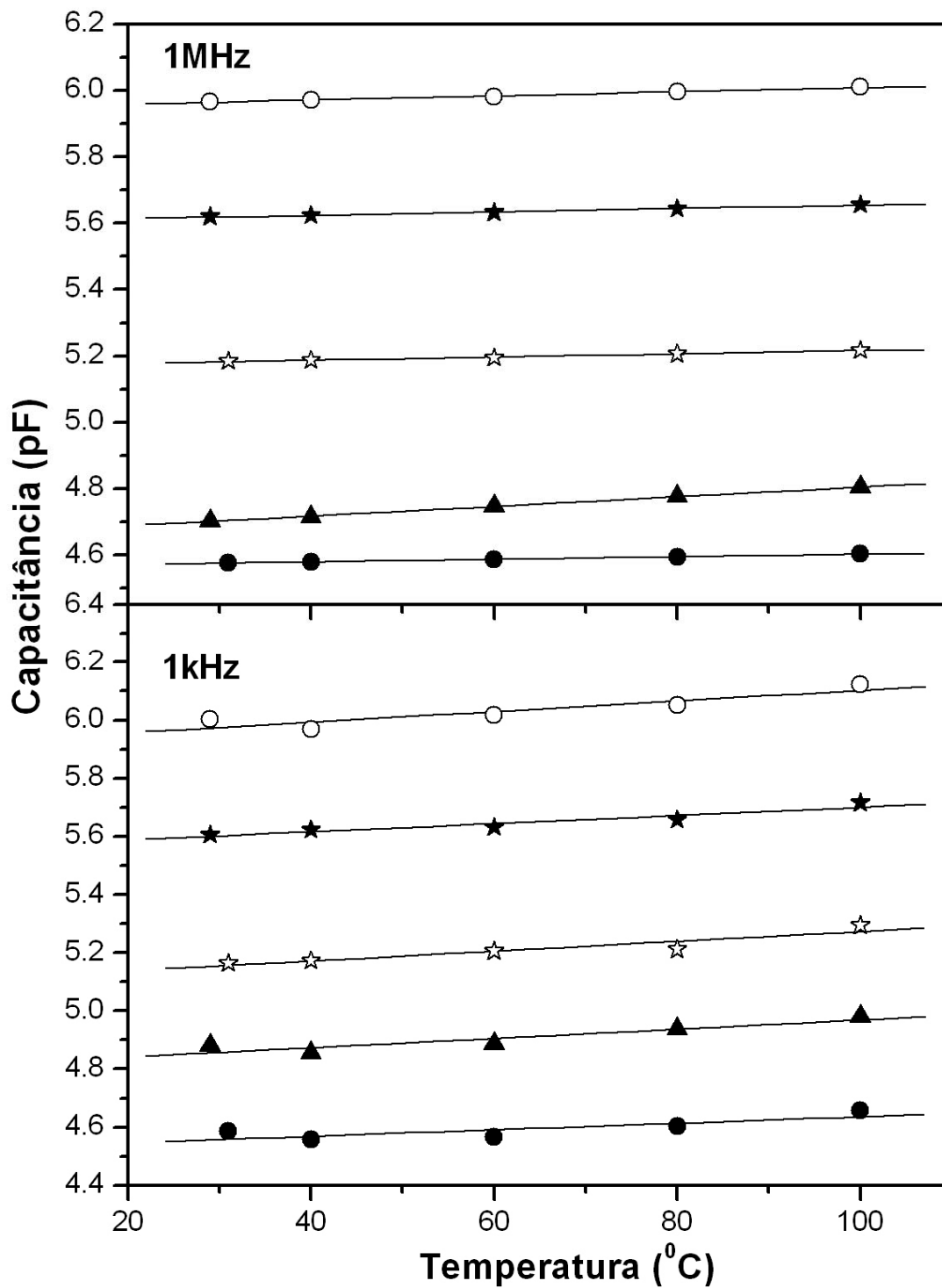


Figura 5.27- Medida da capacitância do YIG (●), GdIG_{0,25}YIG_{0,75} (☆), GdIG_{0,5}YIG_{0,5} (○), GdIG_{0,75}YIG_{0,25} (★) e GdIG (▲) em função da temperatura.

Tabelas 5.14- Espessura, ϵ_r' e $\text{tg}\delta_E$ na temperatura ambiente para as amostras cilíndricas dos compósitos. Adicionalmente estão os valores de TCC.

X (%) (GdIG _X YIG _{1-X})	Espessura (μm)	ϵ_r'		$\text{tg}\delta_E$		TCC (ppm/°C)	
		1 kHz	1 MHz	1 kHz	1 MHz	1 kHz	1 MHz
1,00	698,2	1671,95	1611,19	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$7,43 \cdot 10^{-2}$	330,47	310,67
0,75	1651,2	9,92	9,95	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$6,21 \cdot 10^{-2}$	249,16	91,22
0,50	1703,3	10,93	10,87	$9,35 \cdot 10^{-3}$	$6,23 \cdot 10^{-2}$	305,01	103,68
0,25	1827,3	9,90	9,92	$5,22 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-2}$	328,61	93,29
0,00	1901,5	9,01	8,99	$8,86 \cdot 10^{-3}$	$5,79 \cdot 10^{-2}$	244,56	83,43

No intuito de comparar os resultados provenientes de sistemas diferentes, a medida do TCC também foi realizada para os compósitos na forma de filmes espessos, que possui aplicações interessantes, como em antenas de microlinha. A Figura 5.28 e a Tabela 5.15 exibem esses resultados.

Tabelas 5.15- Espessura, ϵ_r' e $\text{tg}\delta_E$ na temperatura ambiente para os filmes espessos dos compósitos. Adicionalmente estão os valores de TCC.

X (%) (GdIG _X YIG _{1-X})	Espessura (μm)	ϵ_r'		$\text{tg}\delta_E$		TCC (ppm/°C)	
		1 kHz	1 MHz	1 kHz	1 MHz	1 kHz	1 MHz
1,00	221,2	5,17	5,23	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$6,98 \cdot 10^{-2}$	387,68	111,54
0,75	246,7	5,79	5,83	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$7,01 \cdot 10^{-2}$	300,00	104,83
0,50	378,1	6,35	6,41	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$6,83 \cdot 10^{-2}$	253,28	64,36
0,25	283,2	6,01	6,06	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$6,89 \cdot 10^{-2}$	310,12	107,37
0,00	260,9	6,15	6,19	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$7,22 \cdot 10^{-2}$	209,86	71,62

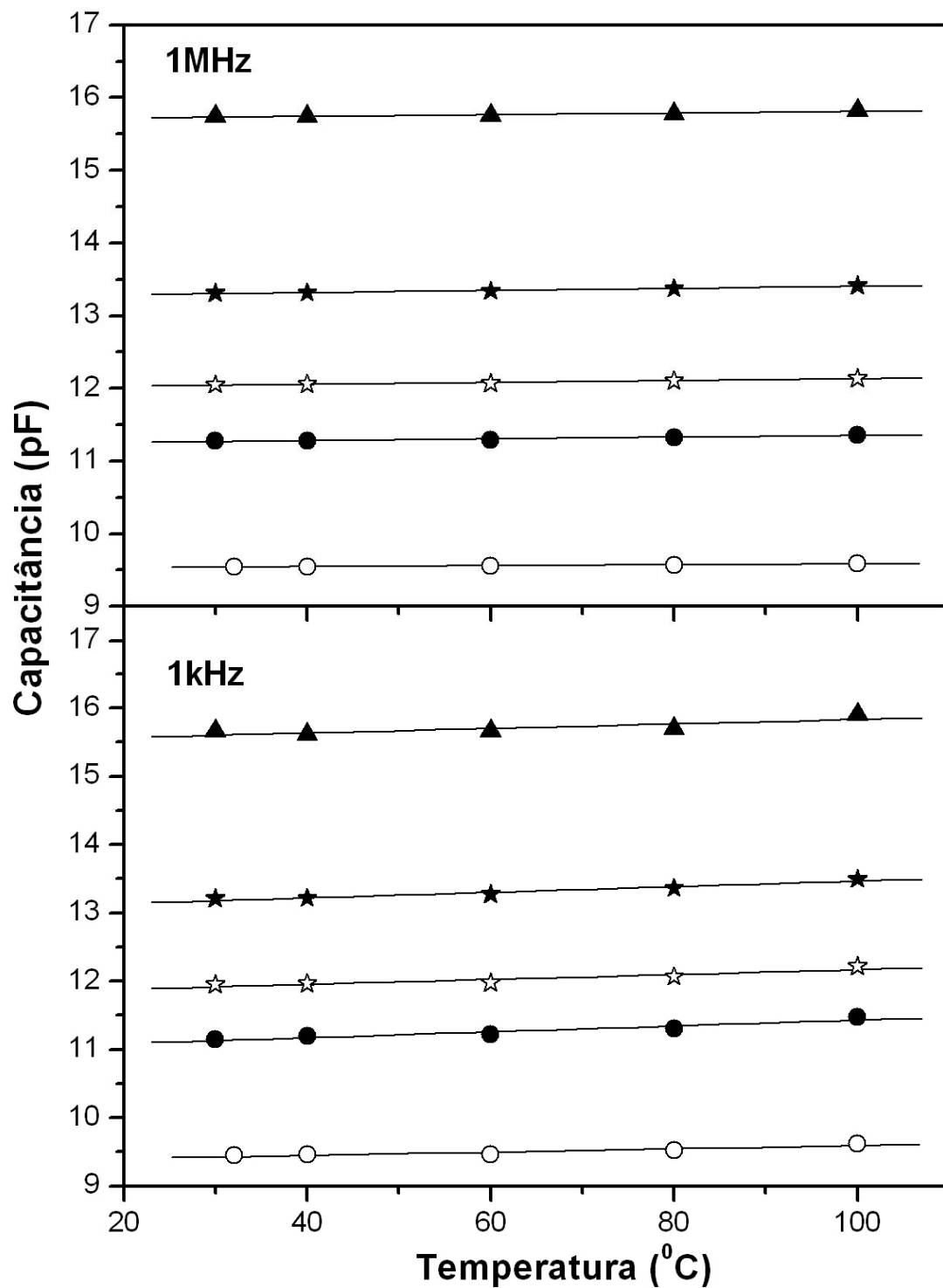
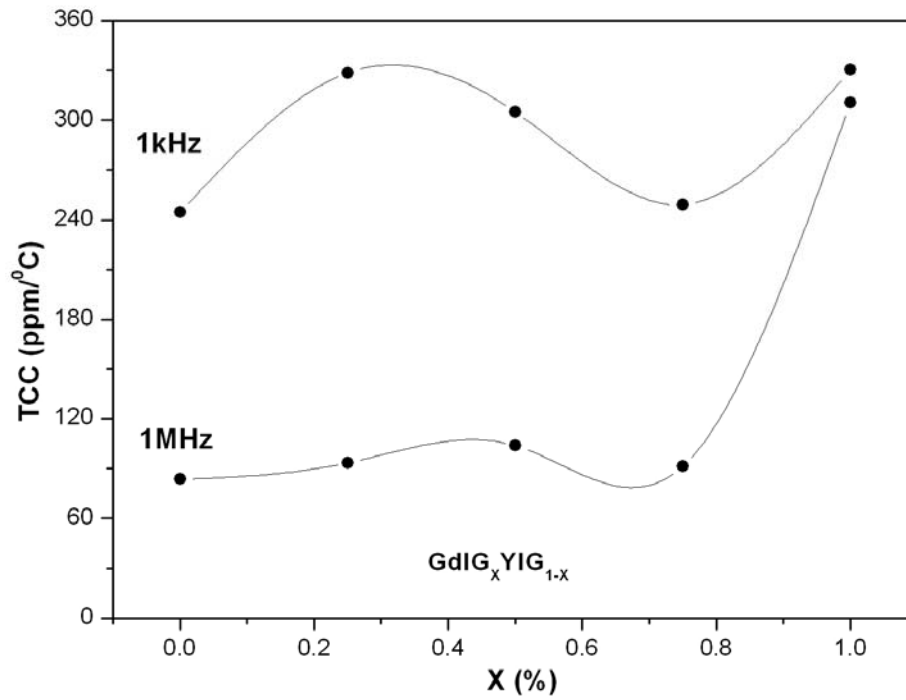


Figura 5.28- Medida da capacitância dos filmes espessos de YIG (●), GdIG_{0,25}YIG_{0,75} (☆), GdIG_{0,5}YIG_{0,5} (○), GdIG_{0,75}YIG_{0,25} (★) e GdIG (▲) em função da temperatura.

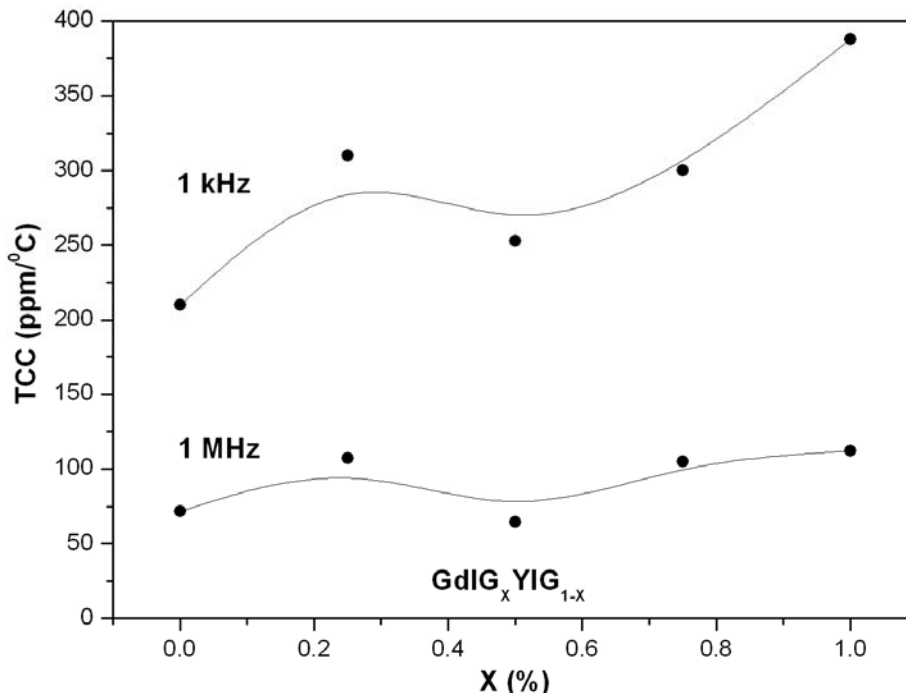
As Figuras 5.29 (a) e (b) representam a variação do TCC em função da composição do compósito nas amostras cilíndricas e para os filmes espessos em 1 kHz e 1 MHz, respectivamente. Existe um comportamento variável em ambos os tipos de amostras. Entretanto, o TCC em 1 kHz para as mesmas é maior que em 1 MHz. Outra característica importante é que o GdIG possuiu valores de TCC superiores a todas as outras amostras, independente do tipo de sistema analisado.

Os valores de ϵ_r' e $\text{tg}\delta_E$ mostrados nas Tabelas 5.14 e 5.15 correspondem aos medidos na temperatura ambiente, onde a espessura das amostras também está indicada. O ϵ_r' para o GdIG cilíndrico apresentou um valor de três ordens de grandeza superior as demais. Esse resultado pode ser justificado pela maior densidade (Figura 5.15) da mesma, que contribui para elevados valores de ϵ_r' . Entretanto, o filme espesso do GdIG se manteve na região das outras amostras. Essa diferença foi influenciada pelo tratamento térmico empregado na fabricação de ambas, pois no caso dos filmes o maior patamar de temperatura para a sua sinterização foi de 900°C, enquanto que nas amostras cilíndricas foi de 1250°C. O maior tratamento térmico garantiu também uma maior coalescência entre os grãos, que resultou em um material mais denso e, conseqüentemente, com ϵ_r' superior.

A amostra que apresentou menor valor $\text{tg}\delta_E$ na frequência de 1 kHz, em ambos os tipos de amostras, foi o GdIG_{0,75}YIG_{0,75}, $3,80 \cdot 10^{-3}$ e $1,50 \cdot 10^{-4}$, respectivamente. Os valores encontrados para o $\text{tg}\delta_E$ satisfazem o uso desses materiais em aplicações tecnológicas.



(a)



(b)

Figura 5.29- Variação do TCC em função da composição do composto para as amostras cilíndricas (a) e para os filmes espessos (b).

Os resultados relatados acima foram medidos em radio frequência. Contudo, foi realizada uma medida similar para se obter a perturbação na faixa de microondas. Esta é representada pelo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f), onde foi observada a variação do f_r do modo TE₀₁₁ em função da temperatura. Esse comportamento também é atribuído ao TC ϵ e α_L , como demonstra a equação

$$\tau_f = -(\frac{1}{2}TC\epsilon + \alpha_L) \quad (5.5)$$

onde o α_L não desvia significativamente do valor de $8 \cdot 10^{-6}$ até $8 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ numa ampla faixa de temperatura para materiais cerâmicos dielétricos [112].

Para a realização desse experimento foram selecionadas 3 amostras (GdIG, GdIG_{0,5}YIG_{0,5} e YIG) dos ressoadores dielétricos, já comentados na seção anterior (Tabela 5.13). A Figura 5.30 exibe os resultados experimentais com as suas respectivas regressões lineares teóricas. Como no caso das amostras circulares e dos filmes espessos, o maior valor de τ_f foi atribuído também ao ressoador de GdIG (388,45 ppm/°C). Entretanto o GdIG_{0,5}YIG_{0,5} (225,24 ppm/°C) e o YIG (283,82 ppm/°C) alcançaram valores de mesma ordem de grandeza.

O ideal seria que tanto o TCC quanto o τ_f fossem os mais próximos possíveis do valor nulo, pois o comportamento de um dispositivo eletrônico sofreria pouca influência da temperatura do ambiente em que está submetido. A porosidade do material exerce dependência destes valores. Portanto, sua diminuição tende a aumentar a estabilidade térmica dos dispositivos [56]. Uma segunda saída para alcançar melhores valores de τ_f seria adicionar um outro constituinte no compósito que possuísse coeficientes negativos, para que o resultado líquido final seja o mais próximo de zero. Como exemplo existe o sistema MgTiO₃-CaTiO₃ que é muito estudado na literatura devido a suas aplicações como dispositivos na faixa de microondas [112 - 114]. O CaTiO₃ ($\epsilon_r = 170$ e $\tau_f = 800$ ppm/°C em 7GHz) e o MgTiO₃ ($\epsilon_r = 17$ e $\tau_f = -50$ ppm/°C em 7GHz) ao serem preparados como solução sólida na composição de 0,95MgTiO₃-0,05CaTiO₃ alcançam um valor de τ_f aproximadamente igual a zero e ϵ_r entre 20 e 21 em 7 GHz.

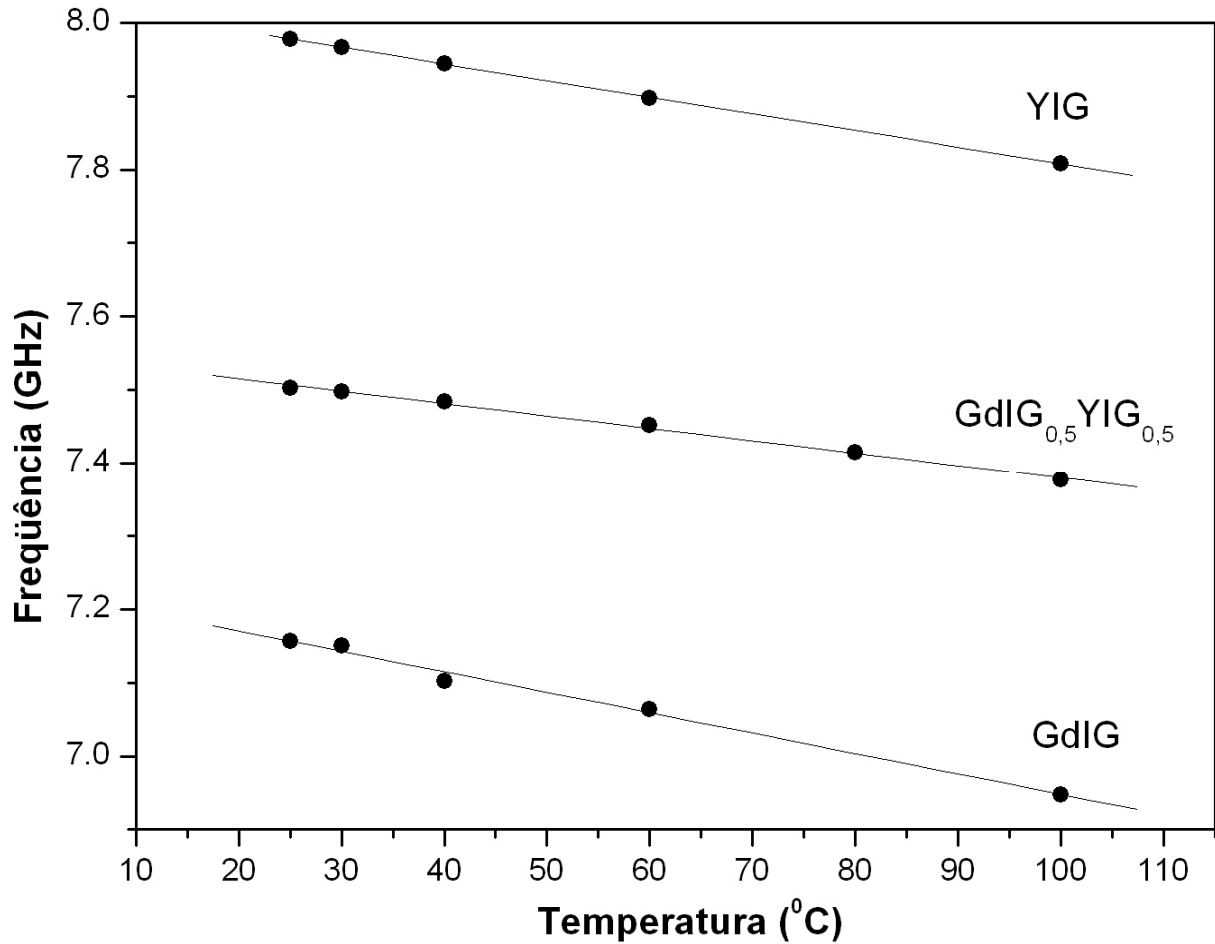


Figura 5.30- Variação da frequência de ressonância do modo TE_{011} em função da temperatura da medida.

5.3.3. Antenas ressoadoras de ferritas (FRA)

A Figura 4.2 apresentou a configuração dos FRAs utilizados para as amostras do composto $GdIG_xYIG_{1-x}$. A perda de retorno (S_{11}) das mesmas em função da frequência estão apresentadas na Figura 5.31. Uma antena com perda de retorno abaixo de -10dB já pode ser utilizada para fins comerciais e tecnológicos [53]. Como todas as amostras irradiaram além desse ponto, pode-se dizer que as mesmas têm forte potencial de aplicação.

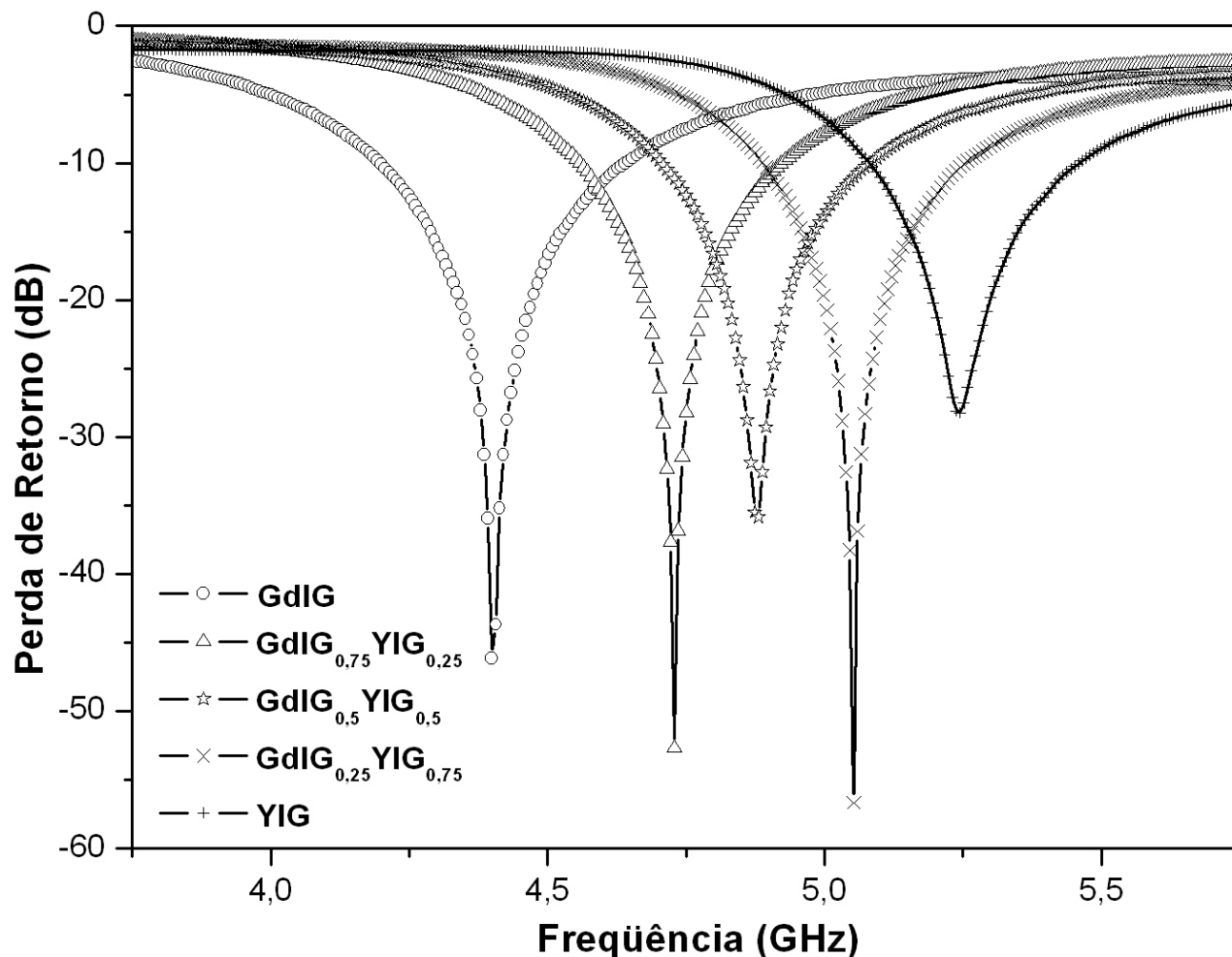


Figura 5.31- Perda de retorno para as FRAs originárias do composto GdIG_xYIG_{1-x}.

Uma observação importante na análise do gráfico da Figura 5.31 é que o aumento da concentração de GdIG no composto, causou deslocamento para menores frequências de operação. Essa variação foi praticamente linear em função da composição das amostras, como está ilustrado na Figura 5.32. Esse fenômeno ocorreu devido o GdIG possuir maior valor de ϵ_r' (Tabela 5.13), pois, de acordo com a equação 4.21 esse efeito causa deslocamento do f_0 para frequências inferiores. Logo, com esse sistema, é possível obter uma antena que opere na faixa de frequência de 4,4 a 5,3 GHz modificando a composição do ressoador.

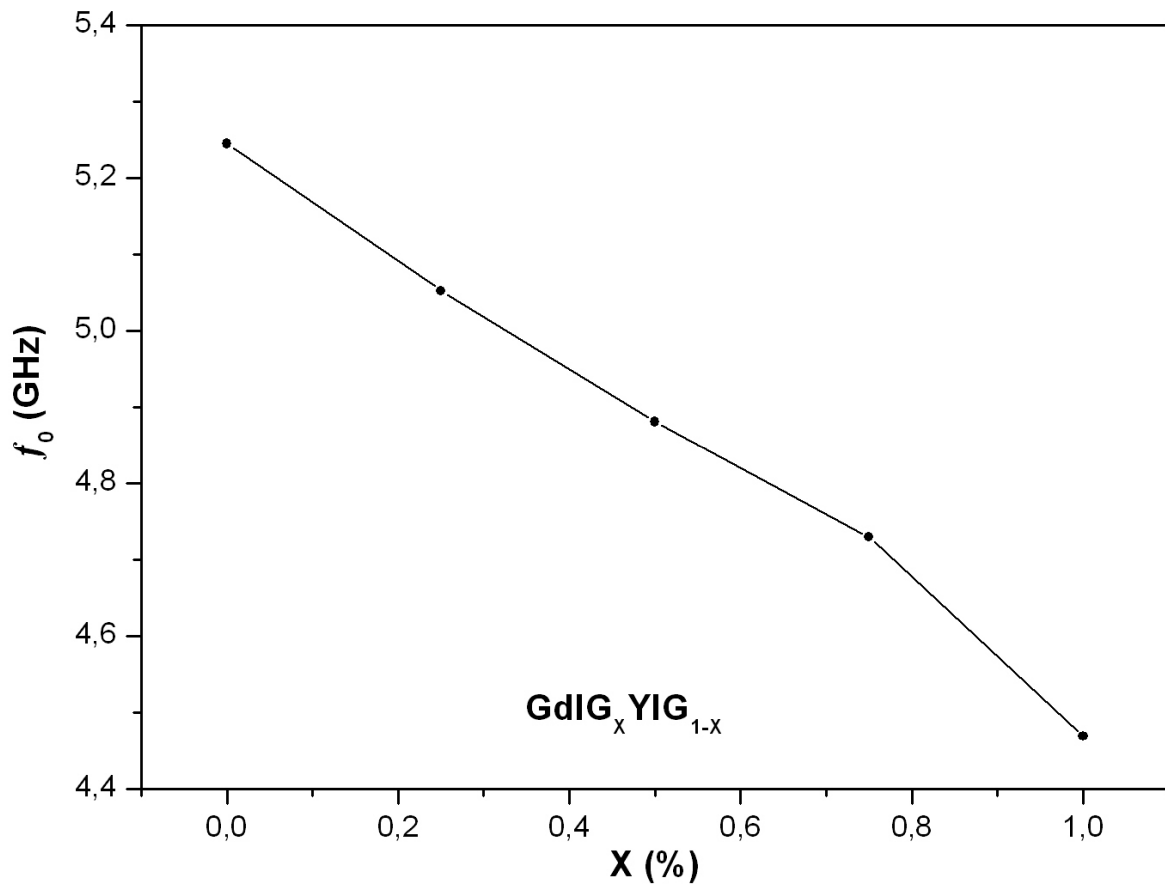
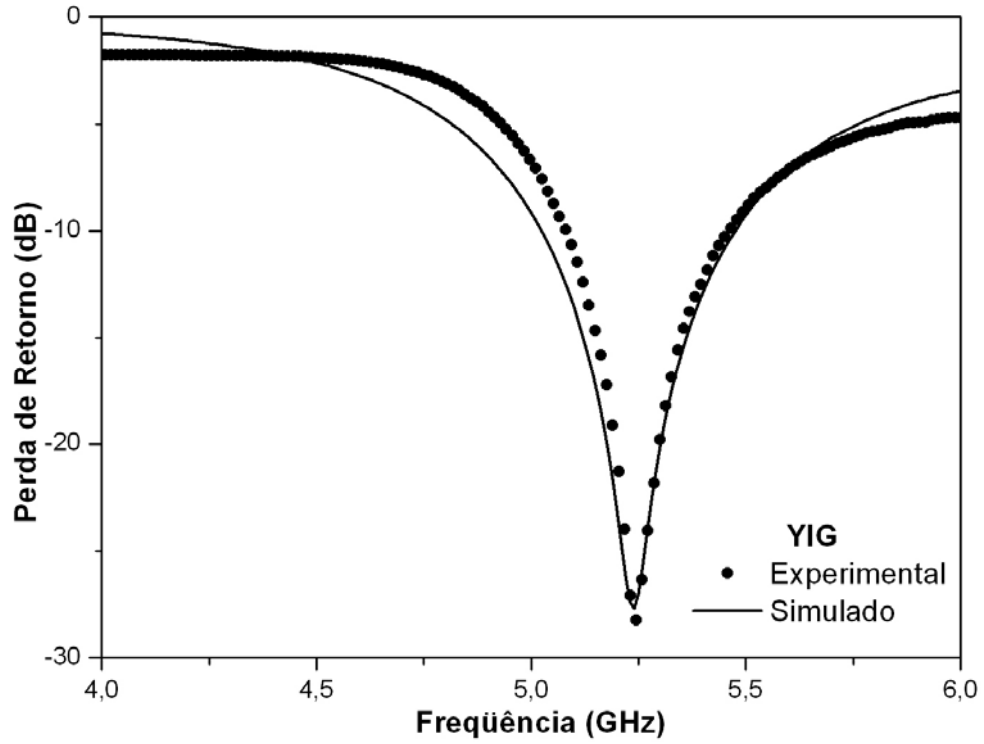
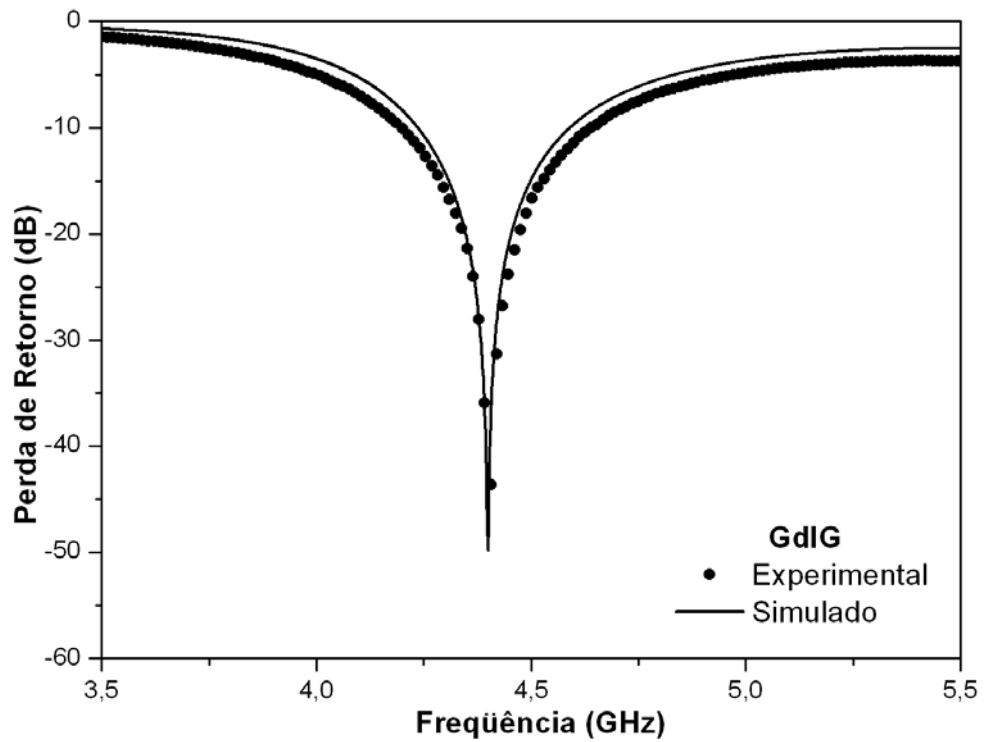


Figura 5.32- f_0 das FRAs em função da composição do composto $GdIG_X YIG_{1-X}$.

O perfil dos dados experimentais (Figura 5.31) juntamente com os obtidos por simulação numérica dos FRAs para o YIG e o GdIG, estão apresentados na Figura 5.33 (a) e (b), respectivamente. 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.



(a)



(b)

Figura 5.33- Perda de retorno experimental e simulada para o (a) YIG e (b) GdIG.

Os dados dos FRAs, cuja composição do ressoador foi intermediária (GdIG_{0,5}YIG_{0,5} e GdIG_{0,75}YIG_{0,25}) e das fases individuais, também foram simulados, como estão ilustrados nas Figuras 5.34 (a) e (b). Entretanto, os dados oriundos da simulação do composto GdIG_{0,25}YIG_{0,75} não estão apresentados neste trabalho por não terem convergido tão bem quanto os demais ressoadores. A Tabela 5.16 contém os valores de f_0 e da largura de banda (BW) experimental e simulada do modo HE₁₁₈ apresentado pelas antenas. O maior valor do erro para o f_0 dos FRAs foi de 0,22 enquanto que para o GdIG foi nulo. Os valores de BW, medidos em -10 dBs na curva da perda de retorno, foram superiores a 7% para toda série. Esse resultado assinala que todos os ressoadores podem ser utilizados como antenas de banda larga. Adicionalmente, os valores simulados se apresentaram satisfatórios em comparação aos medidos devido ao pequeno erro.

Tabela 5.16- Valores experimentais (Exp.) e simulados (Sim.) dos FRAs, onde f_0 é a frequência de ressonância da antena e BW é a largura de banda.

FRA	f_0 (GHz)			BW (%)		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)
GdIG	4,399	4,399	0	11,64	8,02	3,62
GdIG_{0,75}YIG_{0,25}	4,729	4,731	$4,23 \cdot 10^{-2}$	7,61	7,46	0,15
GdIG_{0,5}YIG_{0,5}	4,881	4,87	0,22	7,61	11,17	-3,56
GdIG_{0,25}YIG_{0,75}	5,052	-	-	7,08	-	-
YIG	5,245	5,24	$9,53 \cdot 10^{-2}$	7,08	8,40	0,18

Como todos os ressoadores utilizados para os FRAs foram originários de compostos ferrimagnéticos, a simulação numérica ocorreu admitindo-se que o μ_r' de cada amostra possuía um valor particular. Portanto, foi possível calcular o ε_r' corrigido pelo μ_r' com o uso dessa ferramenta, resultado não alcançado pelo método Hakki e Coleman. As características magnéticas e elétricas obtidas estão resumidas na Tabela 5.17.

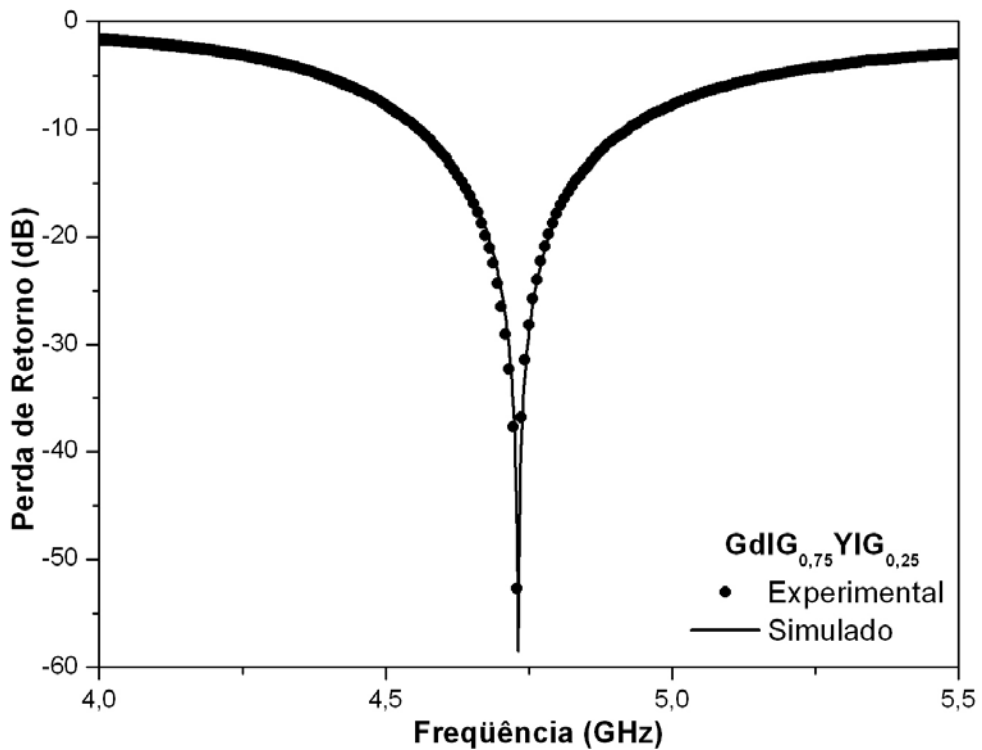
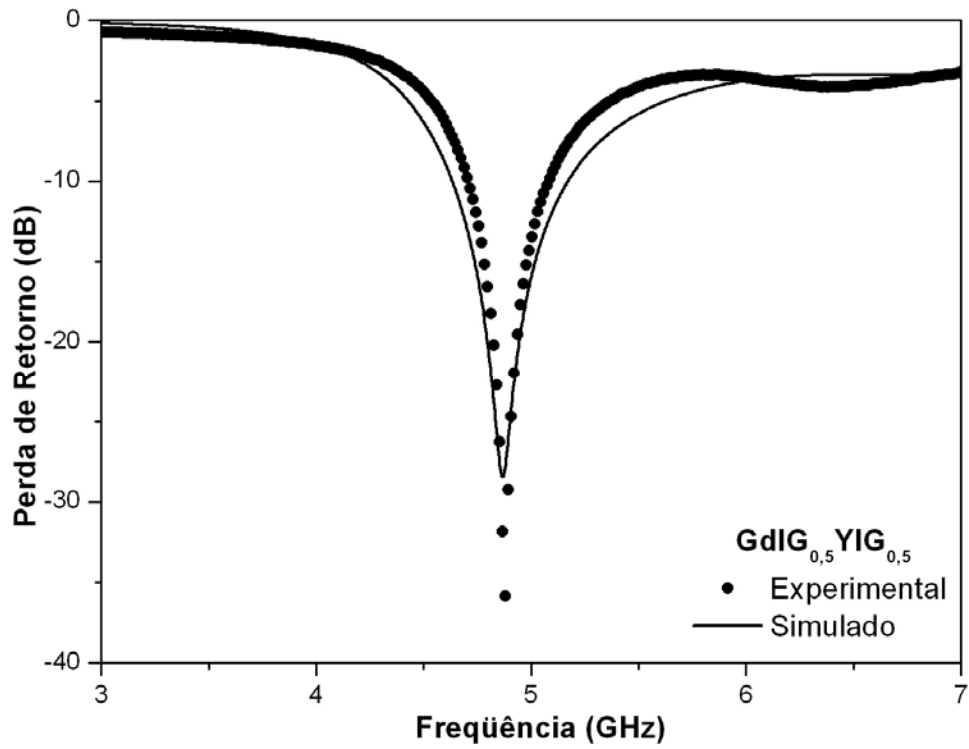


Figura 5.34- Perda de retorno experimental e simulada para o (a) $\text{GdIG}_{0,5}\text{YIG}_{0,5}$ e (b) $\text{GdIG}_{0,75}\text{YIG}_{0,25}$.

Tabela 5.17- Propriedades elétricas e magnéticas dos FRAs.

FRA	ε_r'	$\text{tg}\delta_E$	$\text{tg}\delta_M$	μ_r'	Resistência		Resistência	
					máxima (Ω)		no f_0 (Ω)	
					Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
GdIG	14,09	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	1,10	105,51	99,54	59,57	50,00
GdIG_{0,75}YIG_{0,25}	10,87	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	1,00	117,72	123,35	50,00	50,16
GdIG_{0,5}YIG_{0,5}	9,43	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,90	130,15	138,07	48,55	46,23
GdIG_{0,25}YIG_{0,75}	-	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-	144,40	-	50,02	-
YIG	20,00	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,35	171,23	331,39	46,75	46,16

Com essa correção fica claramente demonstrado que o ε_r' foi sensivelmente dependente do valor de μ_r' . Como exemplo, o ε_r' era 9,1894 para o YIG admitindo-se μ_r' igual a 1 (método Hakki e Coleman), mas assumindo-se $\mu_r' = 0,35$ (simulação), o ε_r' passou para 20, onde esta variação foi aproximadamente 54%. O μ_r' diminui em função do aumento de YIG no ressoador enquanto que os valores de $\text{tg}\delta_M$ permaneceram muito próximos e da mesma ordem de grandeza. Contudo, o $\text{tg}\delta_E$ variou de $4,0 \cdot 10^{-4}$ (GdIG_{0,75}YIG_{0,25}) até $2,5 \cdot 10^{-2}$ (GdIG). Os valores de ε_r' , $\text{tg}\delta_M$ e $\text{tg}\delta_E$ se enquadram na faixa exigida por fabricantes de dispositivos utilizados como antenas.

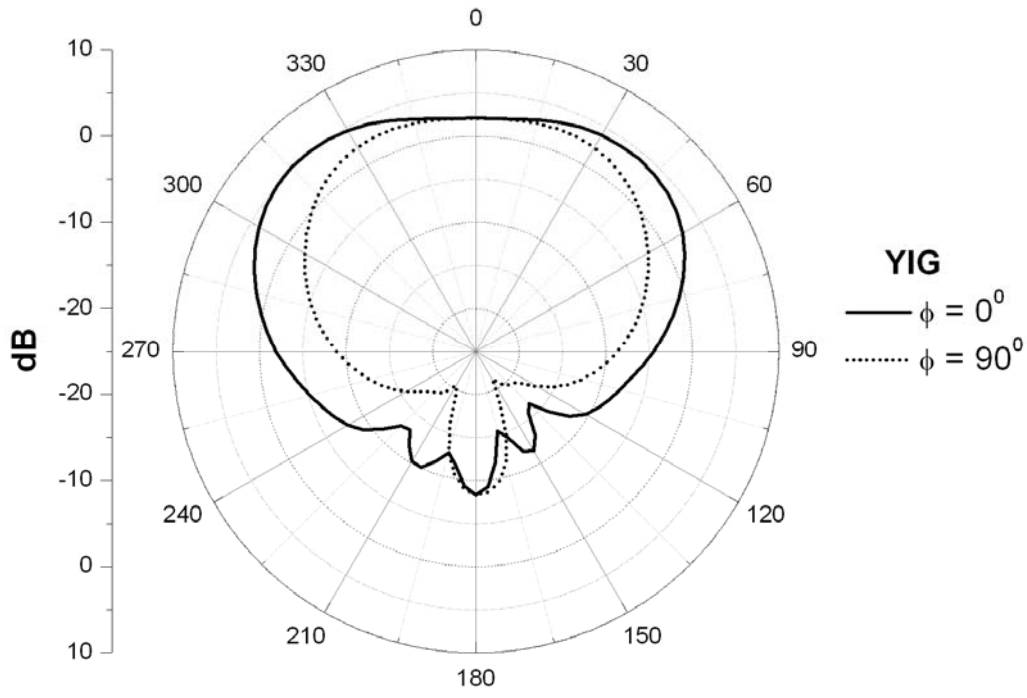
Os valores observados e simulados da resistência máxima, que ocorrem no maior valor da curva de impedância real contra frequência, também estão indicados na Tabela 5.17. Os mesmos começaram em 105,51 Ω (GdIG) até atingir o valor de 171,23 Ω (YIG), ou seja, o efeito da concentração também causou mudanças nesse comportamento. Os valores simulados para essas resistências concordaram com o esperado. Porém, houve discrepância para o YIG devido o seu μ_r' ser considerado pequeno, pois isso dificultou a convergência entre os valores medidos e calculados.

O valor da resistência medida no mínimo da perda de retorno da antena, ou seja, no f_0 , deve ficar próximo a 50 Ω quando estiver com as impedâncias do ressoador e das partes metálicas devidamente casadas. Para as FRAs, estudadas neste trabalho, os valores ficaram muito próximos a 50 Ω . Além da proximidade com os resultados simulados (Tabela 5.17).

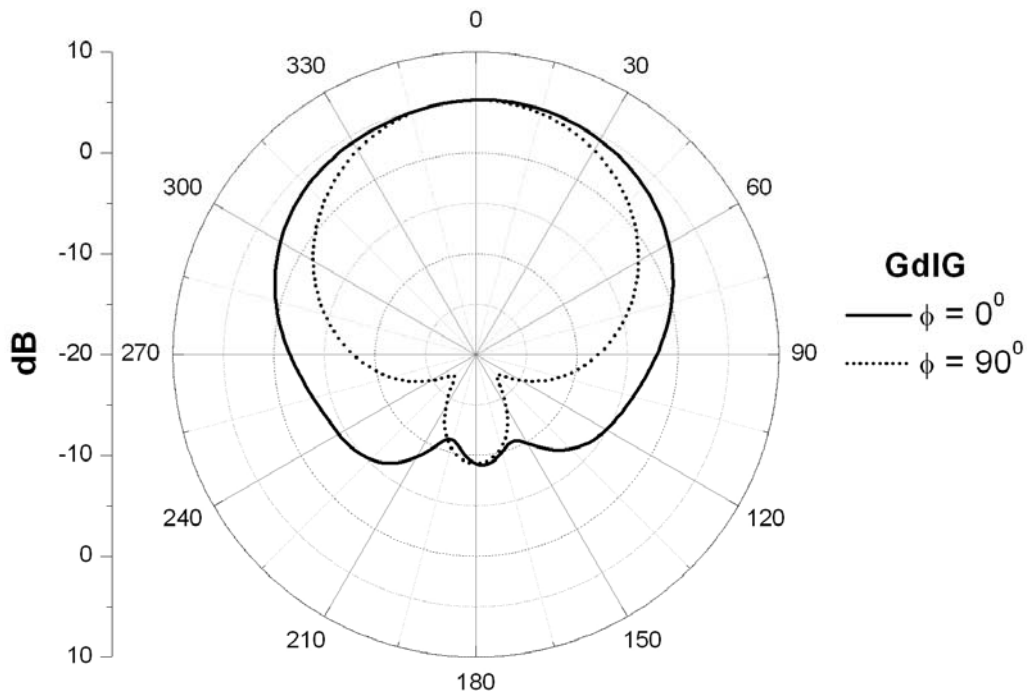
Como foi relatado até agora a simulação numérica das FRAs teve uma importância fundamental na caracterização dielétrica do material, pois a partir da mesma foi possível calcular o ε_r' do material por um método diferente do proposto por Hakki e Coleman (Tabela 5.13). Seria possível medir o ε_r' , assim como todas as outras propriedades elétricas e magnéticas do material relatadas na Tabela 5.17, em vários valores de frequência na faixa de microondas, necessitando apenas modificar o tamanho do ressonador para deslocar o f_0 das antenas. Contudo, a simulação tornaria a caracterização do material demorada.

Todas as amostras analisadas por simulação foram apresentadas e discutidas até o presente ponto. Contudo, apenas os ressoadores das extremidades (YIG e GdIG) do sistema serão interpretados para o estudo do perfil do ganho e da radiação teórica da antena, pois os mesmos são representativos do comportamento geral do sistema. As Figuras 5.35 (a) e (b) mostram o perfil do ganho do FRA em dois planos ortogonais para o YIG e o GdIG, respectivamente.

O ganho da antena é o produto da eficiência pela diretividade e demonstra o fato da redução das perdas na densidade de energia radiada em uma dada direção [7], ou seja, a mesma é uma medida que leva em conta a eficiência da antena, assim como a sua capacidade direcional [47]. A Figura 5.35 apresenta os planos E e H que correspondem ao $\phi = 0^\circ$ e 90° , respectivamente. A forma de ambos FRAs foram bastante similares. Contudo, o ganho máximo para o GdIG (5,25 dB) ocorreu quando $\theta = 0^\circ$ enquanto que no YIG (5,19 dB) foi em $\theta = 315^\circ$. Portanto, a diretividade, o ganho e a eficiência da antena contra a frequência foram calculados nesses respectivos ângulos.



(a)



(b)

Figura 5.35- Perfil do ganho da antena para o YIG (a) e GdIG (b).

A eficiência é a medida da quantidade de perdas dissipadas da antena e possui um valor máximo localizado no f_0 . A mesma é considerada como a razão total da energia radiada da antena pela energia total entregue aos terminais de entrada [53]. É possível também calculá-la a partir do quociente entre o ganho e a diretividade [47]. De acordo com a Figura 5.36 foi possível observar que o ganho e a diretividade diminuíram com a frequência até um valor mínimo para o YIG. Contudo, sua eficiência máxima alcançou 80 % próximo dessa região (5,466 GHz). Esse valor para o GdIG foi de 82% em 4,399 GHz, contrastando com seus valores de ganho e diretividade que aumentaram em função da frequência aplicada, como está demonstrado na Figura 5.37.

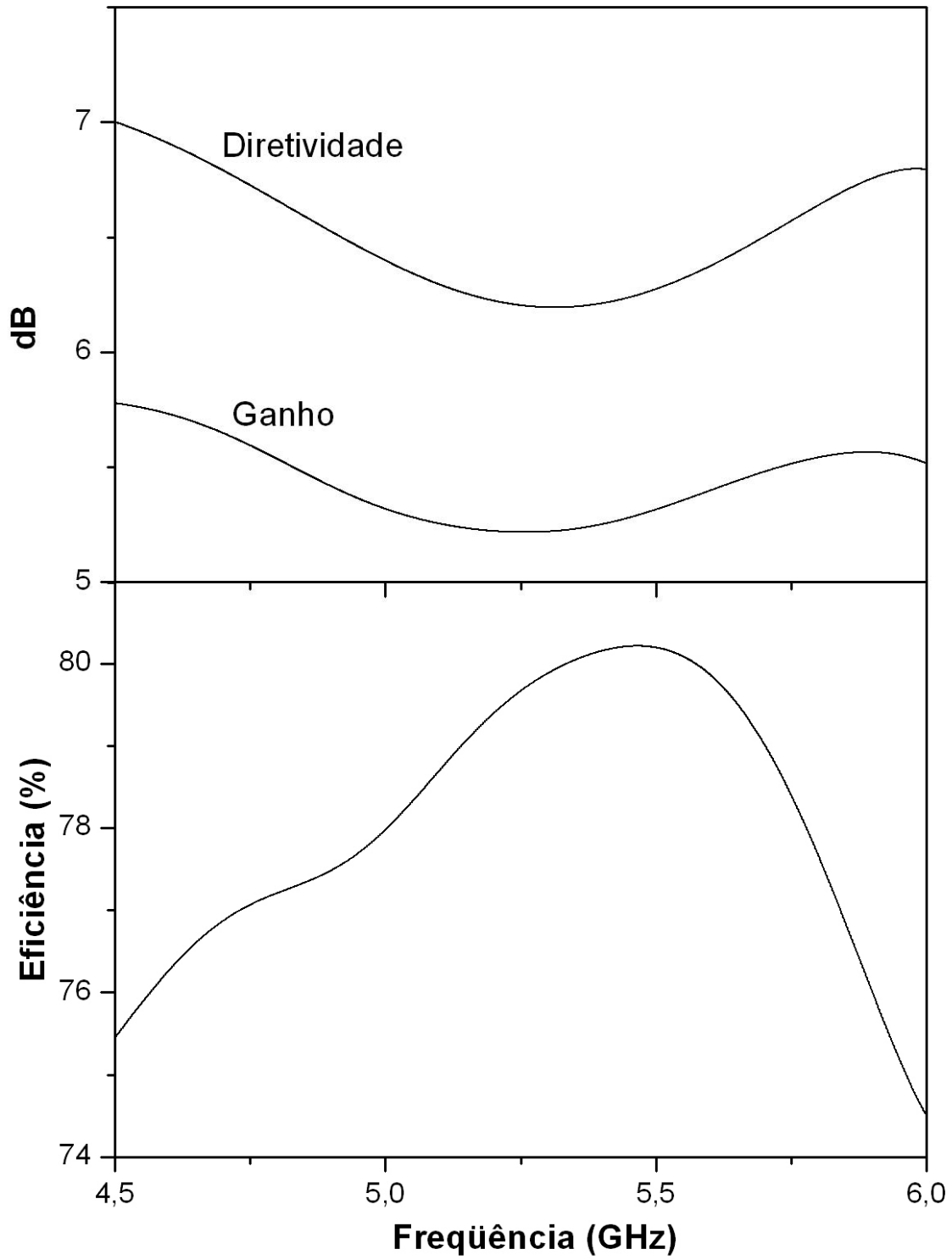


Figura 5.36 – Diretividade, ganho e eficiência do YIG calculado para $\theta = 315^\circ$.

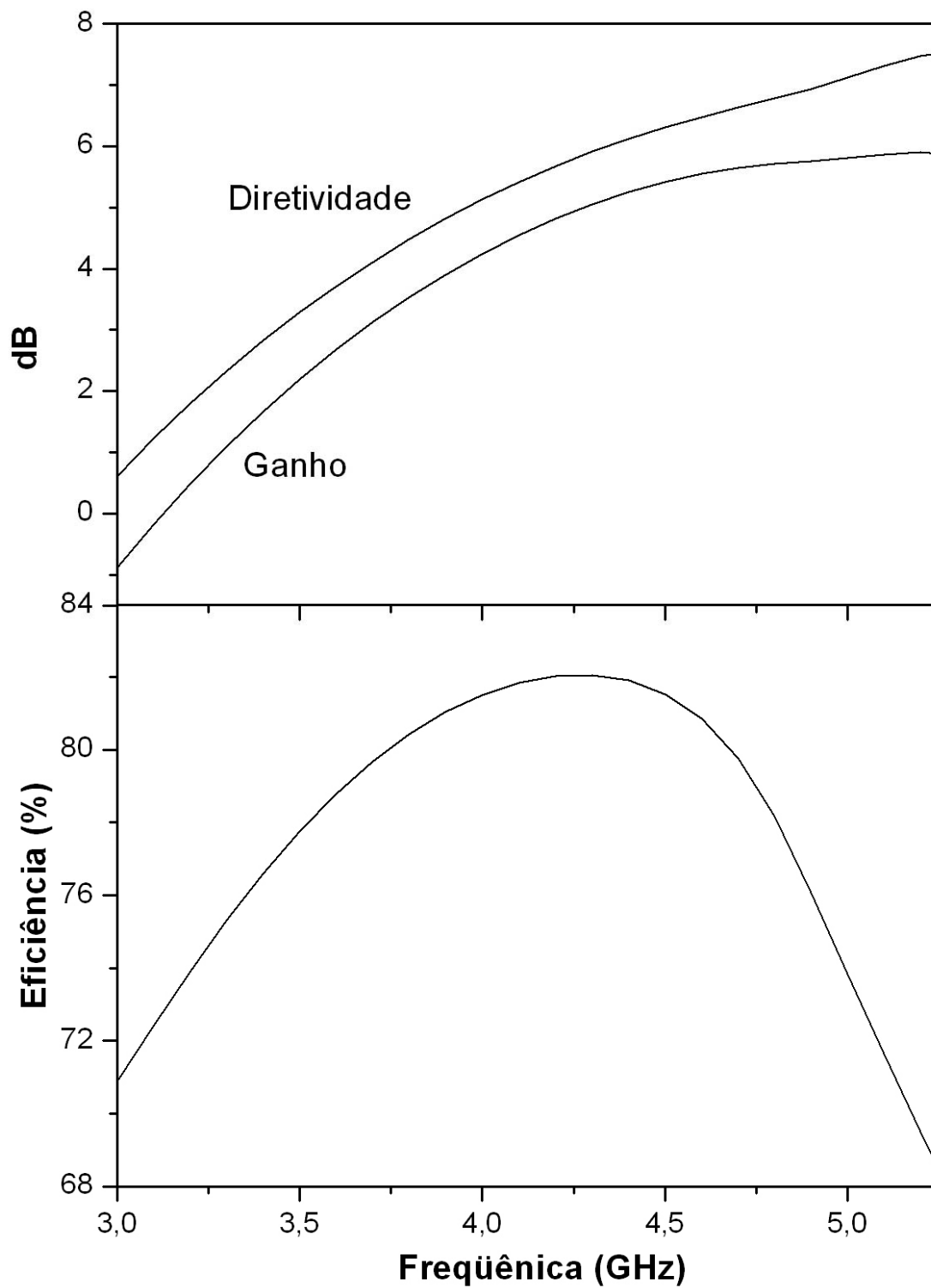
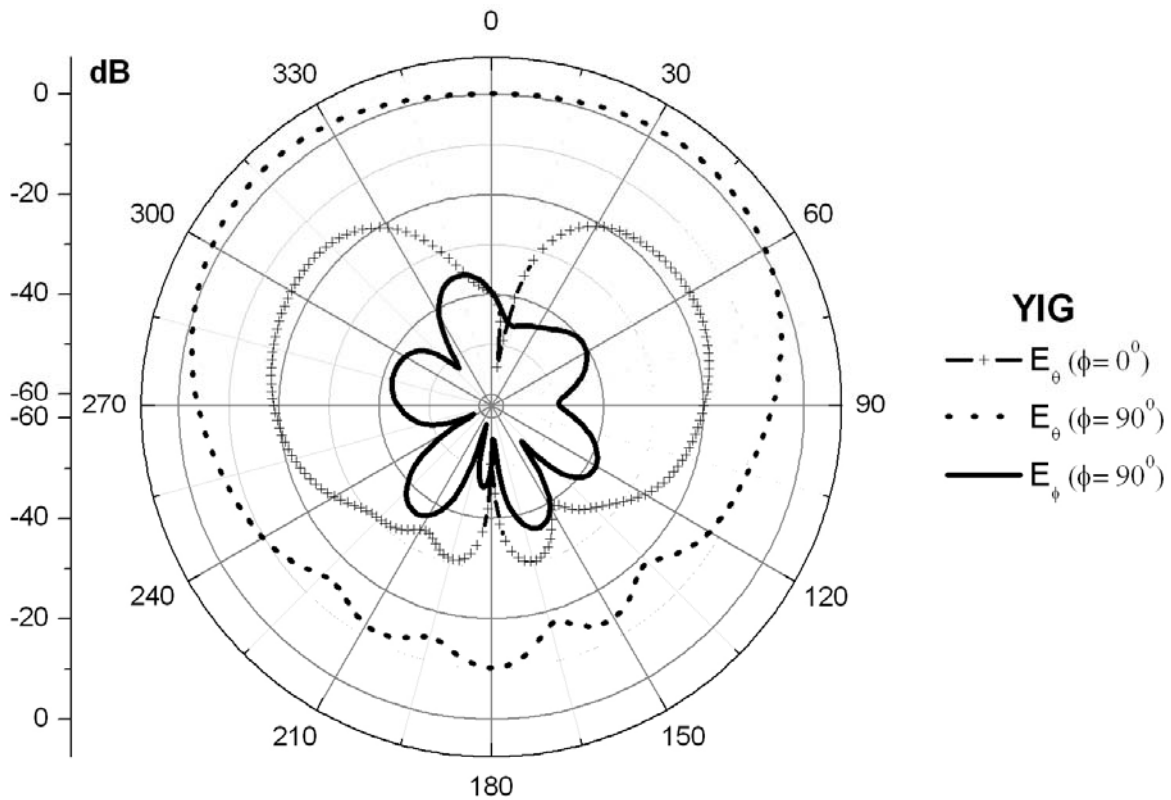


Figura 5.37– Diretividade, ganho e eficiência do GdIG calculado para $\theta=0^\circ$.

A energia radiada ou recebida por uma antena é uma função da posição angular e da distância radial da mesma. A variação da densidade de energia pela posição angular é determinada pelo tipo e design da antena, e pode ser graficamente representada pelo perfil de radiação. As Figuras 5.38 (a) e (b) apresentam os perfis de radiação dos componentes E_θ e E_ϕ , nos planos E e H, construídos a partir da simulação numérica do FRA do YIG e GdIG, respectivamente. A simetria dos perfis dos campos está localizada no alimentador ($\phi = 0^\circ$). Em um plano infinito, o comportamento da antena deve ser simétrico (omnidirecional) com o pico transmitido horizontalmente ($\theta = 90^\circ$), similar ao da antena monopolo [47]. É possível observar dois lóbulos quase simétricos nos planos H e E de E_θ , tanto para o YIG como para o GdIG.



(a)

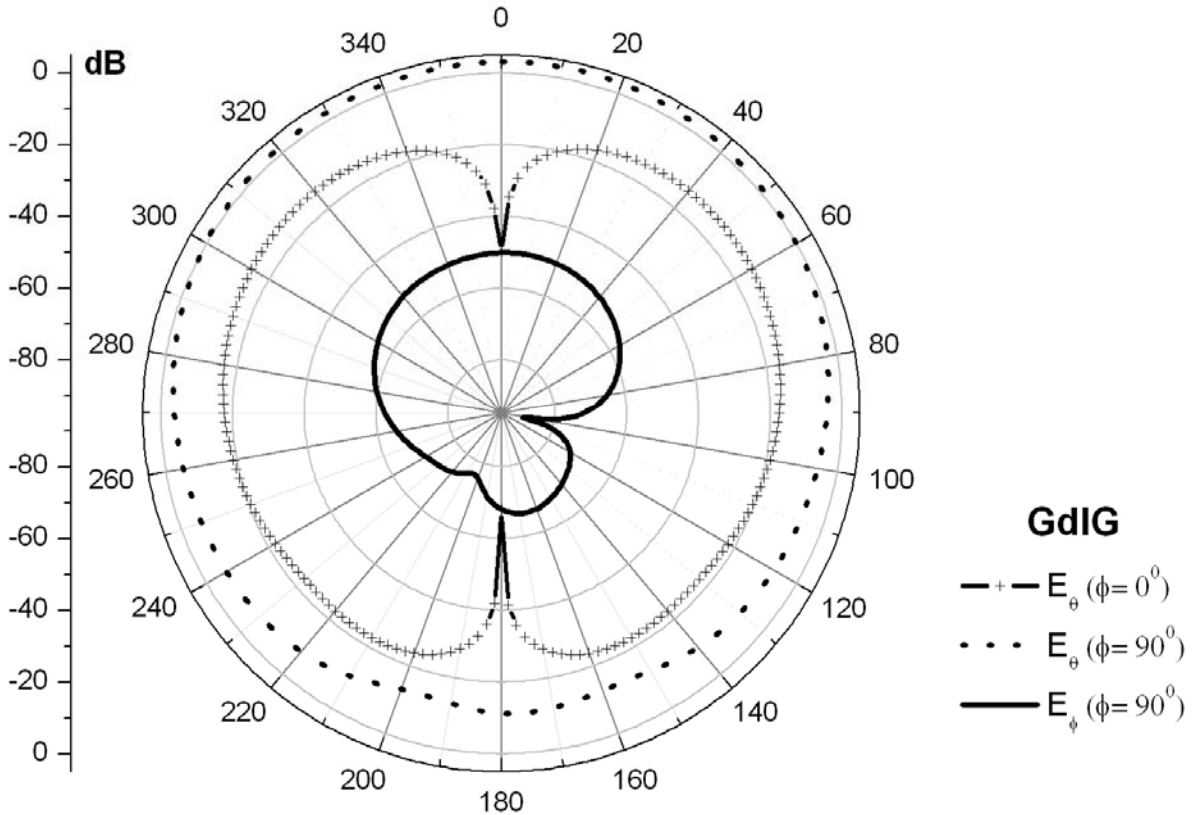


Figura 5.38- Perfil da radiação teórica dos FRAs: YIG (a) e GdIG (b).

5.3.4. FRAs sintonizáveis por um campo magnético

Algumas das propriedades da radiação das FRAs podem ser controladas eletronicamente com a aplicação de um campo magnético dc sobre o ressoador. O esquema proposto para este experimento foi apresentado pela Figura 4.4, na seção 4.13. A Figura 5.39 ilustra a perda de retorno para a configuração das FRAs de três amostras selecionadas; YIG, GdIG_{0,5}YIG_{0,5}, e GdIG. Foi observado que a antena sofreu influência apenas com a presença do eletromagneto, sem ter a necessidade da aplicação de campo, pois a forma da ressonância ficou diferente em comparação das apresentadas na Figura 5.31. O f_0 dessas antenas foi ligeiramente diferente das do experimento anterior, pois foram realizadas com ressoadores de dimensões não idênticas, mas de composição igual.

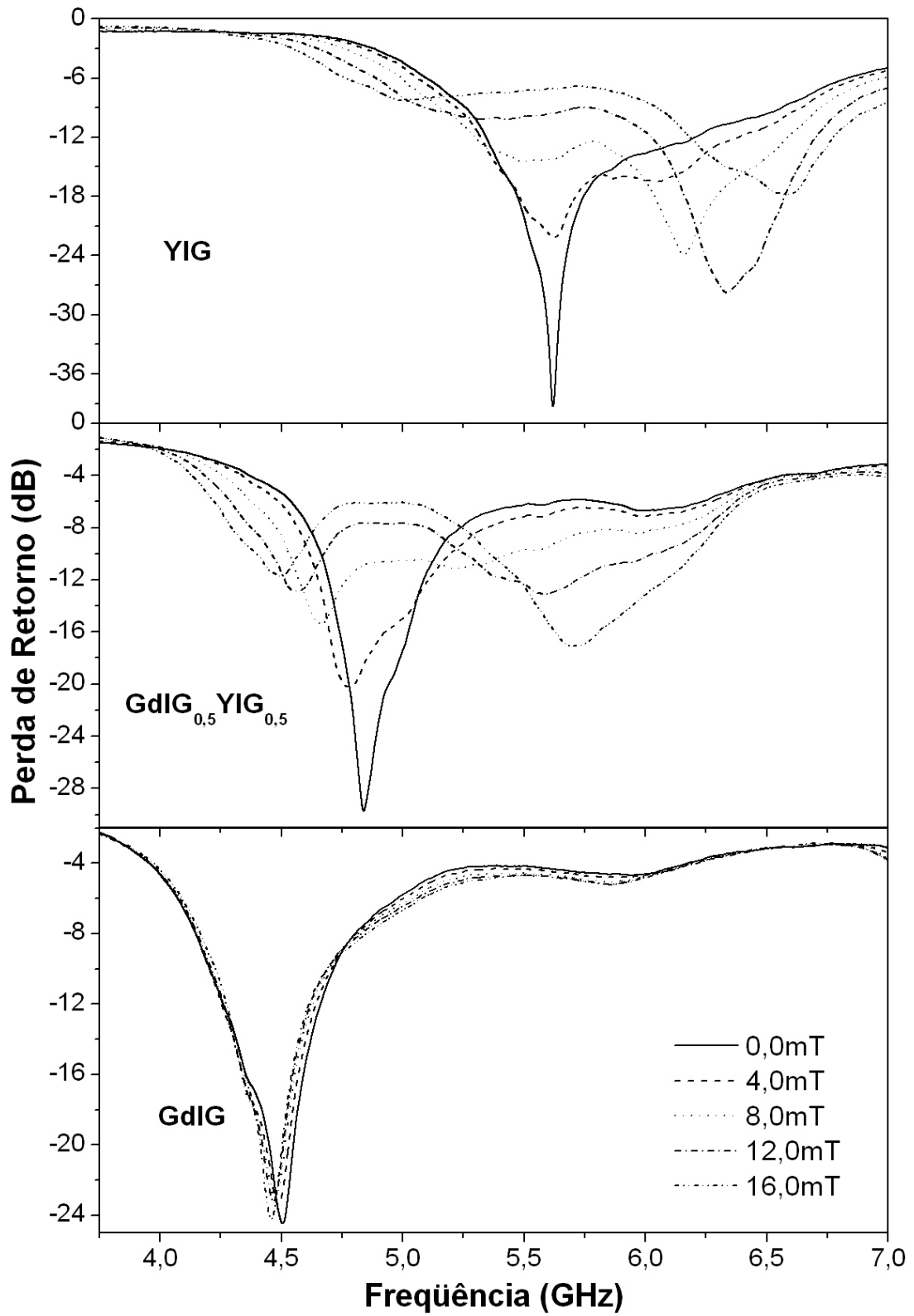


Figura 5.39- Comportamento da perda de retorno dos FRAs em função do campo magnético aplicado.

Quando a amostra não estava sobre a presença de um campo magnético externo seu comportamento assemelhou-se ao de um ressonador cilíndrico usado como DRA. Contudo, quando o campo foi aplicado, houve alterações no perfil da radiação da antena. Como o GdIG possuiu a menor magnetização de saturação (1,6 emu/g) e considerando seu μ_r' aproximadamente igual a 1 na faixa de frequência analisada (Tabela 3 e Figura 5.21, respectivamente), seu f_0 não variou acentuadamente com o campo magnético aplicado (0 a 16mT) sobre o ressonador, como está demonstrado na Figura 5.39. A única alteração foi o deslocamento sutil do f_0 para menores frequências. A equação 4.21 mostra matematicamente como o μ_r' pode influenciar no f_0 .

Quando um material ferrimagnético alcança a sua magnetização de saturação pelo alinhamento dos dipolos induzidos pelo campo magnético externo, seu μ_r' torna-se aproximadamente igual a 1. Como o YIG possuiu maior valor de M_s (26,9 emu/g), a perturbação ocasionada pelo campo foi completamente diferente em comparação ao GdIG e conseqüentemente o perfil da radiação também se alterou. O aumento do campo, de 0 a 16mT, ocasionou diminuição da intensidade do modo observado até praticamente a sua extinção. Entretanto, apareceu um outro modo em frequências superiores.

A amostra GdIG_{0,5}YIG_{0,5} possuiu características intermediárias ao GdIG e o YIG. Pode-se notar que o f_0 do modo principal foi deslocado para menores frequências, como aconteceu na amostra de GdIG, e a intensidade do mesmo também decresceu. A aparição do segundo modo também foi observada, similarmente ao YIG. Entretanto, ambos foram observados ao mesmo tempo. Resultados similares foram encontrados por Petosa e colaboradores [77], onde os mesmos caracterizaram este fenômeno como um desdobramento do modo HE₁₁₈ degenerado. Esses modos são excitados pelo tensor natural da permeabilidade da ferrita polarizada, que resulta num acoplamento cruzado entre os dois modos.

Como mostra a Figura 5.39, as três antenas exibiram um alto valor de BW. Para o GdIG, a variação de Δf (seção 4.13) em função do campo magnético aplicado, foi de aproximadamente 0,5GHz e constante devido a suas características magnéticas e elétricas já discutidas anteriormente. Entretanto, o Δf do YIG e do GdIG_{0,5}YIG_{0,5} apresentaram

comportamento próximo do linear sobre o efeito do campo magnético aplicado (Figura 5.40).

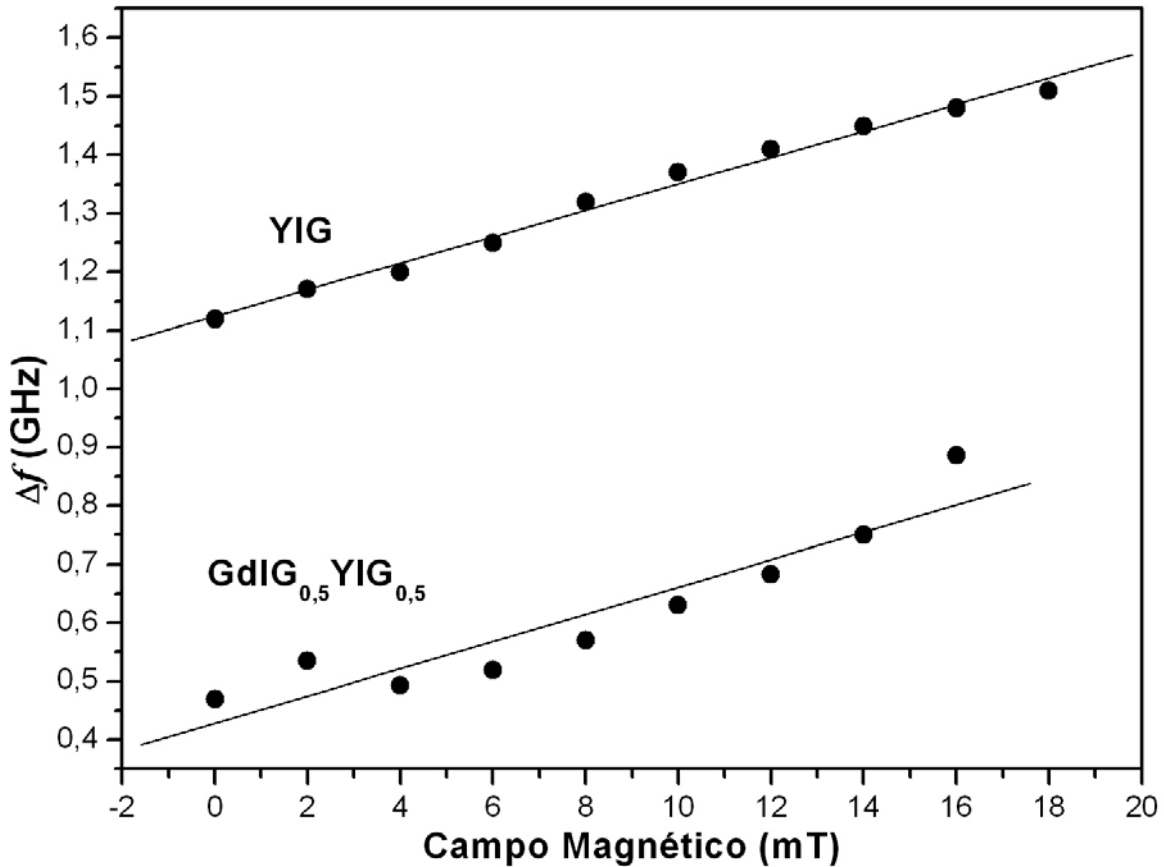


Figura 5.40- Variação de Δf das FRAs em função do campo magnético externo.

A maior variação de Δf observada foi para o YIG, onde o mesmo apresentou 1,12 GHz sem aplicação do campo magnético, até atingir 1,51 GHz em 18 mT. A grande largura de banda encontrada pode ser originária da polarização circular, uma característica extra desejada para muitas aplicações [47]. O ressonador GdIG_{0,5}YIG_{0,5} também aumentou o Δf da antena de acordo com uma função também próxima da linear, contudo seus valores foram inferiores ao do YIG e não foi possível calcular o mesmo em 18 mT, devido a antena ficar acima do valor limite de operação (-10dBs). Esses resultados oferecem uma série de vantagens para aplicação em FRAs, como versatilidade de sintonia da antena pela aplicação de um campo magnético e o uso em antenas de banda larga. Os mesmos podem ser

importantes para desenvolver uma antena de terceira geração (3G) para telefones celulares e outros produtos para redes sem fio.

5.3.5. Desenvolvimento preliminar de antenas de microlinha

A Figura 5.41 apresenta a medida da perda de retorno em função da frequência para os filmes espessos preparados a partir da série $GdIG_xYIG_{1-x}$. O composto cerâmico depositados na forma de filme serviu como substrato para antena do tipo microlinha. As suas propriedades elétricas e térmicas em radiofrequência (Tabelas 5.15) foram estudadas na seção 5.3.2.

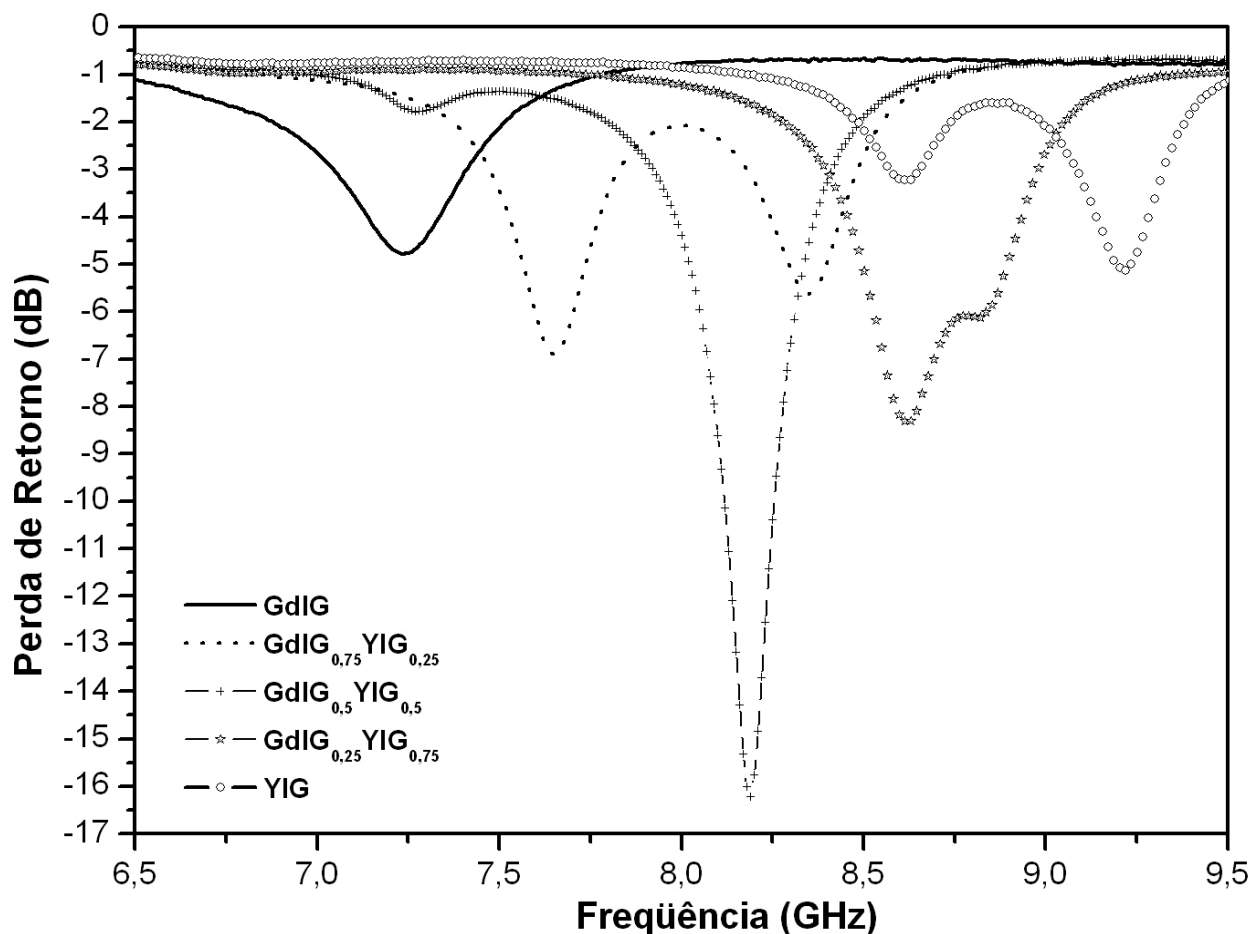


Figura 5.41- Perda de retorno para os filmes espessos na configuração de antenas de microlinha.

O formato e a ordem dos modos ressonantes, para cada amostra deste experimento, possuem comportamento similar ao estudado para os FRAs. Contudo, existiram algumas diferenças importantes que devem ser relatadas:

- A faixa de frequência de operação dessas antenas compreendeu o intervalo de 6,5 a 9,5 GHz. Os mesmos são valores superiores aos encontrados nos FRAs (4,4 a 5,3 GHz).
- Percebe-se claramente o desdobramento do modo HE_{118} para as amostras $GdIG_{0,75}YIG_{0,25}$, $GdIG_{0,25}YIG_{0,75}$ e YIG devido ao efeito da polarização circular.
- Diferentemente do que foi observado para os FRAs, apenas o $GdIG_{0,5}YIG_{0,5}$ apresentou características satisfatórias para aplicação como antena de microlinha, pois foi a única que irradiou abaixo de -10 dBs, com BW igual a 1,62% ($f_0 = 8,19$ GHz).

Essa última característica foi devida ao melhor casamento de impedância que ocorreu entre os componentes metálicos da antena e o filme espesso. Como foi ilustrado pela Figura 4.1, o eletrodo de prata abaixo do filme serviu, neste caso, como plano de terra e o eletrodo circular depositado acima deste foi utilizado para radiar o sinal da antena proveniente do ponto de alimentação. O casamento perfeito deveria ocorrer quando as impedâncias alcançassem o valor de 50Ω . Para melhorar o casamento entre as impedâncias pode-se utilizar um espaçador metálico entre o guia de onda e o eletrodo circular ou projetar formas diferentes para conectar o ponto de alimentação com o guia de onda.

Segundo a literatura [47], existem numerosos substratos que podem ser utilizados para a fabricação de antenas de microlinha. O filme deve possuir um valor de permissividade dielétrica na faixa de $2,2 \leq \epsilon_r' \leq 12$, além de ser espesso para prover uma melhor eficiência, amplo BW etc. Os outros filmes, projetados neste trabalho, possuíram essas características e podem ser utilizados após a melhoria do casamento de impedâncias, como foi comentado no parágrafo anterior.

6 CONCLUSÕES

Os testes para obtenção de cerâmicas com fase do tipo granada foram satisfatórios, pois, além do YIG ter sido sintetizado com uma temperatura de calcinação inferior a existente na literatura, o menor rendimento obtido foi de 96,02%. De acordo com os resultados de DRX e espectroscopia Mössbauer foi possível decidir sobre a rota sintética mais adequada para obtenção do YIG e do GdIG, para serem utilizados na fabricação dos compósitos.

A partir dos parâmetros obtidos do refinamento Rietveld no DRX e do conhecimento do grupo espacial, foi possível prever e caracterizar os modos vibracionais ativos nos espectros Raman e Infravermelho existentes na estrutura das granadas. Além de contribuir para confirmar a formação do compósito ao invés de uma solução sólida.

Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe ofereceram informações importantes acerca dos sítios ocupados pelos átomos de ferro na estrutura dos compósitos. Contudo, a pequena quantidade de fase antiferromagnética (GdFeO_3 e YFeO_3) identificada por DRX não foi observada por espectroscopia Mössbauer.

A microestrutura dos compósitos foi caracterizada com o auxílio do MEV. Foi possível observar que a densificação da amostra circular foi função da concentração de GdIG na composição do compósito. A microdureza também aumentou com o aumento dessa fase na amostra. A aquisição de imagem pelo MEV, utilizando o detector para os elétrons retro-espalhados, foi indispensável para se esclarecer como os grãos de ambas as fases (YIG e GdIG) estavam dispersas no compósito. O EDX confirmou os resultados obtidos pelo MEV.

As características dielétricas e magnéticas medidas nos compósitos sugeriram que os mesmos possuem potencial aplicação para miniaturizar dispositivos eletrônicos. As curvas de histerese magnética ajudaram a caracterizar as amostras como compósitos ferrimagnéticos moles.

Todos os valores do coeficiente de temperatura da capacitância, para os dois tipos de amostras, apresentaram valores positivos. Outra observação importante é que o GdIG possuiu valores de TCC superiores a todas as outras amostras, independente do tipo de

sistema analisado. Os valores encontrados para o ϵ_r' e o $\text{tg}\delta_E$ nesses sistemas satisfazem o uso dos materiais em aplicações tecnológicas.

Todas as amostras do sistema puderam ser utilizadas como FRAs operando na faixa de frequência de 4,4 a 5,3 GHz. Os dados simulados obtiveram boa concordância com os experimentais. Com essa ferramenta foi possível calcular as propriedades elétricas e magnéticas do material por um método diferente do proposto por Hakki e Coleman.

Os resultados obtidos para construção de uma antena ressoadora de ferrita demonstraram que o μ_r' variou em função da frequência e do campo magnético dc aplicado. Logo, foi possível utilizar essas propriedades para controlar as características de radiação. Esses resultados ofereceram uma série de vantagens para aplicação em FRAs, como versatilidade de sintonia da antena pela aplicação de um campo magnético e o uso em antenas de banda larga. Os mesmos podem ser importantes para desenvolver uma antena de terceira geração (3G) para telefones celulares e outros produtos para redes sem fio.

Os compósitos depositados na forma de filmes espessos serviram como substrato para antenas de microlinha. Contudo, apenas a amostra $\text{GdIG}_{0,5}\text{YIG}_{0,5}$ apresentou características satisfatórias para essa aplicação. Os outros filmes também possuíram as características necessárias para este fim, bastando apenas melhorar o casamento de suas impedâncias.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Melhoramento do casamento de impedâncias, das antenas de microlinha, com a aplicação de espaçadores metálicos ou mudança de configuração entre o filme e a alimentação do sistema. Além da simulação dos dados.
- 2- Fabricação de um protótipo de dispositivo do tipo circulador, onde a ferrita utilizada como núcleo seria um dos compósitos estudados neste trabalho.
- 3- Adição de metais de transição ou outras terras raras na composição dos compósitos para aumentar a densificação dos ressoadores para que os valores de ϵ_r' e μ_r' também possam crescer.
- 4- Obtenção dos compósitos $\text{BFO}_x\text{YIG}_{1-x}$, onde BFO se refere ao BiFeO_3 , para obter um material mais denso e com melhores propriedades magnéticas.
- 5- Os FRAs dos compósitos $\text{CTO}_x\text{YIG}_{1-x}$, onde CTO é CaTiO_3 , já foram obtidos. Contudo, os resultados não foram apresentados por haverem pendências quanto à caracterização estrutural das mesmas. A idéia seria conceber antenas com alto valor de ϵ_r' e que possuíssem μ_r' diferente de 1 para serem sintonizáveis por um campo magnético externo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Callister Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [2]. Haber, R. A., Smith, P. A. **Overview of Traditional Ceramics**. In: ASM International–The Materials Information Society. V. 4. Engineered Materials Handbook®-Ceramics and Glasses. p. 3-15, 1991.
- [3]. Rezende, S. M., **Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil**, Boletim da SBF, N° 3, 1998.
- [4]. Huang, C.- L., Tsai, J.- T., **Proc. Natl. Sci. Council.**, 25, N°5, 317, 2001.
- [5]. Okawa, T., Imaeda, M., Ohsato, H., **Materials Science and Engineering B**, 88, 58, 2002.
- [6]. Ota, Y., Kakimoto, K.- I., Ohsato, H., Okawa, T., **Journal of European Ceramic Society**, 24, 1755, 2004.
- [7]. Pozar, D. M., **Microwave Engineering**, 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, INC., 1998.
- [8]. 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.
- [9]. Schmidt, W. **Materiais Elétricos; Isolantes e Magnéticos**, São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, V. 2, p. 136, 1979.
- [10]. Horvath, M. P., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 171, 215, 2000.
- [11]. Bahadur, D., **Bull. Matter. Sci.**, 15, N°5, 431, 1992.
- [12]. Valenzuela, R., **Magnetic ceramics**, p. 191, New York: Cambridge University Press, 1994.
- [13]. Goldman, A., **Magnetic Ceramics (Ferrites)**. In: ASM International – The Materials Information Society. V. 4. Engineered Materials Handbook® - Ceramics and Glasses p. 1161 – 1165, 1991.
- [14]. Bertaut, F., Forrat, F., **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences**, Paris, 242, 328, 1956.
- [15]. Geller, S., Gilleo, M. A., **Journal of Physics and Chemistry of solids**, 3, 30, 1957.

- [16]. Mao, T.-C., Chen, J.-C., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 302, 74, 2006.
- [17]. Kum, J. S., Kim, S. J., Shim, In-Bo, Kim, C. S., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 272, 2227, 2004
- [18]. Zhao, H., Zhou, J., Bai, Y., Gui, Z., Li, L., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 280, 208, 2004.
- [19]. Tsay, C.-Y., Liu, C.-Y., Liu, K.-S., Lin, I-N., Hu, L.-J., Yeh, T.-S., **Materials Chemistry and Physics**, 79, 138, 2003.
- [20]. Huang, M., Zhang, S., **Materials Chemistry and Physics**, 73, 314, 2002.
- [21]. Tsidaeva, N. I., **Journal of Alloys and Compounds**, 374, 160, 2004.
- [22]. Cheng, Z., Yang, H., Yu, L., Cui, Y., Feng, S., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 302, 259, 2006.
- [23]. Shinagawa, K., Tobita, E., Saito, T., Tsushima, T., **J. Magn. Magn. Mater.**, 251, 177, 1998.
- [24]. Tsay, C.-Y., Liu, C.-Y., Liu, K.-S., Lin, I-N., Hu, L.-J., Yeh, T.-S., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 239, 490, 2002.
- [25]. Zanatta, S. C., Cótica, L. F., Paesano Jr., A., de Medeiros, S. N., da Cunha, J. B. M., Hallouche, B., **J. Am. Ceram. Soc.**, 88, 3316, 2005.
- [26]. Hudson, A. S., **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 3, 251, 1970.
- [27]. Ristić, M., Nowik, I., Popović, S., Felner, I., Musić, S., **Materials Letter**, 57, 2584, 2003.
- [28]. Cherepanov, V., Kolokolov, I., L'vov, V., **Physics Reports (Review Section of Physics Letters)**, 229, N°3, 81, 1993.
- [29]. Moulson, A. J., Herbert, J. M., **Electroceramics (Materials-Properties-Applications)**, 2. ed. London: Chapman & Hall, 2003.
- [30]. Smit, J., Wijn, H. P. J., **Ferrites: Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides**. In Relation To Their Technical Applications. p. 212 Netherlands: John Wiley & Sons – Publishers, 1959.
- [31]. Mou, D., **Complex Oxide Films for Memory and Detector Applications**, Thesis (Doctor of Philosophy). 60 f. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1998.

- [32]. Sohlström, H., **Fibre Optic Magnetic Field Sensors Utilizing Iron Garnet Materials**, Thesis (Doctor of Philosophy). 59 f. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1993.
- [33]. Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. Massachusetts: John Wiley & Sons Inc., 1976.
- [34]. Metselaar, R., Huyberts, M. A. H., **Journal of physics and chemistry of solids**, 34, 2257, 1973.
- [35]. Thravendrarajah, A., Pardavi-Horvat, M., Wigen, P. E., **Journal of Applied Physics**, 67, 4941, 1990.
- [36]. Suchow, L., Kokta, M., **Journal of solid state chemistry**, 5, 85, 1972.
- [37]. Smith, W. F., **Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, 3 ed., p. 10, Lisboa: McGRAW-HILL, 1996.
- [38]. Chawla, K. K., **Ceramic Matrix Composites**, 2 ed., Boston: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [39]. Hofmeister, A. M., K. R. Campbell, **J. Appl. Phys.** 72, 638, 1992.
- [40]. Buchanan, R. C. **Properties of Ceramic Insulators**. In: Buchanan, R. C. 2. ed. **Ceramic Materials for Electronics**. New York: Marcel Dekker Inc., p. 1 – 67. 1991.
- [41]. von Hippel, A. **Dielectrics and Waves**. Boston: Artech House Publishers, 1995.
- [42]. Barsoum, M., **Fundamentals of Ceramics**, New York: McGraw-Hill Companies, Inc., 1997.
- [43]. Ribeiro, G. A. P., **Revista Brasileira de Ensino em Física**, 299, 22, 2000.
- [44]. Rodríguez, G. J. B., **Revista Brasileira de Ensino em Física**, 315, 20, 1998.
- [45]. Sinnecker, J. P., **Revista Brasileira de Ensino em Física**, 396, 22, 2000.
- [46]. Kittel, C., **Introdução à Física do Estado Sólido**, 8 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [47]. Balanis, C. A. **Antenna theory: analysis and design**. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, INC., 1997.
- [48]. Peng, Z., Wang, H., Yao, X., **Ceramics International**, 1211, 30, 2004.
- [49]. Long, S. A., Mcallister, M. W., Shen, L. C., **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, AP-31, n. 3, 406, 1983.
- [50]. Mcallister, M. W., Long, S. A., **IEEE Electronics Letters**, 218, 19, 1983.
- [51]. Mcallister, M. W., Long, S. A., **IEEE Electronics Letters**, 657, 20, 1984.

- [52]. Luk, K. -M., Leung, K. -W. **Dielectric Resonator Antennas**. Hertfordshire, England: Research Studies Press LTD, 2003.
- [53]. Petosa, A., **Dielectric Resonator Antenna Handbook**, Norwood: Artech House, 2007.
- [54]. Auda, H. A., Kajfez, D., **Dielectric Rod Waveguides**. In: Dielectric Resonator. Washington: Artech House, Inc., p. 65- 112, 1986.
- [55]. Wu, Z., Davis, L. E., Drossos, G., **Cylindrical dielectric resonator antenna arrays**, 11th , International Conference on Antennas and Propagation, Conference Publication n° 480, IEEE, 668-671, 2001.
- [56]. Castro, P. J., Nono, M. C. A., **Journal of Microwaves and Optoelectronics**, n. 4, 12, 1, 1999.
- [57]. Hakki, B. W., Coleman, P. D., **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, MTT-8, 402, 1960.
- [58]. Kobayashi, Y., Katoh, M., **IEEE Transaction on Microwave Theory and Techniques**, MTT-33, n. 7, 586, 1985.
- [59]. Wirth, D. G. **Ceramic Substrates**. In: ASM International–The Materials Information Society. V. 4. Engineered Materials Handbook®-Ceramics and Glasses. p. 3-15, 1991.
- [60]. Stojanovic, B. D., Foschini, C. R., Pavlovic, V. M., Pejovic, V., Varela, J. A., **Ceramics International**, 28, 293, 2002.
- [61]. Rietveld, H. M., **Acta Crystallogr.**, 22, 151, 1967.
- [62]. 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.
- [63]. Azároff, L. V., **Elements of X-ray Crystallography**. New York: McGraw-Hill, 1968.
- [64]. Larson, A. C., Von Dreele, R. B., **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86, 748, 2004.
- [65]. Tompson, P., Cox, D. E., Hastings, J. B., **J. Appl. Cryst.**, 20, 79, 1987.
- [66]. Young, R. A., Desai, P., **Archiwum Nauki o Materialach**, 10, 71, 1989.
- [67]. Paiva-Santos, C. O., Cavalheiro, A. A., Zaghete, M. A., Cilense, M., Varela, J. A., Silva Giotto M. T., Mascarenhas, Y. P., **Adv. X Ray Anal.** 44, 38, 2001.

- [68]. Langford, J. I., **J. Appl. Cryst.** 11, 10, 1978.
- [69]. Scherrer, P., Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, **Math.-Phys.** Kl. 2, 96, 1918.
- [70]. Stokes, A. R., Wilson, A. J. C., **Proc. Phys. Soc.** London 56, 174, 1944.
- [71]. Mazon, T., **Obtenção de PZN com fase e microestrutura controladas**, 142f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1997.
- [72]. Grabovickic, R., **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, n. 3, 9, 4607, 1999.
- [73]. Rocha, H. H. B., Freire, F. N. A., Costa, R. C. S., Sohn, R. S. T. M., Orjubin, G., Junqueira, C., Cordaro, T., Sombra, A. S. B., **Microwave and Optical Technology Letters**, 49, 409, 2006.
- [74]. Kishk, A. A., Glisson, A. W., KAJFEZ, D., **IEEE AP-S International Symposium Digest**, 408, 1993.
- [75]. Costa, R. C. S., **Desenvolvimento de Uma Antena Ressonadora Dielétrica para Aplicações em Bluetooth**, 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- [76]. Petosa, A., **Dielectric resonator antenna Handbook**, Norwood: Artech House, 2007.
- [77]. Petosa, A., Mongia, R. K., Cuhaci, M., Wight, J. S., **IEE Electronics Letters**, N° 13, 1021, 30 1994.
- [78]. Petosa, A., Roscoe, D. J., Ittipibooii, A., Cuhaci, M., **IEEE Antennas and Propagation Magazine**, N° 5, 7, 37, 1996.
- [79]. Vaqueiro, P., Crosnier-Lopez, M., P., López-Quintela, M. A., **Journal of Solid State chemistry**, 126, 161, 1996.
- [80]. Goldman, A., **Modern Ferrite technology**, 2nd ed., Pittsburg: Springer Science + Business, Inc., 2006.
- [81]. Shannon, R. D., Prewitt, C. T., **Acta Cryst.** B25, 925, 1969.
- [82]. Rousseau, D. L., Bauman, R. P., Porto, S. P. S., **J. Raman Spectrosc.**, 253, 10, 1981.
- [83]. McDevitt, N. T., **J. Opt. Soc. Am.** 834, 57, 1967.
- [84]. Asiaie, R., Zhu, W., Akbar, S. A. , Dutra, P. K., **Chem. Matter**, 8, 226, 1996.

- [85]. Fechine, P. B. A., **Estudo das propriedades estruturais e elétricas dos filmes espessos dos compósitos $(\text{BaTiO}_3)_x-(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$ e $(\text{BaTiO}_3)_x-(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)_{1-x}$ obtidos pela técnica de “screen printing”**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). 128f. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.
- [86]. Almeida, A. F. L., Fechine, P. B. A., Góes, J. C., Valente, M. A., Miranda, M. A. R., Sombra, A. S. B., **Materials Science and Engineering B**, 111, 113, 2004.
- [87]. Almeida, A. F. L., Fechine, P. B. A., Sasaki, J. M., Ayala, A. P., Góes, J. C., Pontes, D. L., Margulis, W., Sombra, A. S. B., **Solid State Sciences**, 6, 267, 2004.
- [88]. Chen, Y. F., Wu, K. T., Yao, Y. D., Peng, C. H., You, K. L., Tse, W. S., **Microelectronic Engineering**, 81, 329, 2005.
- [89]. Hurrell, J. P., Porto, S. P. S., Chang, I. F., Mitra, S. S., Bauman, R. P., **Physical Review.**, 851, 173, 1968.
- [90]. Chiriu, D., Ricci, P. C., Carbonaro, C. M., Anedda, A., Aburish-Hmidat, M., Grosu, A., Lorrain, P. G., Fortin, E., **Journal of Applied Physics.**, 033101, 100, 2006.
- [91]. Ghosh, S, Kamaraju N, Seto M, Fujimori A, Takeda Y, Ishiwata S, Kawasaki S, Azuma M, Takano M, Sood AK, **Physical Review B**, 71, 245110, 2005.
- [92]. Garskaite, E., Gibson, K., Leleckaite, A., Glaser, J., Niznansky, D., Kareiva, A., Meyer, H. -J., **Chemical Physics**, 323, 204, 2006.
- [93]. Pollmann, J., Rüter, H. D., Gerdau, E., **Hyperfine Interactions**, 122, 353, 1999.
- [94]. Vandormael, D., Grandjean, F., Hautot, D., Long, G. J., **J. Phys.: Condens. Matter**, 13, 1759, 2001.
- [95]. Lyubutin, I. S., Gavriiliuk, A. G., Trojan, I. A., Sadykov, R. A., **JETP Letters**, 82, N°11, 702, 2005.
- [96]. Hawker, P. N., Twigg, M. V., **Encyclopedia of inorganic chemistry. In: Iron: Inorganic & Coordination Chemistry**. V. 4., Chichester: John Wiley & Sons, p. 1698-1725, 1994.
- [97]. Gibb, T. C., **Encyclopedia of inorganic chemistry. In: Mössbauer Spectroscopy**. V. 5., Chichester: John Wiley & Sons, p. 2362-2382, 1994.
- [98]. Joseyphus, R. J., Narayanasamy, A., Nigam, A. K., Krishnan, R., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 296, 57, 2006.

- [99]. Mathur, S., Veith, M., Rapalaviciute, R., Shen, H., Goya, G. F., Martins, W. L., Berquo, T. S., **Chemistry of Materials**, 1906, 16, 2004.
- [100]. Fechine, P. B. A., Almeida, A. F. L., Freire, F. N. A., Santos, M. R. P., Pereira, F. M. M., Jimenez, Mendiola, R. J., Sombra, A. S. B., **Materials Chemistry and Physics**, 96, 402, 2006.
- [101]. Almeida, A. F. L., Fechine, P. B. A., Kretly, L. C., Sombra, A. S. B., **Journal of Materials Science**, 41, 4623, 2006.
- [102]. Kim, J. C., Kim, M. H., Nahm, S., Paik, J. H., Kim, J. H., Lee, H. J., **Journal of the European Ceramic Society**, 27, 2865, 2007.
- [103]. Lin, C. H., Chang, H. Y., Lin, I. N., **IEEE Transactions on Magnetics**, 33, 3415, N° 5, 1997.
- [104]. Yoon, D. -H., Zhang, J., Lee, B. I., **Materials Research Bulletin**, 38, 765, 2003.
- [105]. Chiang, Y. M., Birnie, D., Kingery, W. D., **Physical Ceramics**, pp. 468, 1st ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1997.
- [106]. Sirdeshmukh, D. B., Sirdeshmukh, L., Subhadra, K. G., Kishan Rao, K., Laxman, S. B., **Bul. Mater. Sci.**, n° 5, 24, 469, 2001.
- [107]. Lin, J. D., Duh, J. G., **Materials Chemistry and Physics**, 78, 253, 2002.
- [108]. Mannheimer, W. A., **Microscopia dos Materiais – Uma Introdução**, Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, pp. VII.1, 2002.
- [109]. Krupka, J., Geyer, R. G., **IEE Transactions on Magnetics**, 32, 1924, 1996.
- [110]. Rajendran, M., Deka, S., Joy, P. A., Bhattacharya, A. K., **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 301, 212, 2006.
- [111]. Mosallaei, H., Sarabandi, K., **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, 52, N° 6, 2004.
- [112]. Lee, B. D., Lee, H. R., Yoon, K. H., Cho, Y. S., **Ceramics International**, 31, 143, 2005.
- [113]. Huang, C.-L., Weng, M.-H., **Materials Research Bulletin**, 36, 2741, 2001.
- [114]. Li, L., Chen, X. M., Fan, X. C., **Journal of the European Ceramic Society** 26, 3265, 2006.

9 PUBLICAÇÕES GERAIS E DECORRENTES DO TRABALHO

9.1. Artigos publicados, aceitos e submetidos em revistas internacionais

1- F. N. A. Freire, H. H. B. Rocha, M. R. P. Santos, P. B. A. Fechine, F. M. M. Pereira, R. S. Moretzsohn, I. F. Vasconcelos, A. S. B. Sombra, Structural studies of a new electroceramic composite: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3(\text{PFN})\text{-Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3(\text{CRFO})$.

Journal of Materials Science **43(1)** (2008)75-82

(Springer Netherlands)

2- A. F. L. Almeida, R. R. Silva, H. H. B. Rocha, P. B. A. Fechine, F. S. A. Cavalcanti, M. A. Valente, F. N. A. Freire, R. S. Moretzsohn, A. S. B. Sombra, Experimental and numerical investigation of a ceramic dielectric resonator (DRA): $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO).

Physica B: Condensed Matter **403(4)** (2008) 586-594

(Elsevier Science B.V.)

3- K. D. A. Saboia, P. B. A. Fechine, M. R. P. Santos, F. N. A. Freire, F. M. M. Pereira, A. S. B. Sombra, Composite screen-printed thick films for high dielectric constant devices: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ films.

Polymer Composites **28(6)** (2007) 771-777

(Wiley InterScience)

4- P. B. A. Fechine, A. Távora, L. C. Kretly, A. F. L. Almeida, M. R. P. Santos, F. N. A. Freire, A. S. B. Sombra, Microstrip antenna on a high dielectric constant substrate: BaTiO_3 (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) composite screen-printed thick films.

IEEE Journal of Electronic Materials, **35(10)** (2006) 1848-1856

(Springer Boston)

5- A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, L. C. Kretly, A. S. B. Sombra, BaTiO_3 (BTO) - $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas.

Journal of Materials Science 41(14)(2006) 4623-4631

(Springer Netherlands).

6- P. B. A. Fechine, A. F. L. Almeida, F. N. A. Freire, M. R. P. Santos, K. D. A. Saboia, R. Jimenez, J. Mendiola, A. S. B. Sombra, Dielectric Relaxation of BaTiO₃ (BTO)–CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) composite screen-printed thick films at low temperatures.

Materials Chemistry and Physics 96(2-3)(2006)402-408

(Elsevier Science B.V.)

7- L.C. Kretly, A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, R. S. de Oliveira, A. S. B. Sombra, Dielectric permittivity and loss of CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas.

Journal of Materials Science: Materials in Electronics 15(10) (2004) 657-663

(Kluwer Academic Publishers)

8- A.F.L. Almeida, P.B.A. Fechine, J. C. Góes, M. A. Valente, M.A.R. Miranda and A. S. B. Sombra. Dielectric properties of BaTiO₃(BTO)-CaCu₃Ti₄O₁₂(CCTO) composite screen-printed thick films for high dielectric constant devices in the medium frequency (MF) range.

Materials Science and Engineering B, 111 (2- 3) (2004) 113- 123.

(Elsevier Science B.V.)

9- A.F.L. Almeida,, P.B.A. Fechine, J.M. Sasaki,A. P. Ayala, J. C. Góes, D. L. Pontes,W. Margulis and A. S. B. Sombra, Optical and electrical properties of Barium Titanate-Hydroxiapatite composite screen-printed films.

Solid State Sciences 6(3)(2004)267-278

(Elsevier Science B.V.)

10- D. Valim, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, S. B. Fagan, A. P. Ayala, J.Mendes Filho, A. F. L. Almeida, **P. B. A. Fechine**, A. S. B. Sombra, , Raman scattering and x-ray diffraction studies of polycrystalline CaCu₃Ti₄O₁₂ under high-pressure.

Physical Review B 70 (2004) 132103-1/132103-4

(The American Physical Society)

11- P. B. A. Fechine, M. J. S. da Rocha, M. R. P. Santos, F. M. M. Pereira, A. S. de Menezes, J. M. A. Almeida, J. C. Góes, A. P. Ayala, and A. S. B. Sombra. Microstructural and electrical properties of PbTiO_3 screen-printed thick films

Aceito no Journal of Materials Science: Materials in Electronics (outubro 2007)

12- A. F. L. Almeida, P. B. A. Fechine, M. P. F. Graça, M. A. Valente, A. S. B. Sombra, Structural and electrical study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) obtained in a new ceramic procedure

Aceito no Journal of Materials Science: Materials in Electronics (fevereiro 2008)

13- P. B. A. Fechine, F. M. M. Pereira, M. R. P. Santos, F. P. Filho, A. S. de Menezes, R. S. de Oliveira, J. C. Góes, L. P. Cardoso, A. S. B. Sombra, Microstructure and magnetic-dielectric properties of ferrimagnetic composite $\text{GdIG}_x\text{:YIG}_{1-x}$ at radio and microwave frequencies.

Submetido ao Materials Research Bulletin (junho 2007)

14- P. B. A. Fechine, E. N. Silva, A. S. de Menezes, J. Derov, J. W. Stewart, A. J. Drehman, I. F. Vasconcelos, A. P. Ayala, L. P. Cardoso, A. S. B. Sombra, Synthesis, structure and vibrational properties of $\text{GDIG}_x\text{:YIG}_{1-x}$ ferrimagnetic ceramic composite.

Submetido ao Journal of Physics and Chemistry of Solids (março 2008)

15- P. B. A. Fechine, R. S. T. Moretzsohn, R. C. S. Costa, J. Derov, J. W. Stewart, A. J. Drehman, C. Junqueira, A. S. B. Sombra, Magneto-dielectric properties of the $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ dielectric ferrite resonator antennas.

Submetido ao Microwave and Optical Technology Letters (fevereiro 2008)

16- P. B. A. Fechine, A. S. B. Sombra, J. A. Freitas Jr., Dielectric studies of Metal/n-GaN/Metal Schottky diodes in the radio frequency range

Submetido ao Journal Crystal Growth (fevereiro 2008)

9.2. Publicações em processo de submissão

1- P. B. A. Fechine, H. H. B. Rocha, R. S. T. Moretzsohn, A. S. B. Sombra. Ferromagnetic composites $Gd_3Fe_5O_{12}$ (GdIG)/ $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) used as magnetic-dielectric resonator antenna.

9.3 Trabalhos apresentados em congressos nacionais

1- Fechine, P. B. A., I F de Vasconcelos, de Menezes, A. S., Almeida, A. F. L., Sombra, A. S. B., Caracterização estrutural e magnética do compósito ferromagnético $Gd_3Fe_5O_{12}$ (GdIG): $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG). In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço. Propriedades Estruturais e Dinâmicas de Materiais (Cerâmicas), 2007.

2- Fechine, P. B. A., Rocha, H. H. B., Santos, M. R. P., Moretzsohn, R. S., Freire, F. N. A., Sombra, A. S. B. Ferromagnetic composites $Gd_3Fe_5O_{12}$ (GdIG)/ $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) used as magnetic-dielectric resonator antenna In: 6th Brazilian MRS Meeting, 2007, Symposium I - Composites (Oral), Natal, 2007.

3- Fechine, P. B. A., Rocha H. H. B., Freire, F. N. A., Santos, M. R. P., Sombra, A. S. B., Estrutura e propriedades dielétricas do compósito $CTO_x:YIG_{1-x}$. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço. Propriedades Estruturais e Dinâmicas de Materiais (Cerâmicas), 2007.

4- Theophilo, K., Fechine, P. B. A., Sombra, A. S. B. Propriedades microestruturais e magneto-dielétricas do compósito $GdIG_x:YIG_{1-x}$ em Radiofrequência e Microondas In: XXV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Magnetismo e materiais magnéticos, Natal,

2007.

5- da Rocha, M. J. S., Freire, Francisco N. A., Fechine, P. B. A., Sombra, A. S. B., Junqueira, C. C. M, Cordaro, T ., The Bandwidth Enhancement of Dielectric Resonator Antennas. In: ÓPTICA (Interferômetria, Holografia e Óptica Aplicada), São Lourenço, 2007.

6- Freire, F. N. A., Rocha H. H. B., Santos, M. R. P., Fechine, P. B. A., Sombra, A. S. B., Compósitos, Magneto-Dielétricos $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$: Um Estudo Estrutural In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Propriedades Estruturais e Dinâmicas de Materiais (Cerâmicas), São Lourenço, 2007.

7- Almeida, A. F. L., Silva, R. R., Rocha, H. H. B., Fechine, P. B. A., Cavalcanti, F. S. A., Santos, M. R. P., Valente, M. A., Sombra, A. S. B., Dielectric Resonator Antenna: Operation of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Substrate with an Experimental and Numerical Investigation In: 6th Brazilian MRS Meeting, Symposium J - Theoretical and Experimental Aspects: Tools for the development of new materials, Natal, 2007.

8- Fechine, P. B. A., da Silva, M. A. S., Freire, F. N. A., da ROCHA, M. J. S., dos Santos, R. P., Sombra, A. S. B., Rocha H. H. B., Góes, J. C., Caracterização estrutural da cerâmica magnética $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ obtida por moagem de alta energia e calcinação. In: XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2006, João Pessoa. Física dos Materiais, 2006.

9- Santos, M. R. P., Sombra, A. S. B., Freire, F. N. A., Fechine, P. B. A., Rocha, H. H. B., Síntese e estudo das propriedades dielétricas de $x\text{Cr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}\text{-(1-x)CaTiO}_3$ na faixa de radiofrequência. In: XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, João Pessoa, 2006.

10- Fechine, P. B. A., da Rocha, M. J. S., Sombra, A. S. B., Propriedades estrututais e elétricas do compósito CBTC-CCTO. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, 2006..

9.4 Trabalhos apresentados em congressos internacionais

1- Fachine, P. B. A. Sombra, A. S. B., Freitas Jr., J.A. Dielectric Studies of metal/n-GaN Schottky diodes in the radio frequency range. In: Proc. of the 5th International Workshop on Bulk Nitride Semiconductors, Salvador, BRAZIL, 2007.

ANEXOS

SYNTHESIS, STRUCTURE AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF $GdIG_x:YIG_{1-x}$ FERRIMAGNETIC CERAMIC COMPOSITE

P. B. A. Fechine^{(1-3)*}, E. N. Silva⁽⁴⁾, A. S. de Menezes⁽⁵⁾, J. Derov⁽⁶⁾, J. W. Stewart⁽⁶⁾, A. J. Drehman⁽⁶⁾, I. F. Vasconcelos⁽⁷⁾, A. P. Ayala⁽⁴⁾, L. P. Cardoso⁽⁵⁾ and A. S. B. Sombra⁽³⁾

(1)-Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brasil

Telephone number: 5585-33669980

Fax number: 5585-33669982

(2)-Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - UFC

(3)-Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM)

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará – UFC

(4) Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará

(5)-IFGW, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, CP 6165, 13083-970-

Campinas, SP, Brasil

(6) Air Force Research Laboratory, Sensors Directorate, 80 Scott Drive, Hanscom AFB, MA, 01731, USA

(7) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceara, CEP 60455-760, Brazil

***e-mail: fechine@ufc.br**

Abstract

YIG crystal has many attractive characteristics, such as low dielectric loss, narrow resonance linewidth in microwave region and also possesses a good saturated magnetization value. Composite technology in general sets out to combine materials in such a way that the properties of the composite are the optimum for a particular application. The different materials work together to give a composite of unique properties. In this work, we present the preparation procedure (obtaining) of the $\text{GdIG}_x\text{:YIG}_{1-x}$ ferrimagnetic ceramic matrix composite by mechanical alloying and calcinations. Besides that, we study its properties by X-ray powder diffraction, Infrared, Micro-Raman, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and hysteresis loop measurements.

Keywords: Garnet; $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; ceramic composite; crystalline structure.

MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC-DIELECTRIC PROPERTIES OF FERRIMAGNETIC COMPOSITE GdIG_x:YIG_{1-x} AT RADIO AND MICROWAVE FREQUENCIES

**P. B. A. Fechine^{(1,3)*}, F. M. M. Pereira^(2,3), M. R. P. Santos⁽³⁾ F. P. Filho⁽⁴⁾,
A. S. de Menezes⁽⁵⁾, R. S. de Oliveira⁽⁶⁾, J. C. Góes⁽³⁾, L. P. Cardoso⁽⁵⁾
and A. S. B. Sombra⁽³⁾**

(1)-Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará –
UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brasil

Telephone number: 5585-33669980

Fax number: 5585-33669982

(2)-Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - UFC

(3)-Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM)

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará – UFC

(4)- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFC

(5)-IFGW, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, CP 6165, 13083-970-
Campinas, SP, Brasil

(6) Departamento de Física, Universidade Estadual do Ceará - UECE

***e-mail: fechine@ufc.br**

Abstract

The $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (GdIG) and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) samples were obtained by a solid state route (calcination synthesis) and their $\text{GdIG}_x\text{:YIG}_{1-x}$ composites were prepared by similar process. The microstructure of the samples was characterized by X-ray powder diffraction and Rietveld refinement, Vickers microhardness and Scanning Electron Microscopy. The density and microhardness behavior were studied by mixture rules and their results were satisfactory. In the present work, the magnetic and dielectric properties of the $\text{GdIG}_x\text{:YIG}_{1-x}$ composite at Radio and Microwave frequencies were also studied. These properties have shown a good behavior and can be used as devices for microelectronic applications when one is looking for materials with moderate values of dielectric permittivity and magnetic permeability, as well as low dielectric and magnetic loss. These composites are candidates to be used as antennas and microwave devices (mobile phones and circulators, for example).

Keywords: Rare earth iron garnets, microstructure, magnetic-dielectric properties, X-ray diffraction.

Magneto-dielectric properties of the $Y_3Fe_5O_{12}$ and $Gd_3Fe_5O_{12}$ dielectric ferrite resonator antennas

P. B. A. Fechine^{(1)*}, R. S. T. Moretzsohn⁽²⁾, R. C. S. Costa⁽²⁾, J. Derov⁽³⁾, J. W. Stewart⁽³⁾, A. J. Drehman⁽³⁾, C. Junqueira⁽⁴⁾ and A. S. B. Sombra⁽²⁾

(1)-Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, CEP 60451-970 Fortaleza – CE, Brasil

Telephone number: 5585-33669980

Fax number: 5585-33669982

(2)-Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM)
Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará – UFC

(3) Air Force Research Laboratory, Sensors Directorate, 80 Scott Drive, Hanscom AFB,
MA, 01731, USA

(4)-Centro Técnico Aeroespacial (CTA)/Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE)
Divisão de Eletrônica-AEL, CEP 12228-904, São José dos Campos, SP, Brasil

***e-mail: fechine@ufc.br**

Abstract

The main objective of this work was to study the magnetic and dielectric properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ and $Gd_3Fe_5O_{12}$ garnets resonator antennas obtained from a new procedure in the solid state ceramic technique. These ferrite resonator antennas (FRAs) had the ability to change their characteristics as a function of the applied magnetic field. The $Y_3Fe_5O_{12}$ resonator was able to increase the antenna frequency range with application of external magnetic field. Some of the properties of dielectric resonator antennas (DRAs) can be actively controlled by using low-loss ferrite materials. When unbiased, these ferrite resonator antennas (FRAs) exhibit similar behavior to DRAs. However, when a DC magnetic bias is applied, the tensor nature of the ferrite permeability is invoked, and various parameters can be controlled electronically. We also studied the magnetic behavior of the antennas and did a numerical study of the gain, directivity of the ferrite resonator antennas. These results can be important to develop wideband third-generation (3G) cellular phones and other wireless products.

Keywords: Rare earth iron garnets; ferrite-resonator antennas; wideband antennas; ferrite