



**Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Telecomunicações
PPGET - IFCE**

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
CEARÁ**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES**

CAIO LEITE BEZERRA

**ESTUDO DE ANTENAS RESSADORAS DIELÉTRICAS POR MEIO DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA**

$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

FORTALEZA

2015

CAIO LEITE BEZERRA

**ESTUDO DE ANTENAS RESSOADORAS DIELÉTRICAS POR MEIO DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA
 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Coordenação do Curso de Pós-
Graduação em Engenharia de
Telecomunicações do Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia do
Ceará, como parte dos requisitos para
obtenção do grau de *Mestre em*
Engenharia de Telecomunicações.

elétricas

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio
Bezerra Sombra

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B574e Bezerra, Caio Leite.

Estudo de antenas ressoadoras dielétricas por meio das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ / Caio Leite Bezerra. - 2015.
83 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Engenharia de Telecomunicações, Campus Fortaleza, 2015.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. BFTO. 2. Micro-ondas. 3. Radiofrequência. 4. Aurivillius. I. Título.

CDD 621.382

CAIO LEITE BEZERRA

**ESTUDO DE ANTENAS RESSADORAS DIELÉTRICAS POR MEIO DAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA**

$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$

Dissertação de Mestrado apresentada à
Coordenação do Curso de Pós-
Graduação em Engenharia de
Telecomunicações do Instituto Federal
de Educação, Ciência e Tecnologia do
Ceará, como parte dos requisitos para
obtenção do grau de *Mestre em
Engenharia de Telecomunicações*.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia (Co-orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Nizomar de Sousa Gonçalves
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus, fonte de tudo de bom em minha vida.

Aos meus pais, Auristela Leite e José Ricardo.

A Maria Leite (póstuma).

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Auristela Leite e José Ricardo pela dedicação e preocupação com a minha formação profissional e moral, obrigado por acreditarem e apoiarem em todos os momentos.

A minha tia Lindalva Leite por se preocupar com a minha formação pessoal e profissional, chegando a me tratar até como um filho.

Aos meus irmãos José Renan, Ana Beatriz e Ana Vitoria por todos os momentos de alegrias e tristezas que passamos juntos, durante essa caminhada.

Ao professor Dr, Antônio Sérgio Bezerra Sombra pela orientação e por me inserir em um universo ao qual eu não tinha conhecimento.

Aos doutores Marcelo Antônio Santos da Silva e Nizomar de Sousa Gonçalves, por terem aceitado o convite de participar da banca e por suas valorosas contribuições.

Aos meus companheiros e amigos de curso Raphael Victor, Luiz (Pajé), e a todos que contribuíram de forma direta e indireta a estes minha gratidão pelos momentos de descontração e estudos.

E claro a minha namorada Fernanda Karen Marinho Carvalho pela tremenda paciência, compreensão, dedicação, carinho, incentivo, auxílio e apoio. Que tornou possível a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a toda e qualquer pessoa que porventura tenha contribuído de alguma forma com este trabalho.

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

(Albert Einstein)

RESUMO

As cerâmicas que fazem parte da família *Aurivillius* têm despertado grande interesse nos últimos anos devido às suas propriedades elétricas. Destacamos nesta família o $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (BFTO), pois ele é um material ferroelétrico e piezelétrico de elevada temperatura de Curie (625 °C) e alta rigidez dielétrica. A escolha de tal material, para nosso estudo, baseou-se em seu potencial de aplicação como cerâmica eletrônica devido ao grande interesse para as indústrias do setor eletroeletrônico, novos materiais, sensores especiais, etc. O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades elétricas e estruturais do BFTO para aplicações em radiofrequência (RF) e Micro-ondas. Foram realizados estudos relacionados à microestrutura e à morfologia dessa amostra no intuito de explicar as variações no comportamento elétrico da mesma com a medida de densidade, microscopia eletrônica de varredura, identificação das fases e refinamento Rietveld e os modos vibracionais no Ramam. Com relação ao comportamento elétrico, foram realizadas medidas na faixa de radiofrequência a temperatura ambiente e com variação de temperatura e medidas na faixa de micro-ondas, que nos permitiu simular o comportamento da amostra.

Palavras-chave: BFTO. Micro-ondas. Radiofrequência, *Aurivillius*.

ABSTRACT

The ceramics that form part of *Aurivillius* family have aroused great interest in recent years due to its electrical properties. We highlight in this family the $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (BFTO) because it is a ferroelectric and piezoelectric material with high Curie temperature (625°C) and high dielectric strength. The choice of such material for our study was based on their potential application as electronic ceramics because of great interest to the industries of electronics sector, new materials, special sensors, etc. The objective of this work was to study the electrical and structural properties of BFTO for applications in radiofrequency (RF) and Microwave (MW). It has been conducting studies related to microstructure and the morphology of the sample in order to explain the variations in the electrical behavior of the same with the measured density, scanning electron microscopy, phase identification and Rietveld refinement and vibrational modes in the Raman. With respect to the electrical behavior were carried out, measures the radiofrequency range and the ambient temperature, and measured temperature variations in the microwave band, which allowed us to simulate the behavior of the sample.

Keywords: BFTO. Microwave. RF, *Aurivillius*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Estrutura <i>Aurivillius</i>	16
Figura 2 Estrutura do tipo <i>Aurivillius</i> com 4 camadas do tipo perovskita.	18
Figura 3 (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes. (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica	22
Figura 4 Diferentes formas geométricas para as DRAs: cilíndrica, semi-esférica, retangular, esférica e as de baixo perfil: disco circular e triangular	25
Figura 5 DRA cilíndrico com plano de terra em $z=0$	26
Figura 6 Resposta de um capacitor de placas paralelas com área unitária e seu circuito equivalente sobre um campo elétrico alternado	31
Figura 7 Diagrama de fasores de uma voltagem V , defasada da corrente I por um ângulo ϕ	33
Figura 8 Associação em série de um capacitor ideal C com um resistor R	33
Figura 9 Diagrama de fasores de uma corrente I , defasada da voltagem V por um ângulo ϕ	34
Figura 10 Associação em paralelo de um capacitor ideal C , independente da frequência, com um resistor R	34
Figura 11 Diagrama de impedância para um circuito R-C série e sua correspondente inversão no plano complexo da admitância. Setas indicam a direção da frequência	35
Figura 12 Diagrama de admitância para um circuito R-C paralelo e sua correspondente inversão no plano complexo da impedância. Setas indicam a direção da frequência.	36
Figura 13 Diagrama de impedância complexa para uma combinação de dois circuito R- C paralelo em série, mostrado no topo da figura, para o caso em que $1/R_1C_1 \gg$ $1/R_2C_2$, o qual produz uma clara separação entre os dois semicírculos.	37

Figura 14 Fluxograma Procedimento experimental empregado	40
Figura 15 Difração de raios x	42
Figura 16 Picnômetro contendo amostra a ser analisada.	44
Figura 17 Diagrama esquemático do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman.	49
Figura 18 Padrão de difração de raios x da amostra BFTO, a temperatura ambiente.	53
Figura 19 Modos vibracionais do BFTO	54
Figura 20 Micrografia MEV para a amostra BFTO com ampliação de (a) 1000X e (b) 5000X	56
Figura 21 Permissividade dielétrica (ϵ'_r) em função da frequência em temperatura ambiente.	58
Figura 22 Tangente de perda em função da frequência em temperatura ambiente.	58
Figura 23 Variação da Permissividade dielétrica (ϵ'_r) em função da frequência para diferentes temperatura.	60
Figura 24 Variação da Permissividade dielétrica (ϵ'_r) em função da temperatura.	61
Figura 25 Variação da tangente de perda dielétrica em função da frequência.	62
Figura 26 Variação da condutividade AC em função da frequência para diferentes temperatura.	63
Figura 27 Variação da parte real da impedância em função da frequência para diferentes temperatura.	64
Figura 28 Variação da parte imaginária da impedância em função da frequência para diferentes temperatura.	65
Figura 29 Variação da parte imaginária em função da parte real da impedância para diferentes temperaturas.	66

Figura 30 Variação da parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para diferentes temperatura.	67
Figura 31 Energias de ativação para a amostra BFTO.	68
Figura 32 Variação da frequência ressonante em função da temperatura.	70
Figura 33 Perda de retorno simulada e experimental da amostra.	71
Figura 34 Impedância real simulada e experimental da amostra.	72
Figura 35 Impedância imaginaria simulada e experimental da amostra.	73
Figura 36 Carta de Smith da amostra com impedância de entrada. Dados experimental e simulado.	74
Figura 37 Ganho total simulado da amostra.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros de rede e de refinamento do BFTO	53
Tabela 2 Modos vibracionais na Literatura e Observados.....	55
Tabela 3 Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) em rádio frequência para a amostra.	59
Tabela 4 Medidas de micro-onda obtidas pelo método Hakki-Coleman em temperatura ambiente.	69
Tabela 5 Frequência de ressonância f_r , Largura de Banda em -10dB com valores experimentais (exp) e simulados (sim) da DRA estudada.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada (<i>alternate current</i>)
BFTO	$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$
BW	Largura de Banda (<i>Bandwidth</i>)
DC	Corrente contínua (<i>direct current</i>)
DR	Ressorador Dielétrico (<i>Dielectric Resonator</i>)
DRA	Antena Ressoradora Dielétrica (<i>Dielectric Resonator Antenna</i>)
DRX	Difração de Raios X
FWHM	Largura total à meia altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
GPS	Sistema de Posicionamento Global (<i>Global Positioning System</i>)
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
IS	Espectroscopia de Impedância (<i>Impedance Spectroscopy</i>)
JCPDS	<i>Joint Committee for Powder Diffraction Studies</i>
LAN	Rede Local de Computadores (<i>Local Area Network</i>)
LTCC	<i>Low Temperature Co-fired Ceramic</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Micro-ondas
PVA	Álcool Polivinílico
RF	Radiofrequência
RFID	Sistema de identificação por RF (<i>Radio Frequency Identification</i>)
Rwp	Erro residual ponderado (<i>weighted residual error</i>)
S	Fator de qualidade do ajuste
TE	Modo transversal elétrico
TM	Modo transversal Magnético
HEM	Modo Híbridos

LISTA DE SÍMBOLOS

h	Altura do Ressorador
A	Área de um capacitor de placas planas paralelas
E	Campo elétrico aplicado
Q	Carga elétrica
τ_r	Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância
λ	Comprimento de onda
σ_{ac}	Condutividade AC
σ_{dc}	Condutividade DC
k	Constante de Boltzmann
τ	Constante de tempo
I	Corrente elétrica
h	Distância entre as placas de um capacitor
E_A	Energia de ativação
ω	Frequência angular
f_0	Frequência de ressonância
M	Impedância
Z''	Impedância (parte imaginária)
Z'	Impedância (parte real)

Δf_0	Largura de Banda
S_{11}	Perda de Retorno
ϵ_0	Permissividade elétrica absoluta
ϵ	Permissividade elétrica relativa
ϵ'	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
ϵ''	Permissividade elétrica relativa (parte real)
ρ	Densidade
$\tan \delta$	Tangente de perda dielétrica
T	Temperatura
c	Velocidade da luz

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Motivação	15
1.2 Aurivillius	16
1.1.2 BFTO	17
1.3 Objetivos	18
2 MATERIAIS CERÂMICOS	20
2.1 Processamento cerâmico	20
2.1.1 <i>Preparação do pó: Mistura e Moagem</i>	<i>21</i>
2.1.2 <i>Calcinação</i>	<i>22</i>
2.1.3 <i>Conformação do pó</i>	<i>23</i>
2.1.4 <i>Sinterização</i>	<i>23</i>
3 ANTENAS RESSOADORA DIELETRICA (DRA)	24
3.1 <i>Análise do DRA cilíndrico</i>	<i>26</i>
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
4.1 Propriedades dielétricas	28
4.2 Espectroscopia de Impedância	31
4.2.1 <i>Circuitos Equivalentes</i>	<i>32</i>
5 MATERIAIS E MÉTODOS	39
5.1 Materiais e Equipamentos	39
5.2 Metodologia	40
5.2.1 <i>Processamento cerâmico</i>	<i>40</i>
5.3 Caracterização estrutural	41
5.3.1 <i>Raios x</i>	<i>41</i>
5.3.2 <i>Refinamento de Rietveld</i>	<i>43</i>
5.3.3 <i>Picnometria</i>	<i>44</i>
5.3.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>46</i>
5.3.5 <i>Raman</i>	<i>47</i>
5.4 Caracterização Elétrica e dielétrica	47

5.4.1 RF a temperatura ambiente	47
5.4.2 RF com variação de temperatura	48
5.4.3 Espectroscopia dielétrica em micro-ondas	48
5.5 Simulação por HFSS	50
6 RESULTADOS OBTIDOS	52
6.1 Caracterização Estrutural	52
6.1.1 Raios x	52

1 INTRODUÇÃO

A demanda por novos materiais para o desenvolvimento dos sistemas de telecomunicações tem sido um forte motivador para a pesquisa acadêmica. Novos produtos e tecnologias podem ser desenvolvidos a partir destas pesquisas, sendo então rapidamente absorvidos pela indústria e pelo mercado consumidor. As cerâmicas dielétricas têm sido empregadas em diversos dispositivos eletrônicos devido à possibilidade de serem projetadas atendendo a determinadas características físicas e pelo seu baixo custo de produção.

São dispositivo que tem sido largamente pesquisado e desenvolvido, desde a década de 80, são as antenas ressoadoras dielétricas (DRA). Após serem introduzidas por LONG, S.; MCALLISTER, M.; LIANG SHEN (1983), tais antenas têm sido aplicadas em micro-ondas (300MHz-30GHz). O termo “ressoador dielétrico” (DR) surgiu por volta da década de 30, pra referenciar um anel dielétrico, segundo Richtmyer, poderíamos confinar ondas eletromagnéticas de alta frequência e então atuar como ressoador (SEBASTIAN; JANTUNEN, 2008). Ao contrário de antenas metálicas, que apresentam grandes perdas por condução, as DRA têm flexibilidade de projeto, que é associada com suas dimensões e com o material que as compõem, (PETOSA, 2007).

Este trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização da matriz cerâmica $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (BFTO). Foram realizados estudos de caracterização estrutural, estudo da morfologia e por último realizamos experimentos nas frequências de Radio e micro-ondas que permitiram a caracterização dielétrica da amostra.

1.1 Motivação

A indústria de comunicações móveis tem sido o grande catalisador para o crescimento explosivo nos projetos de antenas para sistemas celulares, GPS, satélites, tecnologia Bluetooth, dispositivos RFID, entre outros (VOLAKIS, 2007)

Sendo a antena o elemento imprescindível para a transmissão e recepção das ondas eletromagnéticas, o conhecimento de suas características é de suma importância

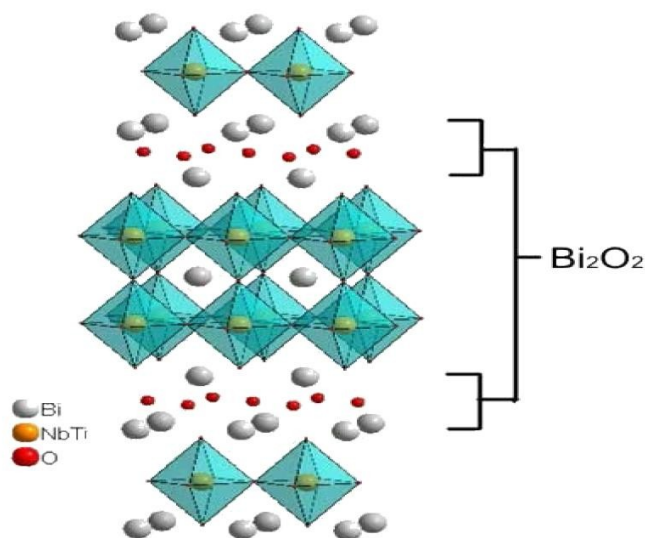
para o desenvolvimento de projetos de engenharia. Em se tratando de antenas ressoadoras dielétricas, a caracterização do material torna-se fator crucial, pois somente com o conhecimento do material que compõem a antena, é que poder-se-á ter noção plena das propriedades da antena e da sua adequação à propósitos específicos.

Além disso, o conhecimento acerca dos materiais cerâmicos permite projetar novas aplicações, como capacitores aprimorados, de modo a permitir dispositivos mais leves e com alto desempenho para aplicações em telecomunicações móveis.

1.2 Aurivillius

Uma estrutura do tipo *Aurivillius* se caracteriza por apresentar uma estrutura em camadas como pode ser visto na figura 1. A fórmula estrutural geral para uma estrutura do tipo Aurivillius é dada por $(M_2O_2)^{-2}[M_{m-1}R_mO_{3m+1}]^{+2}$, onde o “M” pode ser um íon metálico mono, di ou trivalente ou uma combinação destes e o “R” geralmente são íons Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , íons semelhantes ou combinações destes.

Figura 1 Estrutura *Aurivillius*



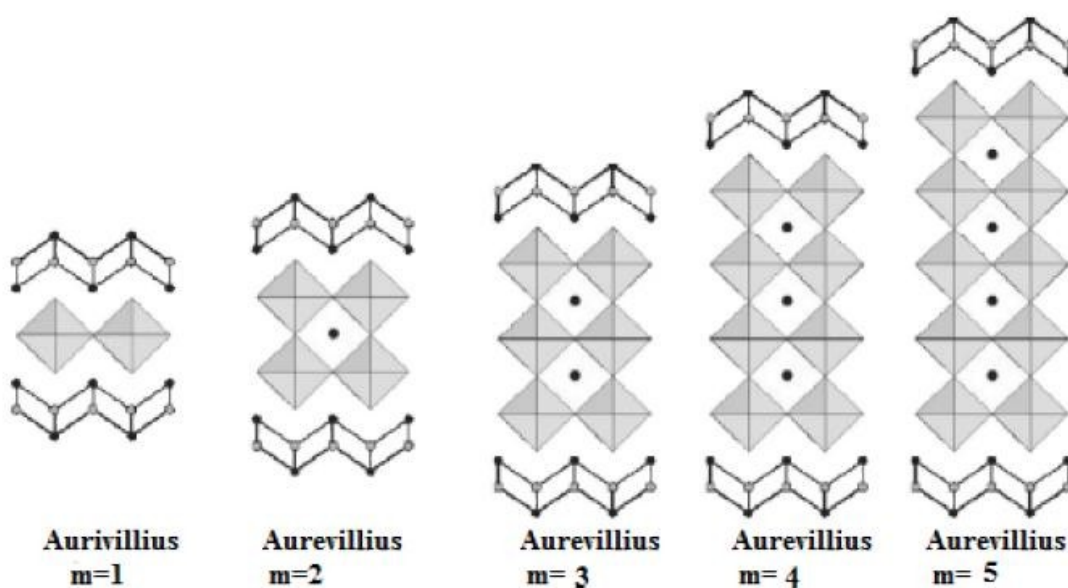
Fonte:(SILVA, 2012)

Esse tipo de estrutura possui um arranjo cristalino do tipo ortorrômbico, este é caracterizado por três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares, mas cada um com um comprimento, sendo esta composta por camadas do tipo fluorita $(M_2O_2)^{-2}$ sobre

camadas do tipo perovskita $[M_{m-1}R_mO_{3m+1}]^{+2}$. A estrutura *Aurivillius* possui uma alta temperatura de Curie, ou seja, são estruturas que apresentam alta temperatura de transição da fase ferromagnética/ferroelétrica para a fase paramagnética/paraelétrica ou vice versa.

A estrutura do tipo *Aurivillius* pode ser classificada de acordo com o número de camadas (m), sendo as estruturas com “m” de camadas do tipo perovskitas intercaladas por camadas do tipo fluorita. Pode-se notar na Figura 2 que existe uma subclassificação dentro da família dos *Aurivillius* onde de acordo com o valor de m pode-se ter até cinco tipos de cerâmicas pertencentes a esta família.

Figura 2 Estruturas do tipo *Aurivillius* com número "m" de camadas do tipo perovskita.



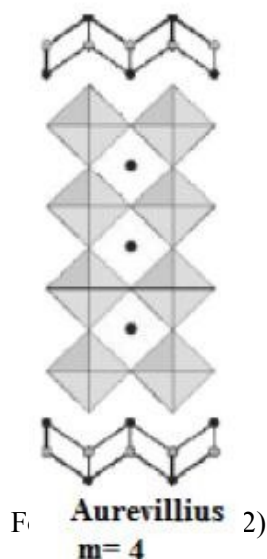
Fonte:(SILVA, 2012)

1.1.2 BFTO

O material dielétrico de estudo é o $\text{Bi}_{0.5}\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, que será representado por BFT. O bismuto faz parte da família dos metais representativos, enquanto que o titânio e o ferro são metais de transição.

Este composto faz parte da família Aurivillius, que contém a fórmula estrutural $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2} (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, onde m é inteiro, representando o número de octaedros BO_6 adjacentes às camadas de Bi_2O_2 . Apresenta estrutura cristalina alternando entre camadas de bismuto-oxigênio e m camadas do tipo perovskita. A construção do BFT combina camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ entre as quais são inseridos camadas de $(\text{Bi}_3\text{FeTi}_3\text{O}_{13})^{2-}$ com m de ordem quatro, que pode ser representada pela figura 3.

Figura 3 Estrutura do tipo Aurivillius com m camadas do tipo perovskita.



O BFTO é um forte candidato a aplicações ferroelétrica e piezoelétrica em dispositivos de micro-ondas, principalmente em altas temperaturas e altas frequências, altas constantes dielétricas e alta perda dielétrica.

1.3 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ para aplicações de dispositivos eletrônicos, tais como capacitores ou antenas ressoadoras dielétricas.

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- Sintetizar o óxido $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, através da síntese no estado sólido com os reagentes ativados por moagem;
- Avaliar morfologicamente a superfície da amostra produzida, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Picnometria;
- Estudar as propriedades dielétricas da amostra produzida (constante dielétrica, tangente de perdas, condutividade AC, etc.) em Radiofrequência (RF) e em Micro-ondas (MW, em Inglês), através de analisadores de impedância e de rede;
- Avaliar comparativamente os resultados obtidos, prospectando aplicações futuras em dispositivos eletrônicos, na faixa de RF e Micro-ondas.

2 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos tem como características principais boa resistência mecânica e térmica, possuem boa estabilidade química. Por conta destas características possuem uma vasta gama de aplicações.

Materiais cerâmicos são compostos formados basicamente de óxidos metálicos (Fe_2O_3 , CaO , MgO) e não metálicos (SiO_2 , B_2O_3), onde sua primeira utilização veio com a necessidade de preparo e armazenamentos de alimentos, bem como a utilização como peças decorativas e outras funções. Com a revolução industrial houve uma necessidade de crescer a produtividade em diversos setores, e com o surgimento de novas tecnologias como a indústria eletrônica, indústria química e recentemente a indústria de telecomunicações, houve um crescimento considerável nas pesquisas com materiais cerâmicos.

A compreensão da constituição de uma cerâmica é fator importante, pois através do conhecimento da composição pode-se entender quais elementos são responsáveis por determinadas propriedades da cerâmica. Por exemplo compreensão da estrutura de uma cerâmica leva a explicar o porquê alguns titanatos apresentarem elevada constante dielétrica ou por que determinados óxidos de rutênio apresentam atividades catalíticas para a produção de hidrogênio (SILVA, 2012).

2.1 Processamento cerâmico

As propriedades elétricas do material são afetadas pelos fatores de processamento cerâmico como conformação, ciclo térmico e morfologia dos pós precursores. Desta forma, é necessário um controle no processo de preparação do material cerâmico (FERNANDES, 2012).

As propriedades do material são basicamente controladas pela composição, mas podem ser afetadas pelo tamanho de grão e porosidade da cerâmica sinterizada, bem como pelo método de fabricação. Deste modo algumas técnicas que tem grande importância para a fabricação da cerâmica são: a calcinação e sinterização, que estão algumas vezes combinadas. (RODRIGUES, 2010).

A reação do estado sólido, ou mistura de óxidos, é um método que tem sido muito empregado no preparo de cerâmicas. Neste método é feita a mistura dos materiais, geralmente óxidos metálicos ou carbonatos, e depois a moagem dos mesmos. Após a moagem, a mistura moída dos pós segue para o processo de calcinação, onde formará o material desejado.

2.1.1 Preparação do pó: Mistura e Moagem

O composto $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ (BFTO) foi cuidadosamente fabricada através da reação de estado sólido. Os reagentes de partida Bi_2O_3 (Aldrich, pureza de 99,9 %), Fe_2O_3 (Aldrich, pureza de 99,0%) e TiO_2 (Aldrich, pureza de 99,5 %) foram estequiometricamente pesados, segundo a equação de reação:

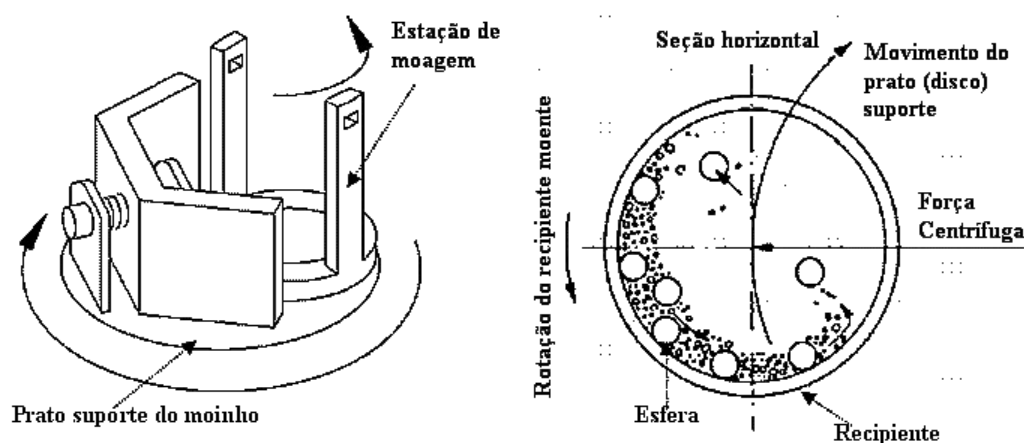


Após o cálculo estequiométrico do composto base (BFTO), procedemos a pesagem dos reagentes Bi_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 (SINGH et al., 1994), a pesagem foi realizada em uma balança analítica, com precisão de 0,1 mg.

Previamente ao primeiro tratamento térmico, foi realizada a moagem da mistura dos óxidos em um moinho contendo esferas. O processo de moagem foi realizado para que ocorra uma eliminação de agregados e/ou redução do tamanho de partícula, além de tornar o grão o mais homogêneo possível. O tempo gasto nesta operação foi de 2 horas.

O moinho de utilização bastante difundida em experimentos de laboratório é o moinho planetário que pode ser visto na figura 4. Os moinhos planetários possuem esse nome em virtude dos movimentos de rotação e translação dos recipientes de moagem, que se assemelham aos movimentos de um sistema planetário. O recipiente de moagem é arranjado e montado sobre um disco suporte móvel (figura 4a), fazendo com que gire em torno de seu próprio eixo. A "força centrífuga" produzida pelo recipiente girando em torno do seu próprio eixo aliada à força gerada pela rotação do disco suporte atuam nas esferas e no pó contido nos recipientes (figura 4b).

Figura 4 (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes. (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica



Fonte: (OLIVEIRA, 2012)

Após a moagem a composição é então calcinada em um forno com temperatura controlada a 850°C durante 3h, em temperatura ambiente.

2.1.2 Calcinação

Calcinação é o processo de aquecer uma substância a altas temperaturas, sem, contudo, atingir seu ponto de fusão, de forma a conseguir sua decomposição química e consequente eliminação dos produtos voláteis (FERNANDES, 2012). Faz-se isso em laboratório com o uso de um forno elétrico, que é um tipo de estufa para altas temperaturas usadas em laboratórios.

Para demonstrar o funcionamento, iremos tomar como base a matriz cerâmica de estudo deste trabalho, onde temos óxido de bismuto, óxido de ferro e o óxido de titânio, colocamos os três pós juntos no moinho e posterior foi colocado no forno a 850°C durante 3h, em temperatura ambiente, como produto final geramos o $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$.

2.1.3 Conformação do pó

A prensagem uniaxial é a forma mais comum de conformação usada na metalurgia do pó, pois é simples e possibilita a automação, o que permite a produção em larga escala. Ela utiliza um prensa e um molde, o molde é composto por uma cavidade e um pistão. Ambos possuem formas apropriadas, relacionadas à forma da peça. O pó é colocado dentro do molde e o pistão é pressionado pela prensa. Após a retirada da prensa, a peça é removida da cavidade na forma desejada.

Na conformação do pó, geralmente é muito utilizado como aglutinante um fluido orgânico, como por exemplo o utilizado neste trabalho, PVA (álcool polivinílico). A função primária do ligante é umedecer a peça para dar uma maior resistência durante o manuseio na prensagem e sinterização. (FERNANDES, 2012)

2.1.4 Sinterização

A Sinterização é a etapa do processo da metalurgia do pó que consiste em aquecer e compactar a temperaturas inferiores às do ponto de fusão do principal constituinte, em condições controladas de tempo e ambiente. Pela aplicação desta operação, as partículas que constituem o compactado ligam-se entre si, formando um corpo mais denso e de maior resistência mecânica. Normalmente, a temperatura de sinterização é da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão da liga considerada.

A síntese de materiais cerâmicos envolve a seleção e homogeneização dos reagentes; tratamento térmico subsequente, denominado calcinação, visando à síntese de uma fase. A síntese de materiais cerâmicos, quando realizada pela submissão de uma mistura de óxidos a elevadas temperaturas, é denominada processo de reação de estado sólido ou método cerâmico convencional

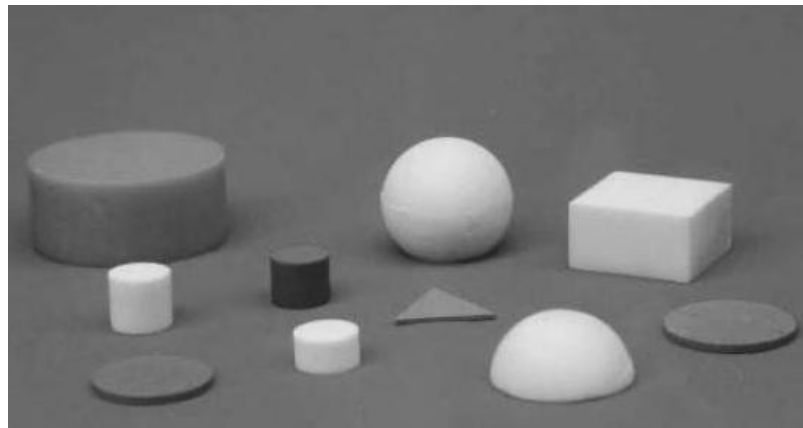
3 ANTENAS RESSOADORAS DIELÉTRICAS (DRA's)

Nas últimas duas décadas, duas classes de inovadoras antenas têm sido investigadas e extensivamente reportadas na literatura. São elas: microstrip (antena de microlinha) e as antenas ressoadoras dielétricas. Ambas amplamente adequadas para o desenvolvimento da moderna telecomunicação sem fio (*wireless*). O uso de um ressoador dielétrico como antena ressonante foi proposto pelo professor S. A. Long e aceito em 1983 através da publicação do estudo de antenas ressoadoras cilíndricas (LONG et al., 1983).

A grande vantagem nesse tipo de antenas é o fato de não possuírem perdas por condução elétrica, como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Suas perdas pequenas na prática são referentes a imperfeições nos materiais dielétricos, do qual as antenas são fabricadas. Com isso, as antenas ressoadoras dielétricas possuem grande eficiência de radiação por haver poucas perdas devido à ausência de metais, tornando possível a utilização das DRAs em aplicações acima de micro-ondas, próximas de ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito grande (LUCK; LEUNG, 2003).

Depois de a DRA cilíndrica ser estudada, pesquisas posteriores para DRAs retangulares (MCALLISTER; LONG, 1984) e semi-esféricos (MCALLISTER; LONG, 1984) foram realizados pela comunidade científica. A Figura 5 mostra as diferentes formas geométricas para as DRAs, que independente da sua forma irradia conforme os dipolos magnéticos quando operam no seu modo fundamental, e quando comparadas com as antenas *microstrip* levam vantagens devido sua maior largura de banda (BW). Isso porque a antena *microstrip* irradia somente em duas linhas estreitas, enquanto que as DRAs irradiam através de toda sua superfície, exceto a superfície em contato com o plano aterrado. A anulação de ondas na superfície é outra vantagem em relação à *microstrip*.

Figura 5 Diferentes formas geométricas para as DRAs: cilíndrica, semi-esférica, retangular, esférica e as de baixo perfil: disco circular e triangular



Fonte: (LUCK; LEUNG, 2003)

Contudo, diversas características das DRAs e antenas microstrip são comuns porque ambas comportam-se como cavidades ressonantes. As características que tornam as DRAs adequadas potencialmente para aplicações são:

- Possuírem geometria simples: cilíndrica, esférica, retangular, as quais são fáceis de fabricação.
- Têm grande eficiência de radiação por não apresentar perdas por condução.
- Possuírem mecanismo de excitação simples, flexíveis e fáceis de controlar.
- Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressoador, o padrão de radiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado.

Os tipos de DRAs com a sua geometrias devem satisfazer várias especificações, incluindo a frequência de ressonância (f_0), a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo radiado e largura de banda (BW).

3.1 Análise da DRA cilíndrica

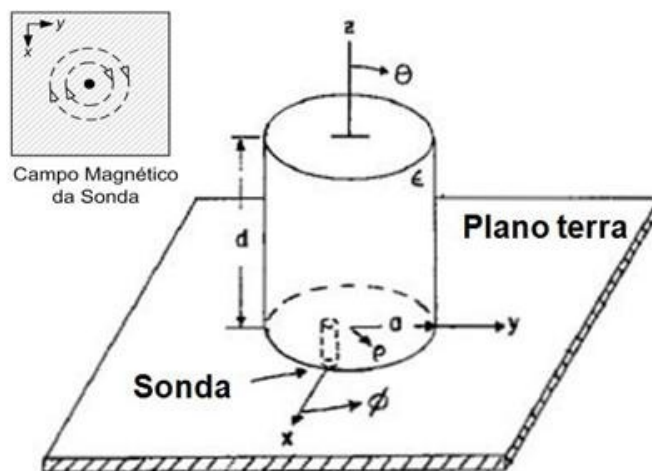
Os principais modos ressonantes são chamados *Transversal Elétrico* (TE) e o *Transversal Magnético* (TM), e podem aparecer também os modos híbridos (HEM). O modo TE e TM podem ser entendidos como aqueles modos cuja componente de campo elétrico e magnético, respectivamente em um eixo é nula, ou equivalentemente duas componentes de campo transversais (perpendiculares) em um eixo.

A Figura 6 mostra a geometria de um DRA cilíndrico, de raio a , e altura d . A solução aproximada para os campos dentro do ressonador usando-se coordenadas cilíndricas e o modelo de cavidades ressonantes, e assumindo que a superfície dos condutores são perfeitamente magnéticas, podemos escrever as funções de ondas, para o modos TE e TM na direção de z :

$$\Psi_{TE_{nmp}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TE}}{a} \rho \right) \left\{ \frac{\sin(n \phi)}{\cos(n \phi)} \right\} \sin \left[\frac{(2m+1) \pi}{2d} \right] \quad (3.1)$$

$$\Psi_{TM_{nmp}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TM}}{a} \rho \right) \left\{ \frac{\sin(n \phi)}{\cos(n \phi)} \right\} \cos \left[\frac{(2m+1) \pi}{2d} \right] \quad (3.2)$$

Figura 6 DRA cilíndrico com plano de terra em $z=0$



Fonte: (LUCK; LEUNG, 2003)

Os índices subscritos em cada modo (TE_{npm}) e (TM_{npm}) se referem as variações do campo nas direções azimutal ($n = \phi$), radial ($p = \rho$) e axial ($m = z$). E J_n é a função de Bessel de ordem n de primeiro modo.

A escolha de $\sin(n\phi)$ e $\cos(n\phi)$ depende da posição de alimentação e X_{np}^{TE}, X_{np}^{TM} são raízes que satisfazem as equações abaixo:

$$TE: J_n(X_{np}^{TE}) = 0 \quad (3.3)$$

$$TM: J'_n(X_{np}^{TE}) = 0 \quad (3.4)$$

em que J'_n é derivada de ordem n da função de Bessel de primeiro modo em relação a r . A equação de separação:

$$k_r^2 + k_z^2 = \epsilon \left(\frac{2\pi f}{c} \right)^2 \quad (3.5)$$

onde k_r e k_z são o número de onda dentro do ressonador nas direções r e z , respectivamente, f é a frequência de ressonância, e c a velocidade da luz. Os números de ondas assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas são:

$$k_r = \frac{1}{a} \left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\} \quad (3.6)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d} \quad (3.7)$$

Podemos obter a frequência de ressonância substituindo as equações (3.6) e (3.7) na equação (3.5):

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\}^2 + \frac{(\pi)^2}{4d^2} (2m+1)^2} \quad (3.8)$$

com isso podemos observar que o ressonador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio (a) e altura (d) do ressonador pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 *Propriedades dielétricas*

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

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

Os fenômenos dielétricos, como outros fenômenos naturais, foram descobertos bem antes de Cristo. Por volta de 600 a.c, quando os filósofos gregos descobriram o âmbar. Esses fenômenos receberam pouca atenção até meados do século XVIII, embora o condensador de Leyden jar, o qual poderia armazenar cargas, foi descoberto em 1745 pelo físico alemão Van Musschenbrack, da Universidade de Leyden. Depois de 90 anos (em 1837) Faraday, na Inglaterra, foi o primeiro a declarar que a capacitância de um condensador era dependente do material dentro do condensador. Ele chamou a razão da capacitância do condensador totalmente preenchido com material dielétrico e a capacitância do mesmo condensador vazio (espaço livre), de capacitância indutiva específica, a qual é hoje denominada permissividade.

Em 1873, seguiram-se as descobertas da lei de força entre cargas de Coulomb, a lei de condutividade elétrica de Ohm, a lei de indução magnética e elétrica de Faraday e Ampère, e Maxwell consolidou essas descobertas compactando toda essa teoria

eletromagnética nas suas quatro equações, chamadas de equações de Maxwell, que governa todo fenômeno eletromagnético.

As quatro equações de Maxwell na forma diferencial são:

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = \int \mathbf{J} \cdot d\mathbf{A} \quad (\text{lei de Ampère}) \quad (4.1)$$

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = - \frac{d}{dt} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} \quad (\text{lei de Faraday}) \quad (4.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{sem nome}) \quad (4.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{lei de Gauss}) \quad (4.4)$$

onde $\mathbf{F}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{H}$ e $\mathbf{B}$ são os vetores campo elétrico, densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico, campo magnético, densidade de fluxo magnético ou indução magnética, respectivamente. $\mathbf{J}$ é o vetor denominado densidade de corrente elétrica, e ρ a densidade de carga (grandeza escalar).

Assim, as equações de Maxwell descrevem o comportamento dos campos eletromagnéticos, e suas interações com os materiais resultando em todos os fenômenos eletromagnéticos. O parâmetro $\mathbf{B}$ se relaciona com o $\mathbf{H}$, e $\mathbf{D}$ com $\mathbf{E}$, e $\mathbf{J}$ com $\mathbf{E}$, através das relações:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (4.5)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (4.6)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (4.7)$$

onde μ , ϵ , e σ são respectivamente a permeabilidade, permissividade e a condutividade do material (meio). A teoria microscópica elucida as propriedades físicas dos materiais por meio de sua estrutura atômica, a qual é representada por esses três parâmetros: μ , ϵ e σ . A natureza desses parâmetros é diretamente associada com efeito agregado de deformação da estrutura atômica e ao movimento de portadores de carga causado por campos eletromagnéticos, o qual é principalmente devido à magnetização, polarização e condução elétrica. Usualmente os valores relativos de μ e ϵ , são expressos por:

$$\mu = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (4.8)$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (4.9)$$

onde $\mu = 1.257 \times 10^{-6} \text{ H m}^{-1}$ e $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, são respectivamente a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica do espaço livre. μ e ϵ_r são chamados permeabilidade relativa e permissividade relativa (ou simplesmente constante dielétrica), respectivamente.

A ação de um campo elétrico variante no tempo aplicado sobre um capacitor de placas paralelas separadas de uma distância d , e com área transversal unitária (figura 7), produz uma densidade de corrente total, dada por:

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} + \epsilon^* \frac{d\mathbf{F}}{dt} \quad (4.10)$$

onde, $\mathbf{J}$ é a corrente de condução e ϵ^* é definida como a permissividade complexa, a qual é introduzida as perdas dielétricas devido à polarização e ao movimento dos dipolos elétricos. Isso pode ser escrito, como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (4.11)$$

$$= (\epsilon' - j \epsilon'') \epsilon_0 \quad (4.12)$$

ϵ' é chamado simplesmente de constante dielétrica, e ϵ'' é conhecida como fator de perdas dielétricas. Vamos considerar para simplificação um campo aplicado com função senoidal de frequência angular ω igual a:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_m \exp(j \omega t) \quad (4.13)$$

Substituindo a Eq.(4.11) e usando as relações (4.6) e (4.7) na Eq.(4.10), obtemos:

$$\mathbf{J}_T = \sigma \mathbf{F} + j \omega (\epsilon' - j \epsilon'') \mathbf{F} \quad (4.14)$$

$$= (\sigma + \omega \epsilon'') \mathbf{F} + j \omega \epsilon' \mathbf{F} \quad (4.15)$$

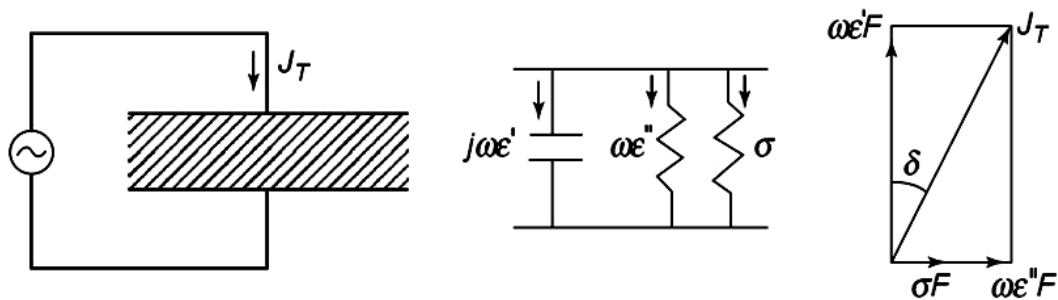
O primeiro termo do lado direito é a componente de perda devido ao espalhamento inelástico dos portadores de carga em sua migração, o qual é presente em todas as frequências, incluindo $\omega = 0$ (campos contínuos). O segundo termo é também relativo a perdas devido ao atrito no processo de polarização, que desaparece quando

$\omega = 0$ e aumenta com o aumento de ω e terceiro termo não apresenta perdas sendo devido à corrente de deslocamento. Em muitos casos a contribuição do primeiro termo é desprezada, e a $(\text{Tg } \delta_e)$ é dada por:

$$\text{Tg } \delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4.16)$$

a qual é chamada de tangente de perdas dielétricas, como mostra a Figura 6.

Figura 7 Resposta de um capacitor de placas paralelas com área unitária e seu circuito equivalente sobre um campo elétrico alternado



Fonte: (KAO, 2004)

O produto da frequência angular ω pelo fator de perdas ϵ'' é igual à condutividade elétrica em regime alternado, dada por:

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon'' \quad (4.17)$$

$$= \omega \epsilon' \text{Tg } \delta_e \quad (4.18)$$

conhecida como condutividade ôhmica, e tem unidade dada em $(\Omega \cdot m^{-1})$, e está relacionada com a frequência de dispersão de ϵ' e as perdas dielétricas.

4.2 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo sobre a qual é sobreposta uma variação

senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação das propriedades físicas inerentes ao material. Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal.

No caso de corrente contínua (*DC*), a resistência R de um sistema linear é definida pela Lei de Ohm:

$$R = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (4.19)$$

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

Usando-se a Lei de Ohm, pode-se aplicar um potencial *DC* a um circuito, medir a corrente resultante e calcular a resistência.

Em um circuito *AC*, onde a frequência angular ω é diferente de zero, a equação análoga é:

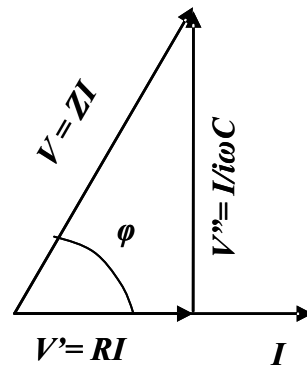
$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (4.20)$$

Como na equação (4.20), V e I são definidos como voltagem e corrente respectivamente, e Z é a impedância, o equivalente *AC* da resistência R . No caso de um sistema *AC*, não somente resistores impedem a passagem de corrente, mas também capacitores (retardam sinal) e indutores (adiantam o sinal).

4.2.1 – Circuitos Equivalentes

A impedância é uma quantidade complexa e indica que existe uma defasagem entre a voltagem e a corrente. Fisicamente, é possível compreender melhor em termos de uma corrente de referência fixa dividindo uma voltagem através de um sistema, que pode ser representado por uma componente V' em fase com I e outra componente " V " perpendicular a I , como mostra a Figura 8.

Figura 8 Diagrama de fasores de uma voltagem V , defasada da corrente I por um ângulo ϕ .



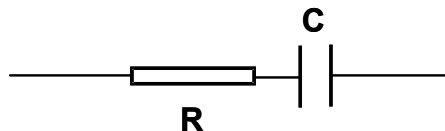
Fonte: (JÚNIOR, 2010)

Isso pode ser representado pelo circuito equivalente R-C série, da Figura 9, onde uma mesma corrente percorre os dois elementos de circuito, para o qual podemos escrever:

$$V(\omega) = \{R_0 + 1/i\omega C_0\}I(\omega) \equiv Z(\omega)I(\omega) \quad (4.21)$$

onde os elementos dos circuito são considerados ideais ou independentes da frequência. No caso de C_0 , isso significa que não existe nenhuma perda dielétrica associada a ele, uma vez que qualquer perda que possa estar presente em um capacitor real será representada pela resistência R .

Figura 9 Associação em série de um capacitor ideal C com um resistor R .



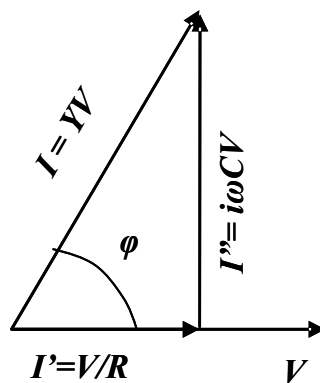
Fonte: (JÚNIOR, 2010)

É importante definir, ainda, o recíproco da impedância, denominado de admitância:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{I(\omega)}{V(\omega)} \quad (4.22)$$

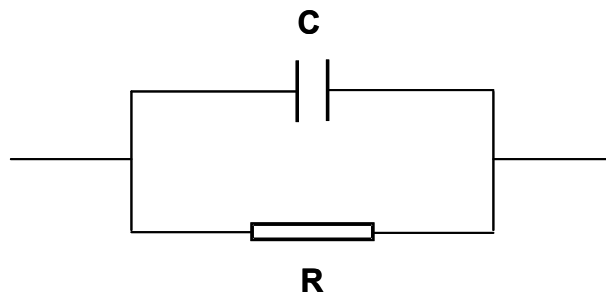
que pode ser compreendida em termos de uma voltagem de referência fixa que divide uma corrente através de um sistema representado na Figura 10, correspondente a um circuito R-C paralelo, como mostra a Figura 11.

Figura 10 Diagrama de fasores de uma corrente I , defasada da voltagem V por um ângulo ϕ .



Fonte: (JÚNIOR, 2010)

Figura 11 Associação em paralelo de um capacitor ideal C , independente da frequência, com um resistor R .



Fonte: (JÚNIOR, 2010)

A corrente desse sistema pode ser escrita como:

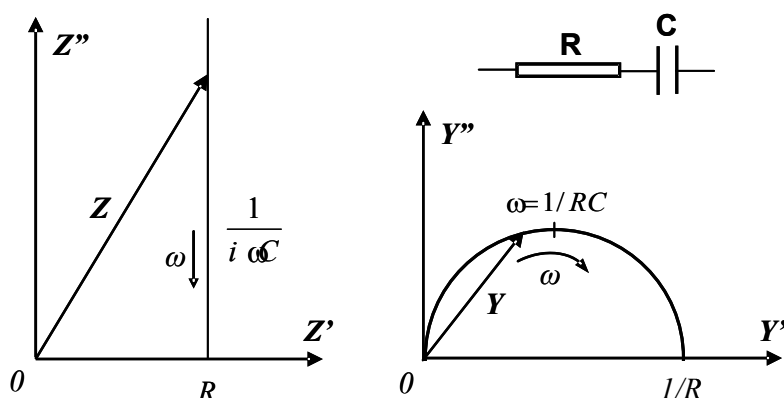
$$I(\omega) = \{1/R_0 + i\omega C_0\} \equiv Y(\omega)V(\omega) \quad (4.23)$$

Assim, verificamos que a representação através da impedância é o modo natural de descrever situações onde duas regiões fisicamente diferentes estão em série uma com a outra, de modo que a mesma corrente de referência cause duas voltagens separadas em

regiões diferentes, enquanto que a representação através da admitância é utilizada para a descrição de um fenômeno físico, no qual, dois mecanismos existem em paralelo, de modo que a mesma voltagem divide duas componentes de corrente através do sistema. Um exemplo típico da primeira situação é um sistema onde uma região de barreira está presente adjacente a um *bulk* de material condutor ou semiconductor – a barreira está empobrecida de portadores de carga e aparece como uma capacitância, enquanto o *bulk* aparece como uma resistência em série. A segunda situação, associação em paralelo, é encontrada quando um mecanismo de condução DC finito existe em paralelo com a polarização dielétrica, que está inevitavelmente presente em todos os materiais.

Uma vez que $Y(\omega)$ é o inverso de $Z(\omega)$, a transformação de uma em outra pode ser feita tanto de modo analítico ou graficamente, seguindo as regras de inversão no plano complexo (OLIVEIRA, 2012). Assim, a equação (4.21) é representada como uma linha cheia no diagrama complexo de Z e sua inversão é visualizada como um semicírculo de diâmetro $1/R$ no plano complexo de Y , como mostra a Figura 12.

Figura 12 Diagrama de impedância para um circuito R-C série e sua correspondente inversão no plano complexo da admitância. Setas indicam a direção da frequência



Fonte: (JÚNIOR, 2010)

De modo semelhante, a associação em paralelo representada pela equação (4.23), corresponde a uma linha cheia no plano complexo de Y e sua inversão,

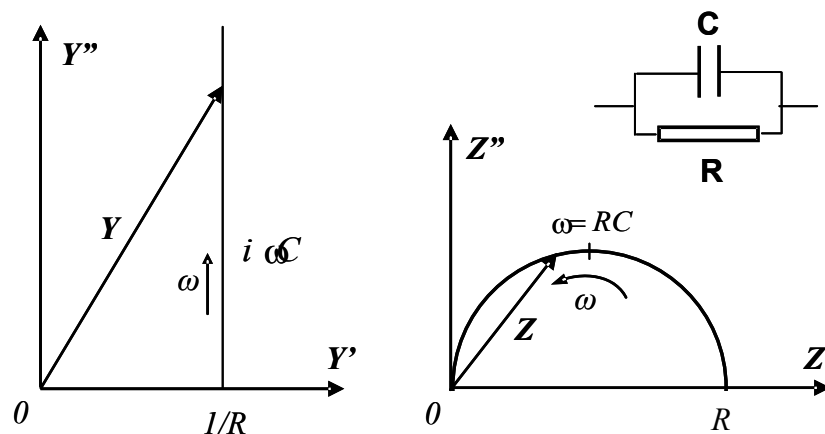
corresponde a um semicírculo no plano complexo de Z , como mostra a Figura 13. As correspondentes expressões analíticas são dadas por:

$$Y = i \omega C_0 \frac{1 - i \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}; \quad (\text{circuito R-C série}) \quad (4.24)$$

$$Z = R_0 \frac{1 - i \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}; \quad (\text{circuito R-C paralelo}) \quad (4.25)$$

onde, $\tau = R_0 C_0$.

Figura 13 Diagrama de admitância para um circuito R-C paralelo e sua correspondente inversão no plano complexo da impedância. Setas indicam a direção da frequência.



Fonte: (JÚNIOR, 1998)

Outras combinações de elementos de circuitos podem ser utilizadas para a representação dos resultados observados com a espectroscopia de impedância. Um caso de particular interesse e que representa bem o comportamento de muitos materiais dielétricos é o de dois circuitos R-C paralelo em série. A representação com dois circuitos em série pode ser utilizada para estudar materiais onde há uma possível existência de duas diferentes regiões onde, cada uma, é caracterizada por uma condutância DC e uma capacitância. Analisaremos o caso em que as seguintes condições são satisfeitas:

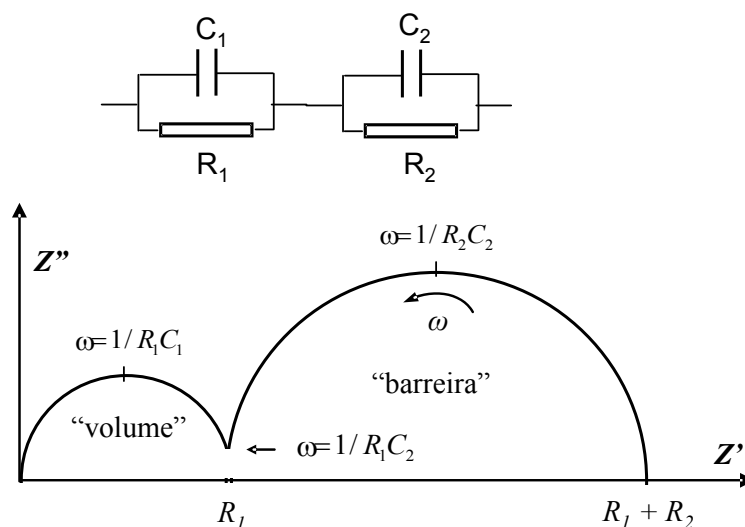
$$C_1 \ll C_2 \quad \text{e} \quad R_1 \ll R_2 \quad (4.26)$$

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

$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{R_2}{1 + i\omega\tau_2} \quad (4.27)$$

a qual representa uma soma vetorial de dois semicírculos no plano complexo. No limite representado pelas condições (4.26), os dois semicírculos estão bem separados, como está mostrado na figura 14, com o menor arco correspondendo à resposta do volume presumido e o arco maior, descrevendo a barreira ou, em outras palavras, fronteira de grão e grão, respectivamente.

Figura 14 Diagrama de impedância complexa para uma combinação de dois circuito R-C paralelo em série, mostrado no topo da figura, para o caso em que $1/R_1C_1 \gg 1/R_2C_2$, o qual produz uma clara separação entre os dois semicírculos.



Os circuitos apresentados são de mais básico para a representação de mecanismos físicos reais em termos de elementos ideais que não

possuem qualquer dispersão inerente em frequência. Na análise dos resultados de espectroscopia de impedância é comum o uso de circuitos elétricos equivalentes que possam representar o comportamento dielétrico do material. A escolha de um determinado circuito elétrico deve ser feita de acordo com os dados experimentais obtidos. O circuito elétrico representa um modelo físico. Contudo, é importante referir a possibilidade da existência de vários circuitos elétricos equivalentes, que ajustem o mesmo espectro experimental. Por isso, não se deve assumir que um determinado circuito equivalente, que produz um bom ajuste aos dados experimentais, representa o modelo exato da amostra.

Os materiais dielétricos apresentam em sua microestrutura mecanismos físicos em série e paralelo, que podem ser interpretados em termos de combinações dos circuitos básicos apresentados acima. Quanto mais heterogêneo for o material, mais difícil será associar aos dados de espectroscopia de impedância, um modelo físico baseado em circuitos elementares. O ajuste dos dados experimentais a funções teóricas é, normalmente, realizado através de processos computacionais, associados a métodos numéricos (JÚNIOR, 2010).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais empregados durante a pesquisa. São descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados na preparação da cerâmica sob investigação. É realizada uma exposição acerca das diferentes metodologias empregadas tendo em vista o tipo de medida que será conduzida. Um roteiro esquemático das etapas do procedimento experimental é apresentado no fluxograma.

5.1 Materiais e Equipamentos

Na composição das cerâmicas foram utilizados o Óxido de Bismuto (Bi_2O_3 - Aldrich, pureza de 98 %), o Óxido de Ferro (Fe_2O_3 - Aldrich, pureza de 99,0%) e Óxido de Titânio (TiO_2 - Aldrich, pureza de 99,5 %).

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Balança Digital com precisão de 0,1 mg;
- Esferas de zircônia;
- Moinho planetário de alta energia;
- Aglutinante Álcool Polivinílico (PVA, em inglês);
- Prensa hidráulica uniaxial;
- Fornos resistivos;
- Impedancímetros: Solartron 1260 e Agilent 4294A (40Hz – 110 MHz);
- Analisadores de Rede: PNA N5230A (10MHz – 20GHz) e PNA 8719ET (50MHz – 13GHz);
- DBWS 9807 , interface gráfica *DBWSTool2.3* e o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*);
- Programa HFSS (*High Frequency Structure Simulator*).

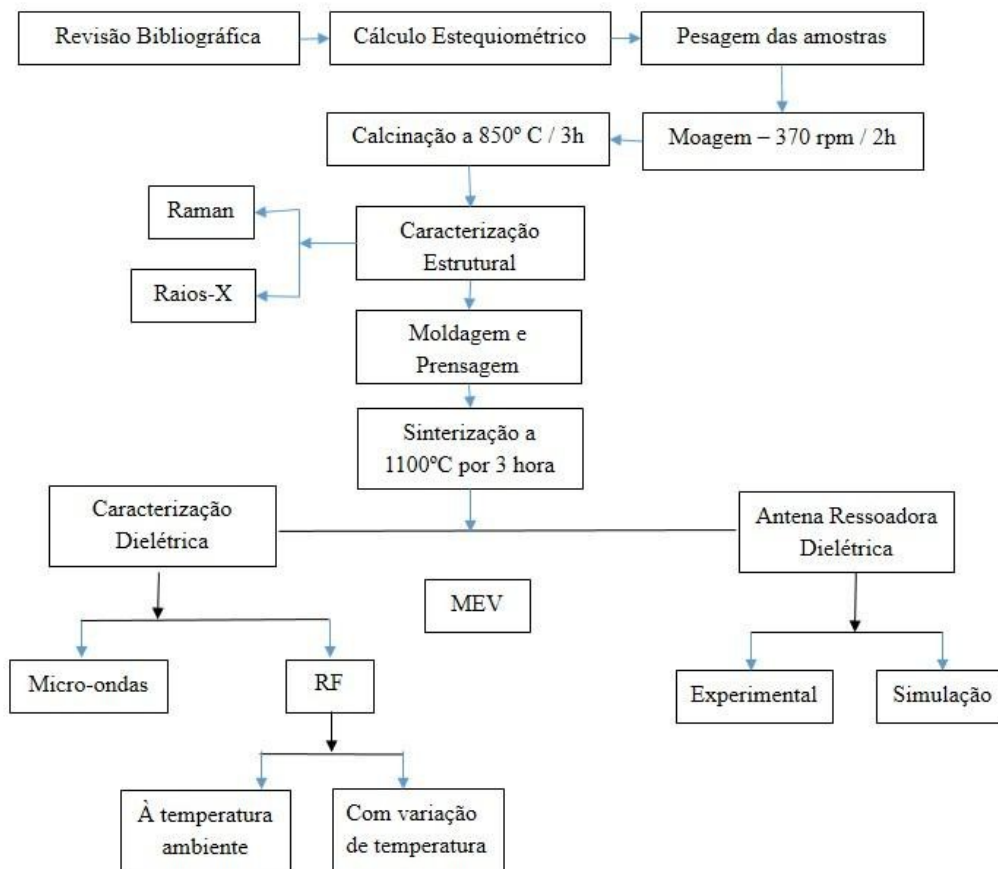
5.2 Metodologia

A Figura 15 ilustra o fluxograma das etapas da metodologia experimental utilizada neste trabalho para a produção do material e verificação do desempenho do mesmo a temperatura ambiente e com variação de temperatura.

5.2.1 Processamento cerâmico

Neste trabalho o processamento cerâmico envolveu a seleção e homogeneização dos reagentes Óxido de Bismuto (Bi_2O_3), o Óxido de Ferro (Fe_2O_3) e Óxido de Titânio (TiO_2). A homogeneização dos reagentes foi realizada através da moagem.

Figura 15 Fluxograma Procedimento experimental empregado



Na moagem mecânica as matérias primas selecionadas foram misturadas e sofreram redução de tamanho, sendo este processo realizado através da utilização do moinho planetário de alta energia (*Fritsch Pulverisette 5*), durante 2 horas. No moinho, o material foi misturado e homogeneizado dentro de um reator contendo uma quantidade determinada de esferas.

5.3 Caracterização estrutural

5.3.1 Raios x

A difratometria de raios-x (DRX) corresponde a uma técnica de caracterização microestrutura de materiais cristalinos.

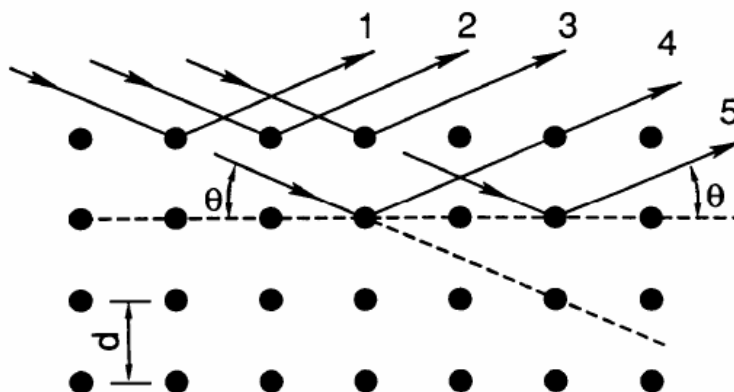
Os raios-x são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda são da ordem de $1\text{\AA}$. O fenômeno da interação entre um feixe de raios-x incidentes e os elétrons constituintes de um material.

Considere um grupo de planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-x (interferência construtiva ou numa mesma fase) vai depender da diferença de caminho que os raios-x irão percorrer e o comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é expressa pela lei de Bragg, que expressamos por:

$$(5.1)$$

onde n é o valor que indica a ordem da reflexão, λ corresponde ao comprimento de onda de radiação incidente, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl é o índices de Miller, da estrutura cristalina e θ o angulo de incidência dos raios-x, medindo entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

Figura 16 Difração de raios-x



Fonte: (SASAKI, 2000)

A intensidade difratada depende do número de elétrons no átomo; eventualmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal maneira que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Os difratômetros permitem a coleta de difratogramas (gráficos específicos) na forma digitalizada, o que viabiliza seu armazenamento, possibilitando a identificação. Cada composto cristalino apresenta um gráfico característico, desta forma podemos identificar através de comparação com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais organizados (coletados, editados, publicados e distribuídos) e mantidos pelo *Internacional Center for Diffraction Data/Joint Committee for Powder Diffraction Studies (ICDD/JCPDS)*

O perfil de difração de raios-X (DRX) das amostras foi obtido à temperatura ambiente (cerca de 294 K) usando um difratômetro de raios-X modelo Rigaku D/max-B, composto de um gerador de raios-X, sistema de lentes, goniômetro e detector de raios-X. As amostras foram fixadas em um suporte de silício. Os padrões foram coletados usando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm), com o equipamento operando em

40 kV e 25 mA (máx.) na geometria de Bragg-Brentano com um passo angular de $0,02^\circ$ sobre uma faixa angular de $20^\circ - 80^\circ$ (2θ).

5.3.2 Refinamento de Rietveld

H. Rietveld, no final da década de 1960, desenvolveu um método que permite a realização simultânea do refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise quantitativa de fases e determinação da orientação preferencial com uma precisão maior do que com os demais métodos separadamente.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros: estrutura cristalina, perfil das reflexões, parâmetros globais e de intensidade. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequando a fase que se pretende estudar, o qual é comparado com todo o difratograma observado.

As fases foram identificadas com o uso do programa *X'Pert Highscore*, da PANalytical B.V., além das fichas cristalográficas disponíveis nos bancos de dados JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*) e ICDD (*International Center for Diffraction Data*). A seguir, foi utilizado o programa DBWS9807a (BLEICHER *et al.*, 2000; YOUNG *et al.*, 1995), a fim de se realizar a análise quantitativa das amostras. Neste programa, é aplicado o método de Rietveld (RIETVELD, 1967; 1969), popularmente conhecido para a determinação quantitativa de fases de espécies submetidas à difração de raios-X ou difração de nêutrons. A seguir, temos os principais parâmetros utilizados no refinamento:

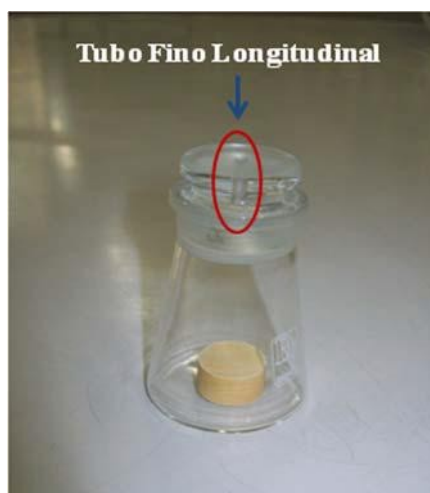
- Difração de raios-X (JOBTYP = 0);
- Seleção de perfil pseudo-Voigt (NPROF = 5);
- Número de fases correspondentes ao que foi avaliado na identificação de fases (1);
- Modelo de background refinado por um polinômio de 5ª ordem (NBCKGD = 0);
- Utilizadas regiões excluídas variadas, para cada amostra, dependentes do padrão de difração (NEXCRG);

- Nenhum conjunto de fatores de espalhamento atômico adicionados manualmente (NSCAT = 0);
- Instrumentação de Raios-X (INSTRM = 0);
- Função de orientação preferencial definida pelo modelo de March-Dollase (IPREF = 1);
- Modelo de assimetria de Riello, Canton e Fagherazzi [25] (IASYM = 1);
- Modelo de rugosidade combinado (IABSR = 1);
- Formato livre de entrada de dados de difração (IDATA = 1);
- Nenhuma correção de absorção.

5.3.3 Picnometria

Picnometria é uma medida experimental onde verifica-se a densidade de um sólido. Essa medida é realizada em um picnometro ou seja um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o volume do fluido que contenha seja invariável. Este possui uma abertura suficientemente larga e tampa perfurada na forma de um tubo fino e longitudinal como mostrado na Figura 17:

Figura 17 Picnometro contendo amostra a ser analisada.



Fonte: (FERNANDES, 2012)

A densidade de um material qualquer é dada por:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5.2)$$

onde: m é a massa e V é o volume.

Ao utilizarmos o princípio de Arquimedes, segundo o qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um frasco com água destilada.

O princípio de Arquimedes pode ser enunciado da seguinte maneira: um fluido em equilíbrio age sobre um monólito nele imerso, parcial ou totalmente, com uma força vertical orientada para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de fluido deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume de fluido deslocada (OLIVEIRA, 2012) desta forma temos:

$$F_e = P_{deslocada} \quad (5.3)$$

Desta forma temos que a massa deslocada será, o somatório da massa do picnometro com água com a massa do sólido subtraído do conjunto, água mais sólido, demonstrado pela seguinte equação:

$$m_{deslocada} = m_{conjunto} - m_{sólido} \quad (5.4)$$

Utilizando a equação da densidade podemos encontrar o volume do sólido e o volume da massa deslocada, assim temos:

$$V_{sólido} = \frac{m_{sólido}}{\rho_{sólido}} \quad V_{deslocada} = \frac{m_{deslocada}}{\rho_{água}} \quad (5.5)$$

Como os volumes são iguais temos:

$$\frac{m_{sólido}}{\rho_{sólido}} = \frac{m_{deslocada}}{\rho_{água}} \quad (5.6)$$

Isolando a densidade do sólido, chegamos a seguinte expressão:

$$\rho_{sólido} = \frac{m_{sólido} \cdot \rho_{água}}{m_{deslocada}} \quad (5.7)$$

Substituindo o valor de $m_{deslocada}$ ficamos com o valor da densidade do sólido:

$$\rho_{sólido} = \frac{m_{sólido} \cdot \rho_{água}}{m_{conjunto} - m_{sólido}} \quad (5.8)$$

Onde:

é a densidade da água em temperatura ambiente (g/cm^3);

é a densidade do sólido (g/cm^3);

é a massa de água (g);

é a massa do sólido (g);

é a massa do conjunto água mais sólido no picnometro (g);

é a massa de água deslocada com adição do sólido no picnometro (g);

é o volume de água (cm^3);

é o volume do sólido (cm^3);

é o volume de água deslocada com adição do sólido no picnometro (cm^3);

A massa do sólido foi medida utilizando uma balança de precisão, bem como a massa do picnometro vazio e a massa do mesmo contendo água destilada, parcialmente cheio, quando inserimos o sólido fizemos uma nova pesagem.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No estudo dos materiais cerâmicos, a análise da microestrutura é utilizada para tentar explicar as diferentes propriedades, como por exemplo: porosidade, tamanho de grão, densidade entre outro e, conseqüentemente, direcioná-los às aplicações que mais se adequam.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma ferramenta bastante utilizada devido à alta qualidade de resolução de imagens, permitindo que seja observada com grande nitidez as imagens. Podemos descrever o MEV como um sistema de iluminação e um outro de detecção e registo. Entre os dois sistemas temos a amostra. São utilizadas lentes eletromagnéticas, de tal forma que promovem um campo magnético uniforme e de simetria axial, que tem como finalidade focalizar o feixe eletrônico. O sistema de iluminação é composto por um canhão que produz e acelera os elétrons por emissão termiônica, lentes condensadoras e lente objetiva, que coletam e

direcionam os elétrons para iluminar a amostra. O interior do MEV é mantido em vácuo para que não ocorra desvios no feixe eletrônico (BRAGANÇA; BERGMANN, 2004)

A fim de se estudar a morfologia das amostras BFT, micrografias foram obtidas com ampliação de 5000X, usando um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA II XMU).

5.3.5 Raman

O sistema usado em nossas medidas foi um Micro Raman modelo iHR 320 fabricado pela HORIBA, com um laser de He-Ne na linha 632,8 nm, com 17 mW de potência e resolução de 0,06 nm, além de um detector: câmara CCD (*Charge-Coupled Device*) Synapse resfriada a -77°C com peltier, com interface USB (*Universal Serial Bus*) de alta velocidade.

5.4 Caracterização Elétrica e dielétrica

5.4.1 RF a temperatura ambiente

A amostras sinterizada a $1100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ foi moldada na forma de cilíndrica, o qual teve suas bases pintadas com tinta condutora. A solução foi pintada a fim de se realizar as medidas de capacitância, perdas dielétricas ($\tan \delta$), impedância real e imaginária e condutividade AC. A amostra sinterizada após ser pintada foi colocada em uma estufa a 180°C por 24 horas, para melhor contato da solução de prata. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, em ar atmosférico, através de um analisador de impedância de precisão Agilent 4294A, conectado a um microcomputador, na faixa de frequências de 100 Hz – 10 MHz.

O valor da constante dielétrica, κ , foi calculada a partir da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura da pastilha (t) e da área dos eletrodos. $C(\omega)$ foi obtido a partir da impedância elétrica $Z(\omega)$, e é complexa uma quantidade cujas partes real e imaginária

correspondem diretamente às componentes real e imaginária da permissividade complexa:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = \left(\frac{A}{t}\right) [\kappa(\omega) - j\kappa'(\omega)] \quad (5.9)$$

Outra importante grandeza requerida para as aplicações de engenharia é o ângulo de perdas δ a partir do qual ocorre a defasagem da densidade de fluxo elétrico $D(\omega)$ em relação ao campo elétrico $E(\omega)$. A tangente deste ângulo de perdas é dada por:

$$\tan \delta = C''(\omega)/C'(\omega) = \kappa'(\omega)/\kappa(\omega) \quad (5.10)$$

5.4.2 RF com variação de temperatura

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

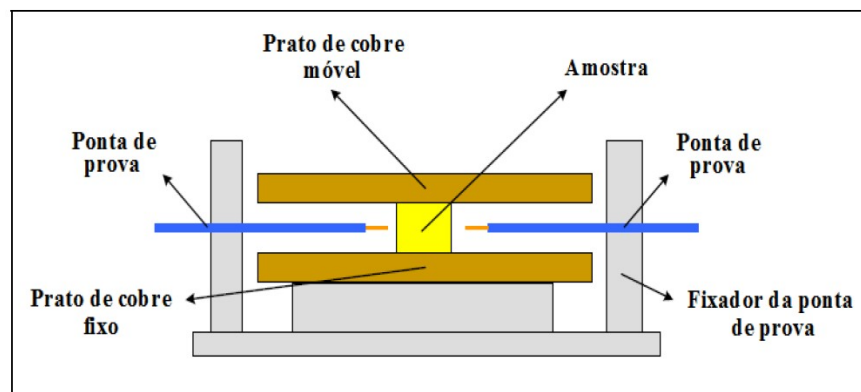
$$\text{—} \quad (5.11)$$

5.4.3 Espectroscopia dielétrica em micro-ondas

As medidas realizadas na faixa de micro-ondas para caracterização dielétrica das amostras foram obtidas com o uso da técnica Hakki-Coleman, com o auxílio de um analisador de rede HP8716ET. A técnica de Hakki e Coleman (1960) especifica o modo TE_{011} como o modo de mais fácil identificação (COSTA et al., 2011) e é baseada no

princípio de transmissão de micro-ondas a partir de duas antenas situadas a poucos milímetros da amostra (transversalmente) a qual se deseja caracterizar (Figura 18). Uma antena emite e a outra funciona como receptora das micro-ondas que atravessam a amostra, e o analisador de rede interpreta os sinais detectados. Em conjunto com um *software* apropriado é possível determinar a frequência de ressonância, além da permissividade dielétrica (ϵ') e tangente de perdas dielétricas ($tg \epsilon''$).

Figura 18 Diagrama esquemático do sistema de medição de propriedades dielétricas



utilizando o método de Hakki e Coleman.

Fonte: (FERNANDES, 2012)

A largura de banda (BW) de uma DRA é relacionada com o fator de qualidade Q através da equação:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{s}Q} \quad (5.12)$$

onde Δf é a variação da frequência a -10dB e o s é o VSWR (*Voltage Standing Wave Ratio*) desejado na entrada do DRA.

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

A maioria dos materiais dielétricos para aplicações de micro-ondas requerem altas constantes dielétricas, alto fator de qualidade e constante de estabilidade térmica estável ($\tau \leq 10$ ppm/°C) (OLIVEIRA, 2012). As características dielétricas na faixa de micro-ondas serão medidas utilizando o método de medição da ressonância introduzido por Hakki e Coleman (1960). Este método utiliza uma amostra de formato cilíndrico posicionada entre duas placas de cobre. Este tipo de medida permite a verificação da propagação de vários modos TE e TM, sendo o modo TE₀₁₁ geralmente mais utilizado por sua fácil identificação (OLIVEIRA, 2012).

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

5.5 Simulação por HFSS

O programa HFSS (Ansoft's High Frequency Sfructure Simulator) é um programa que calcula os parâmetros "S" (CHANG, 2000) de estruturas passivas e a distribuição tri-dimensional dos campos dentro de uma estrutura. Os parâmetros S são relações entre ondas que saem e entram nos portos do dispositivo a caracterizar. O S₁₁ é o coeficiente de reflexão de entrada. O S₁₂ é o coeficiente de transmissão, o S₂₁ é o coeficiente de transmissão inverso e o S₂₂ é o coeficiente de reflexão da saída. O HFSS utiliza como base os métodos de elementos finitos (MEF). Este divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos). Através do HFSS é possível estimar parâmetros importantes da antena, como diagramas de radiação, diretividade, ganho, dentre outros (ALMEIDA, 2011).

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

A potência radiada (ou recebida) por uma antena é uma função da posição angular e da distância radial da antena. Para distâncias eletricamente grandes a densidade de potência diminui com $1/r^2$ em qualquer direção (CHANG, 2000). A variação da densidade de potência com a posição angular pode ser observada graficamente pelo diagrama de radiação (ALMEIDA, 2011).

6 RESULTADOS OBTIDOS

6.1 Caracterização Estrutural

6.1.1 Difração de raios x

A Difractometria de Raios-x (DRX) corresponde a uma técnica de caracterização micro estrutural de materiais cristalinos, que nos permite caracterizar possíveis fases e características referentes a materiais estudados. (VLASENKO et al., 2014)

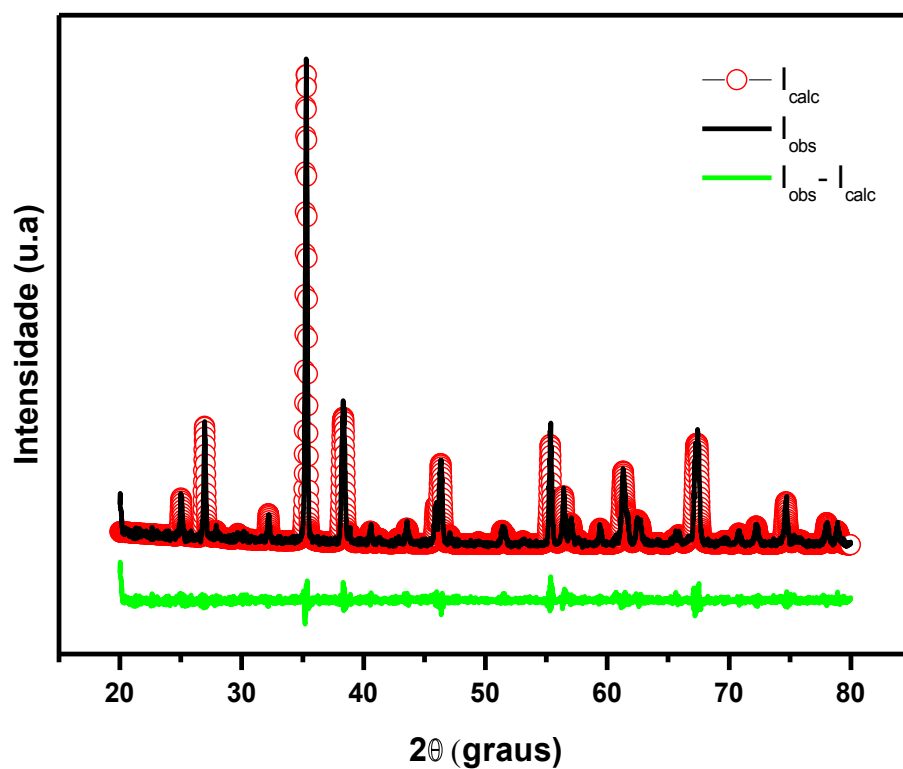
Os raios-x são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda são da ordem de 1Å. O fenômeno da interação entre um feixe de raios-x incidentes e os elétrons constituintes de um material.

O difratômetro permitem a coleta dos padrões de difração de um cristal na forma digitalizada, o que viabiliza seu armazenamento, possibilitando a identificação. Cada composto cristalino apresenta estrutura característica, desta forma podemos identificar através de comparação com o padrão difratométrico das fases ou compostos individuais organizados (coletados, editados, publicados e distribuídos) e mantidos pelo *Internacional Center for Diffraction Data/ Joint Committee for Powder Diffraction Studies (ICDD/JCPDS)*. Utilizando o difratômetro Rigaku D/max-B, encontramos os seguintes padrões de rede mostrado na Tabela 1 e demonstrado visualmente na Figura 19.

Os dados cristalográficos usados para o refinamento do padrão BFTO foi obtido no banco de dados do ICSD (ICSD:154483). O gráfico foi analisado utilizando os critérios utilizados no refinamento D_{bragg} , R_{wp} e o S_{gof} . Foi utilizado o programa DBWS9807a (SASAKI, 2000), a fim de se realizar a análise quantitativa das amostras. Neste programa, é aplicado o método de Rietveld, popularmente conhecido para a determinação quantitativa de fases de espécies submetidas à difração de raios-X.

Analizando visualmente o gráfico, o refinamento foi satisfatório com uma pequena diferença entre o difratograma observado e o calculado. Os padrões de refinamento mostra que o composto formou uma única fase.

Figura 19 Padrão de difração de raios x da amostra BFTO, a temperatura ambiente.



Fonte: (Próprio autor)

Os parâmetros de rede do BFTO do ICSD são $a = 5,4420 \text{ \AA}$, $b = 5,4759 \text{ \AA}$ e $c = 41,1570 \text{ \AA}$. A densidade da amostra calculada. A Tabela 1 mostra os parâmetros de rede obtidos e os padrões de refinamento da amostra.

Tabela 1 Parâmetros de rede e de refinamento do BFTO

AMOSTRA	PARÂMETRO DE REDE				PARÂMETRO REFINAMENTOS		
	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	R_{wp}	S_{gof}	D_{bragg}	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$
BFTO	5,437	5,459	41,266	19,67	0,98	4,30	9,261

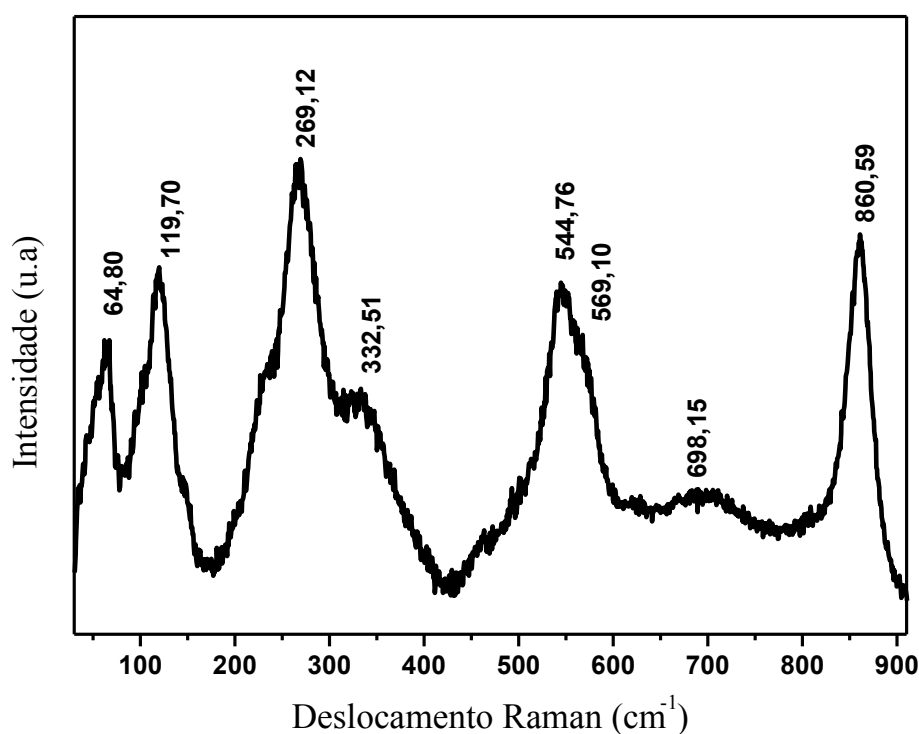
Fonte: (Próprio autor)

6.1.2 Raman

Em geral, para os materiais em estado sólido, a espectroscopia Raman traz informações principalmente vibracionais e estruturais, já que a energia dos elétrons envolvidos no processo de espalhamento é muito maior que a energia dos fônons, referente as vibrações do material, e muito menor que a energia dos fótons, refere-se a oscilações eletromagnéticas. As medidas foram realizadas no Micro Raman modelo iHR 320 fabricado pela HORIBA.

A figura apresenta os espectros Raman, à temperatura ambiente da amostra produzida. Conforme indicado pela difratometria de raios-x, nossa amostra apresenta a mesma estrutura cristalina, no que se refere à fase $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$.

Figura 20 Modos vibracionais do BFTO



Fonte: (Próprio autor)

Neste trabalho, a análise dos modos vibracionais do BFTO foi realizada observando a presença dos seguintes tipos Bi-O, Ti-O, Fe-O. Os modos vibracionais são

característicos do BFTO, tais modos são característico da família *Aurivillius* com $n = 4$. A Figura 20 mostra os modos vibracionais da amostra. Para analisar tais modos comparamos com os modos vibracionais existente na literatura, demonstrado na Tabela 2. (RODRIGUES, 2010).

Tabela 2 Modos vibracionais na Literatura e Observados

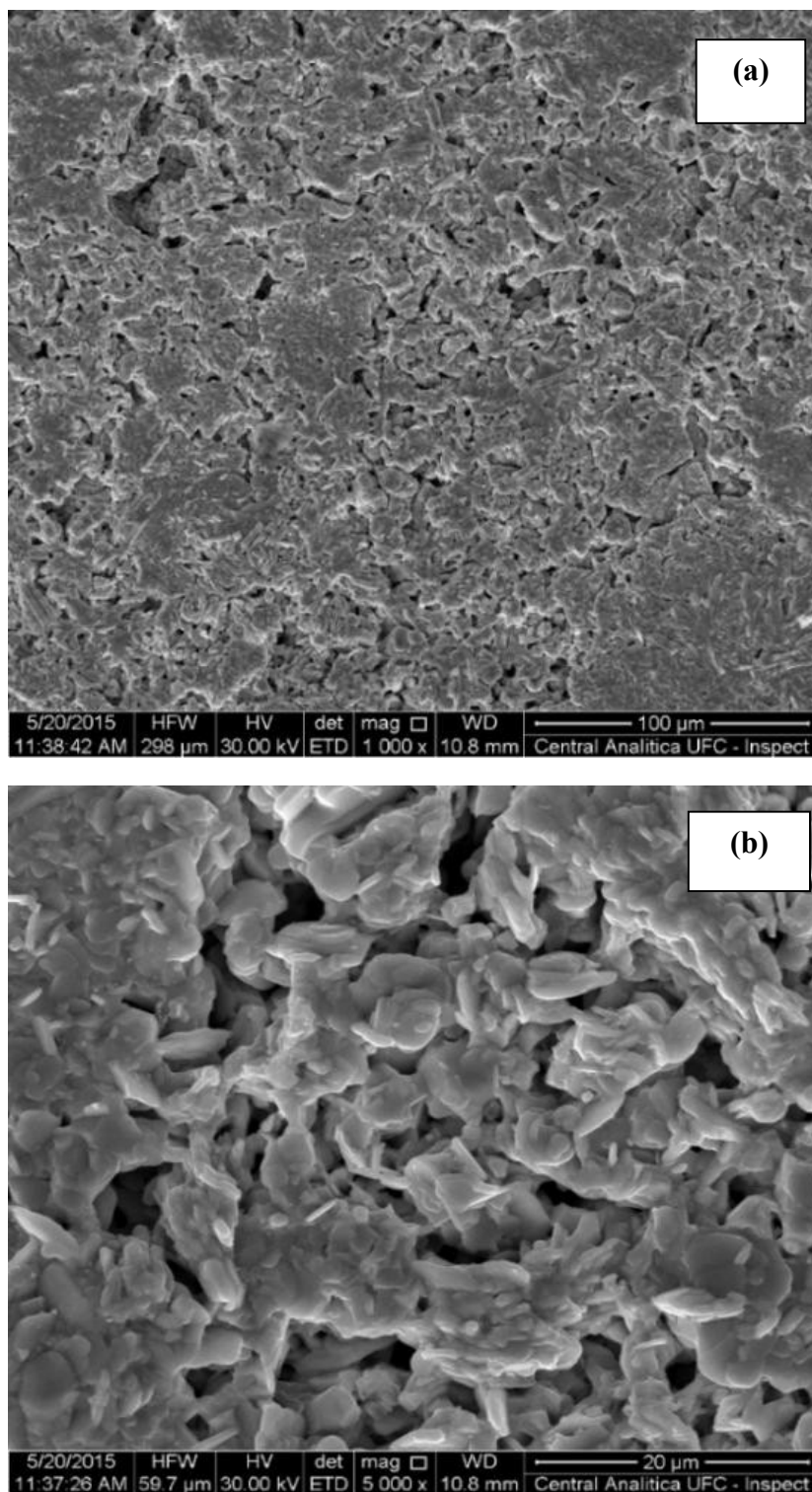
	MODOS LITERATURA	MODOS OBSERVADOS
BI-O	59,7	64,80
BI-O	117	119,70
TiO₆	264	269,12
FeO₆	325	332,51
TiO₆	541	544,76
FeO₆	559	569,10
Ti6O	698	698,15
FeO₆	859	860,59

Fonte: (Próprio autor)

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia da superfície da amostra obtida pelo MEV, à temperatura ambiente apresenta com fatores de aproximação diferente variando de 1.000 à 20.000 vezes. A microestrutura da amostra revela a presença de grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, indicando a natureza do material (POROB; MAGGARD, 2006).

Figura 21 Micrografia MEV para a amostra BFTO com ampliação de (a) 1000X e (b) 5000X



Fonte: (Próprio autor)

6.1.4 Picnometria

A picnometria é um método usado para medida de densidade, também conhecido como método de Arquimedes. Tal procedimento foi utilizado neste trabalho para determinar a densidade da cerâmica sinterizada e para comparar sua densificação com o resultado teórico.

O valor da densidade teórica é de $9,261 \text{ g/cm}^3$ enquanto que a densidade experimental encontrada foi de $5,446 \text{ g/cm}^3$ deste modo a densificação da amostra foi de 58,8% valor este próximo do encontrado na literatura.

6.2 Rádiofrequência (RF)

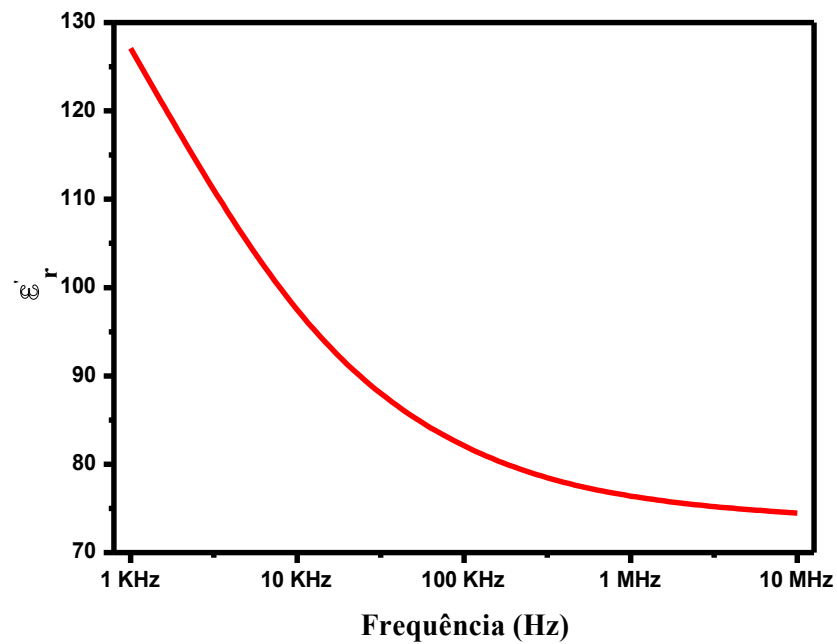
As medidas em rádio frequência foram realizadas em temperatura ambiente (25°C) e variável (de 50 a 400°C). Para as análises em temperatura ambiente e variável, a amostra teve sua base pintada em tinta condutora visando à obtenção de um capacitor. Após ser pintada a amostra foi submetida a um tratamento térmico a fim de eliminar toda água e fixar a tinta condutora na amostra desta forma foi colocada em uma estufa com temperatura de 180°C por cerca de 24 horas.

6.2.1 RF a temperatura ambiente

A faixa de frequências considerada vai de 100Hz a 10MHz . O gráfico que a constante dielétrica diminui à medida que cresce a frequência, o que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado, que pode ser observado na figura 22.

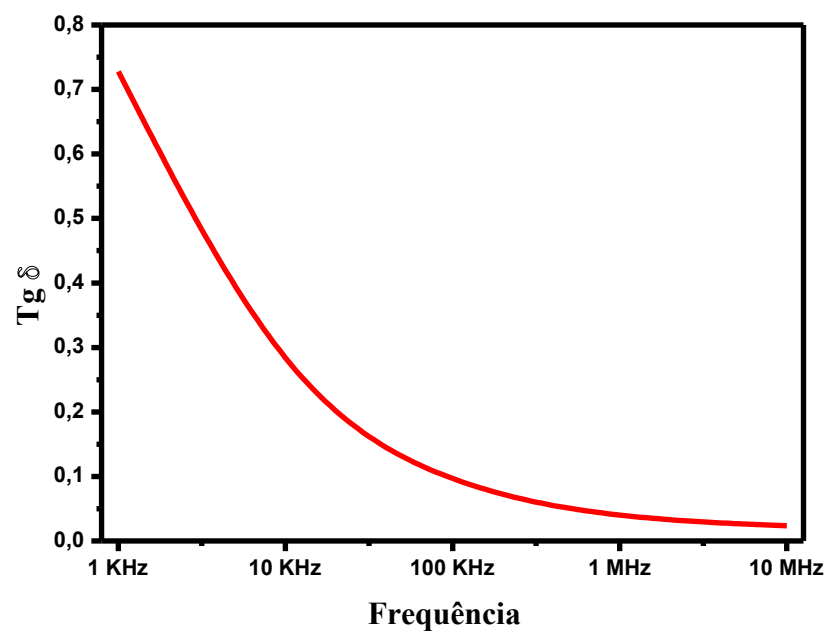
O gráfico da tangente de perda, Figura 23, mostra um comportamento semelhante ao gráfico da permissividade pela frequência, com o aumento da frequência existe uma diminuição na tangente de perda. A Tabela 3 traz os valores da permissividade e tangente de perda para as seguintes frequências de 1 KHz , 10 KHz , 100KHz , 1MHz e 10 MHz .

Figura 22 Permissividade dielétrica (ϵ'_r) em função da frequência em temperatura ambiente.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 23 Tangente de perda em função da frequência em temperatura ambiente.



Fonte: (Próprio autor)

Tabela 3 Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) em rádio frequência para a amostra.

FREQUÊNCIA	1 KHZ	10 KHZ	100 KHZ	1 MHZ	10 MHZ
	127,069	94,277	80,614	75,831	74,465
	0,728	0,224	0,0812	0,0341	0,0236

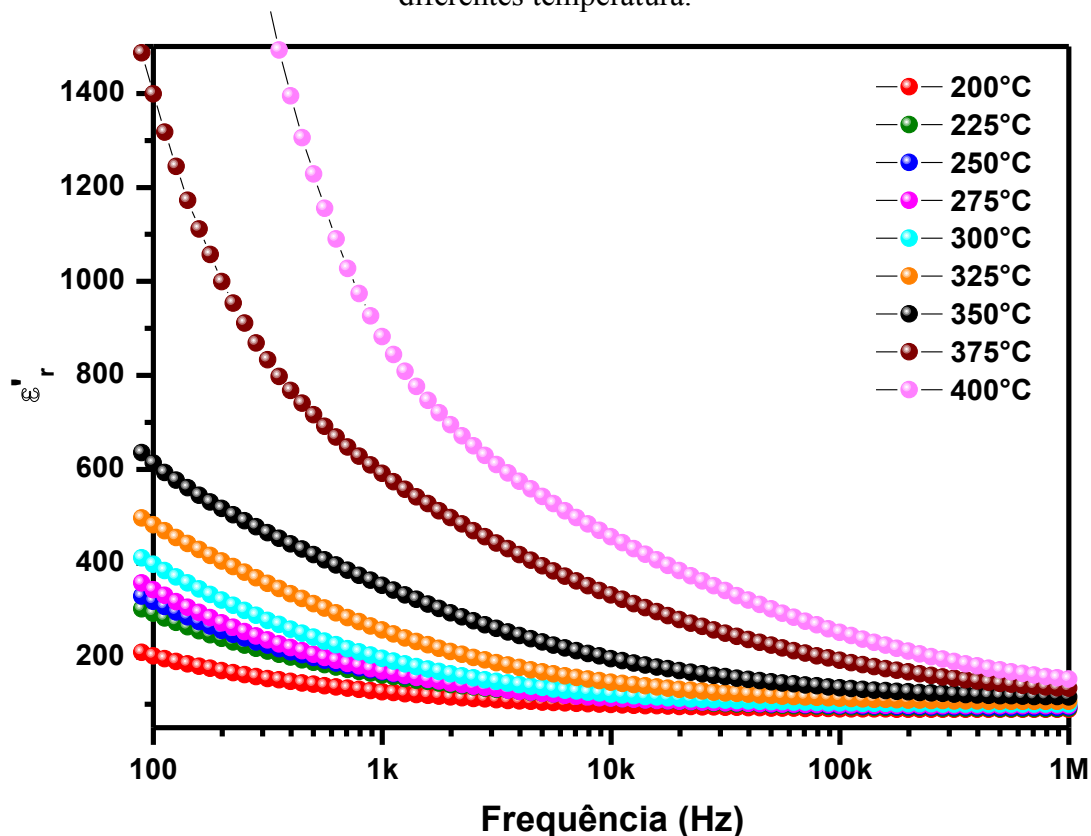
Fonte: (Próprio autor)

6.2.2 RF com variação de temperatura

Para a análise dielétrica com a variação de temperatura, a amostra foi submetida a uma varredura na faixa de RF. O aspecto mais relevante desta medida foi a variação de temperatura sofrida pela mesma, que permitiu observar como as propriedades elétricas e dielétricas do BFTO se comportam com a temperatura, permitindo também o cálculo da energia de ativação do mesmo. Esta análise foi realizada no intervalo de temperatura de 200°C a 400°C, visto que nesse intervalo de temperatura a amostra apresentou uma melhor resposta permitindo assim analisar comportamentos interessantes, como o estudo dos efeitos do grão, do contorno de grão e de eletrodo (CHANG, 2000).

A Figura 24 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real (ϵ') do BFTO em função da frequência para diferentes temperaturas. As mudanças com a frequência são devido ao processo de relaxação. A faixa de frequência considerada vai de 100 Hz a 1 MHz.

Figura 24 Variação da Permissividade dielétrica (ϵ_r') em função da frequência para diferentes temperatura.



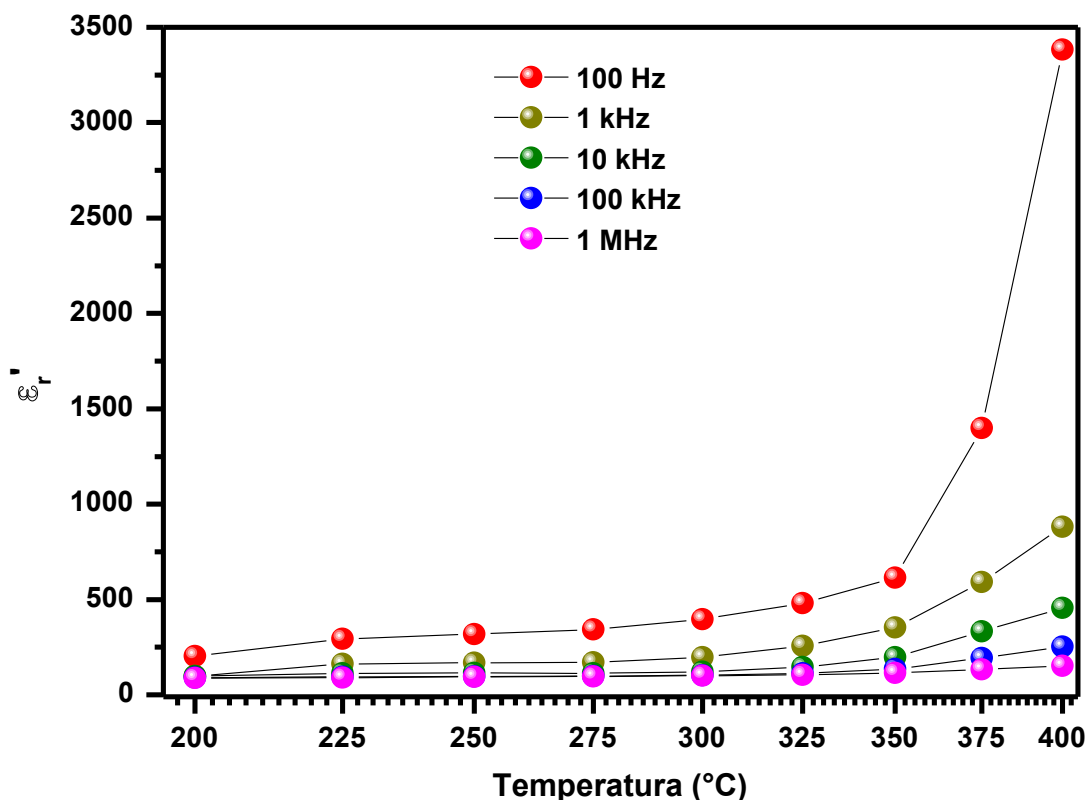
Fonte: (Próprio autor)

Na Figura 24 é apresentada a permissividade em função da frequência. Pode-se observar que a permissividade inicia alta e com o aumento da frequência vão decaindo gradativamente. Por outro lado verifica-se o aumento dos valores da permissividade com o aumento da temperatura como podemos observar na Figura 25. O alto valor em baixas frequências pode ser atribuído ao efeito de contorno de grão e/ou a presença de alguns tipos de polarização no material (OLIVEIRA, 2012).

Na figura 25 temos que as mudanças com a frequência são devido ao processo de relaxação e efeito de dispersão da constante dielétrica com a frequência. Estes se tornam mais significantes em temperaturas mais altas e em baixas frequências. Neste caso, sugere a existência de processos de polarização. Como provavelmente alguns

processos de polarização desaparecem com o aumento da frequência, o valor da permissividade real diminui.

Figura 25. Variação da Permissividade dielétrica (ϵ_r') em função da temperatura.



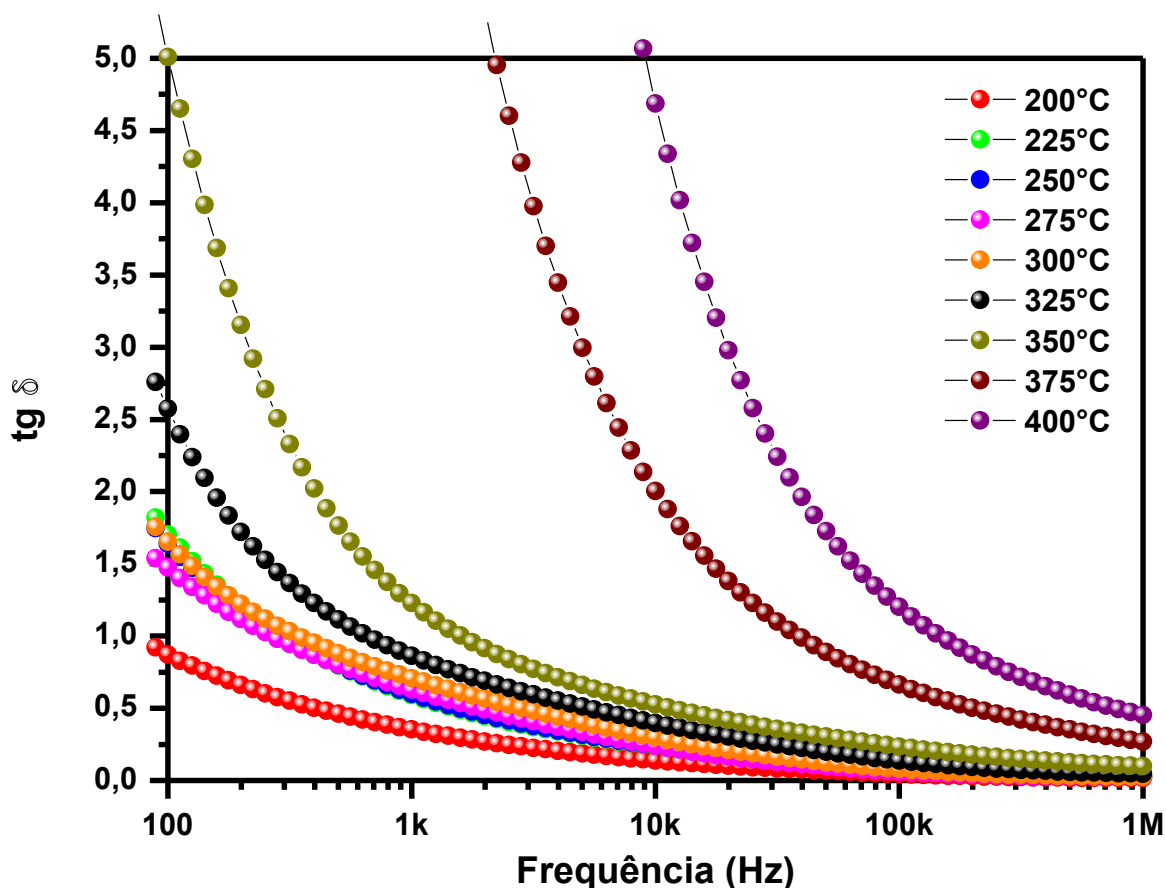
Fonte: (Próprio autor)

Na Figura 25 não foi verificada ressonância, o que representaria uma transição de fase ferroelétrica para a fase paraelétrica ou uma transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica, pois o experimento foi realizado com temperatura abaixo do ponto de transição, que de acordo com a literatura encontra-se por volta de 625°C, o que explicaria o elevado aumento da permissividade próximo a 400°C.

A Figura 26 representada a variação da perda dielétrica em função da frequência. Nesta figura observa-se a diminuição dos valores da perda com o aumento da frequência, chegando próximo de zero para frequências próximas de 1MHz, e o aumento do valor da perda dielétrica com o aumento da temperatura, este pode ser

atribuído ao efeito de contorno de grão e/ou a presença de alguns tipos de polarização no material. Além do fato que o material com aumento da temperatura começa a conduzir mais que favorece para uma queda na perda dielétrica.

Figura 26 Variação da tangente de perda dielétrica em função da frequência.

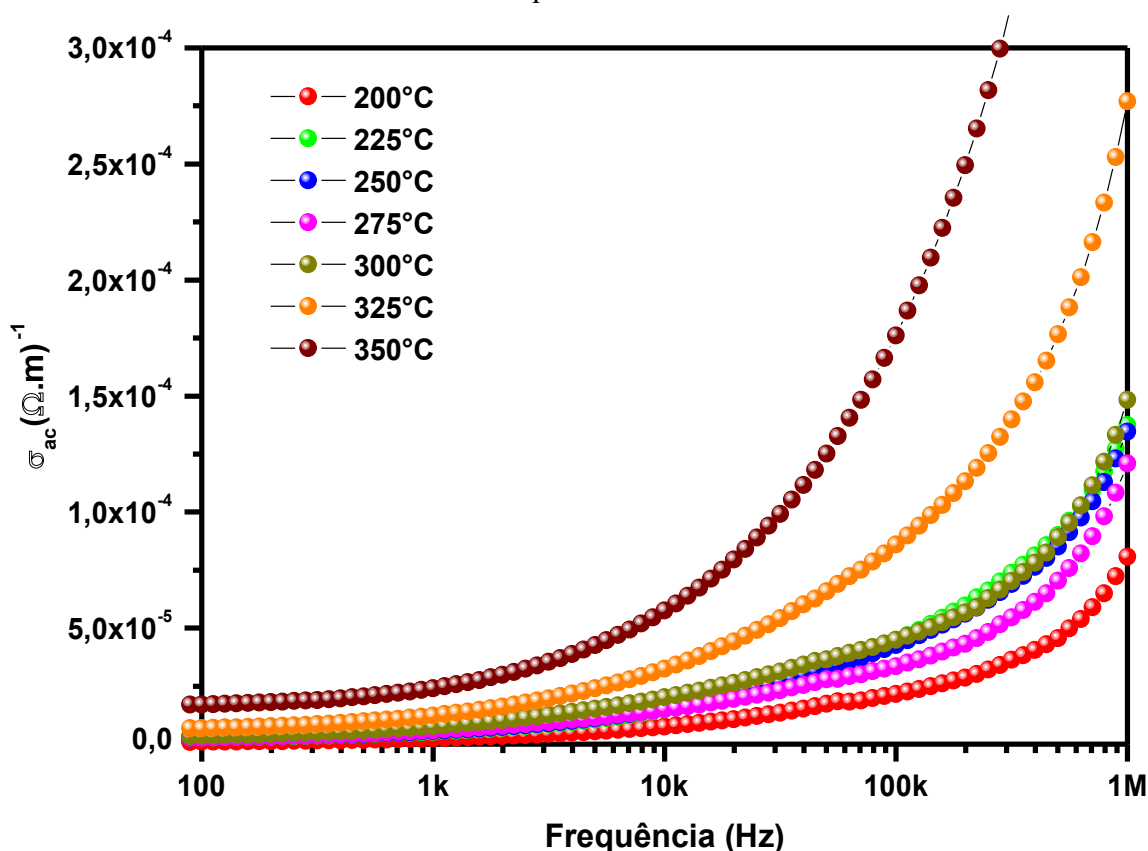


Fonte: (Próprio autor)

Na figura 27 a dependência da condutividade em função da frequência para temperaturas que variam 200°C a 350°C. Foi verificado que a condutividade em baixas frequências tendem a um valor constante. Para as frequências acima de 1kHz, temos dispersão que pode estar associado à condução eletrônica. A condutividade da amostra sofre influência de algumas características estruturais, como por exemplo: a distribuição

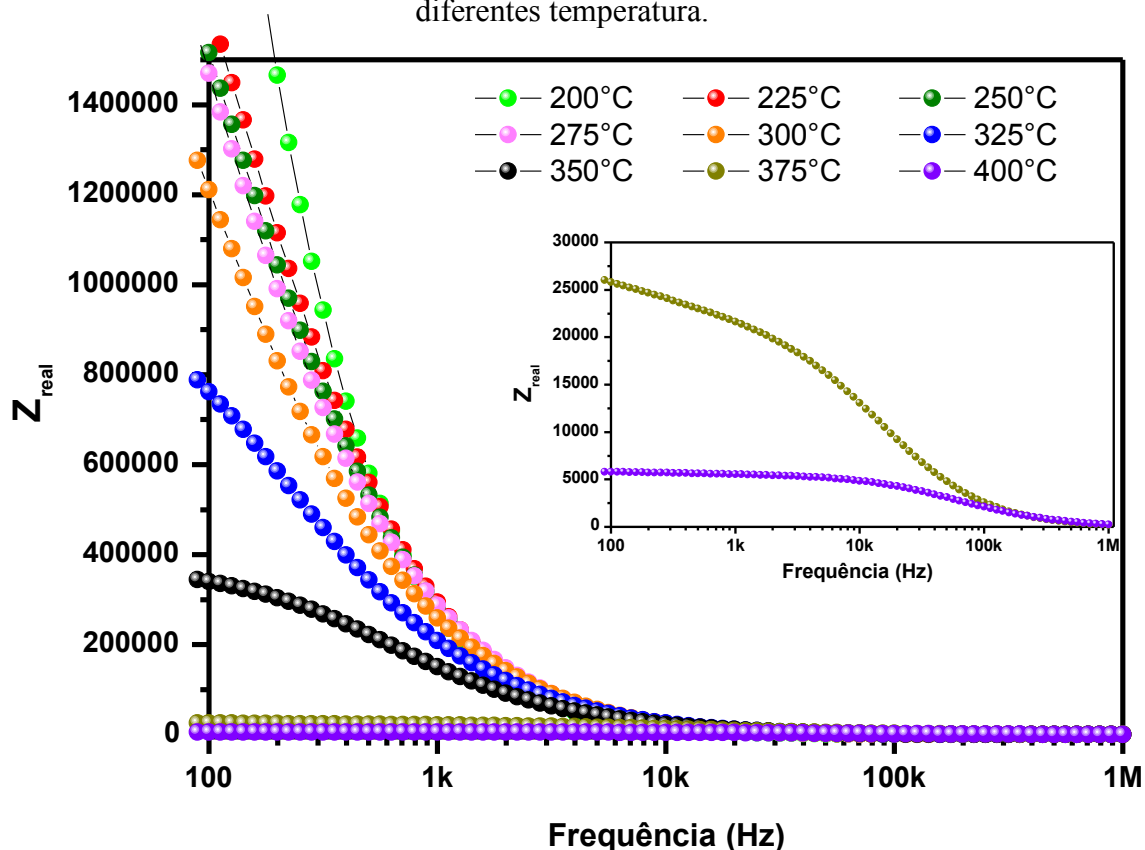
e volume dos poros e o tamanho dos grãos, porém não podemos afirmar que estes são os únicos e principais fatores.

Figura 27 Variação da condutividade AC em função da frequência para diferentes temperatura.



A figura 28 representa a variação da parte real da impedância em função da frequência para diferentes temperatura. Observa-se a diminuição nos valores da impedância real com o aumento da temperatura, provavelmente causada por conta que ao ser elevado a temperatura as carga ganham um maior mobilidade no interior do material ganham uma maior mobilidade e isso faz com que a impedância diminua. Outra característica do comportamento da parte real da impedância é a diminuição de seus valores com o aumento da frequência.

Figura 28 Variação da parte real da impedância em função da frequência para diferentes temperatura.

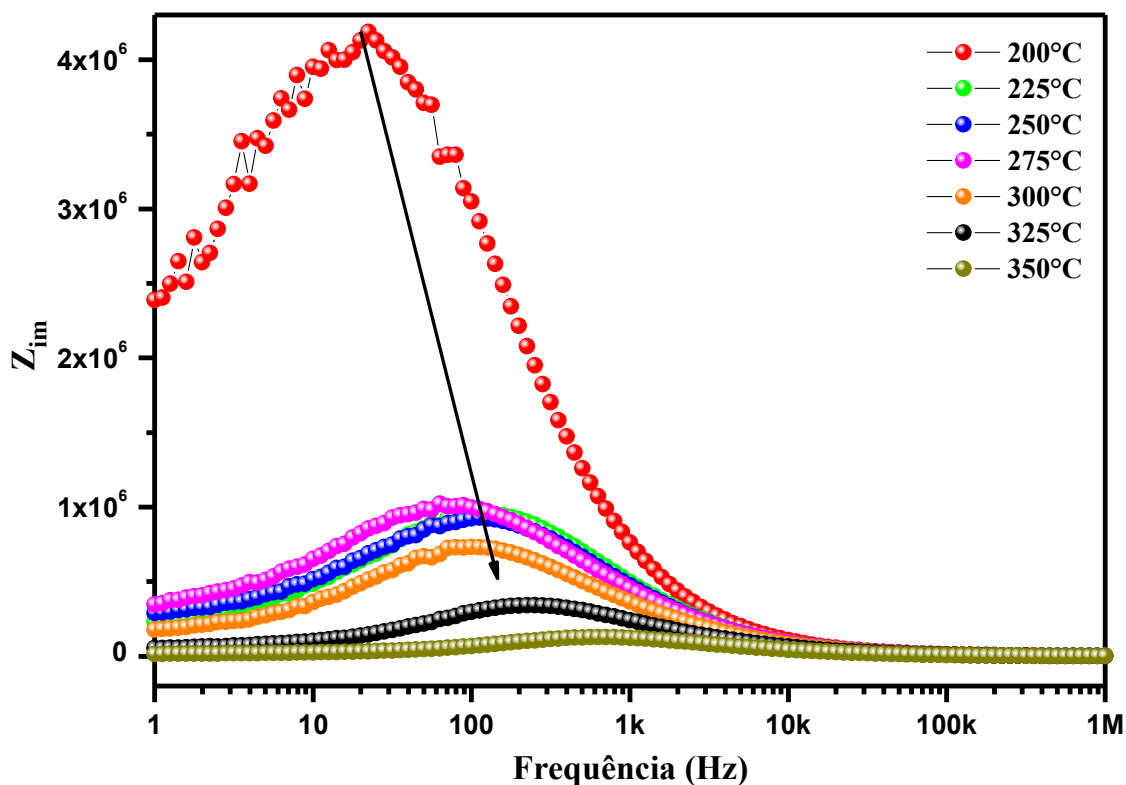


Fonte: (Próprio autor)

A figura 29 verifica-se a variação da parte imaginária da impedância em função da frequência para diferentes temperaturas. Este gráfico geralmente é utilizado para avaliar a frequência de relaxação de componente resistivo da amostra. (COSTA et al., 2011). Nesta figura podemos perceber a presença de um único pico de relaxação, este pico bem definido e indicado pela seta. A partir deste pico verificamos a quantidade mínima de processos de relaxação envolvidos (COSTA et al., 2011)

Os picos de relaxação esta relacionados aos processos de polarização envolvidos no material para cada temperatura, estes picos podem ser observados na figura 29. Outro ponto que se deve ser comentado é a convergência de todas as curvas acima de 10kHz, pode ser, devido a liberação de cargas espaciais, desta forma ao ser liberada as cargas modificamos a polarização do material.

Figura 29 Variação da parte imaginária da impedância em função da frequência para diferentes temperatura.

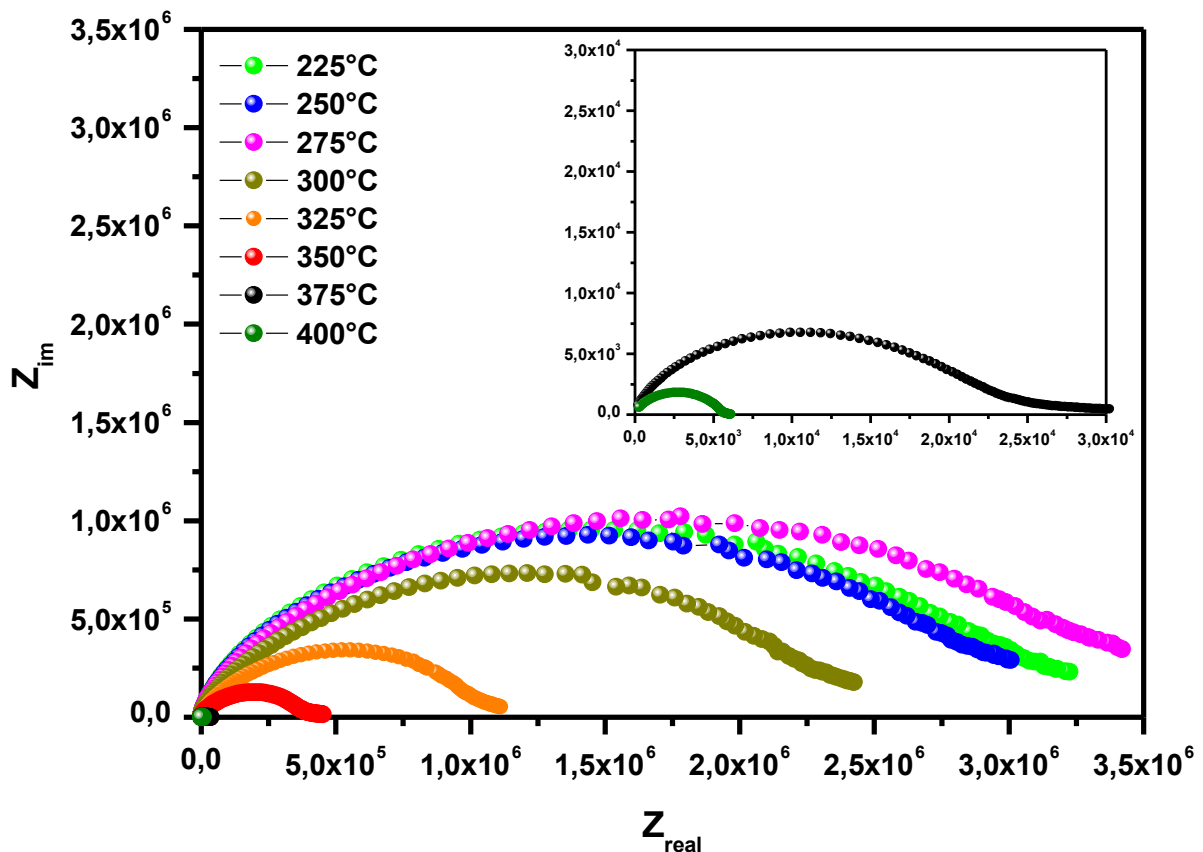


Fonte: (Próprio autor)

Para o estudo dos efeitos de polarização de grão e contorno de grão, é necessário traçar o diagrama de Nyquist com os valores do plano complexo de impedância obtidos da amostra. No diagrama observa-se semicírculos deformados onde se sugere que alguns processos eletrônicos estejam acontecendo, como condução de grão, contorno de grão e/ou de efeitos de eletrodo. Um estudo detalhado sobre o diagrama de Nyquist junto com ajustes teóricos de circuitos equivalentes devem fornecer informações referentes aos fenômenos presentes nas medidas elétricas da amostra.

Observando as curvas percebemos a presença evidente de um semicírculo para a amostra. O semicírculo no contexto do gráfico de impedância podem descrever os efeitos de grão e/ou contorno de grão (COSTA et al., 2010). A figura 29 apresenta o gráfico da parte imaginária em função da parte real da impedância.

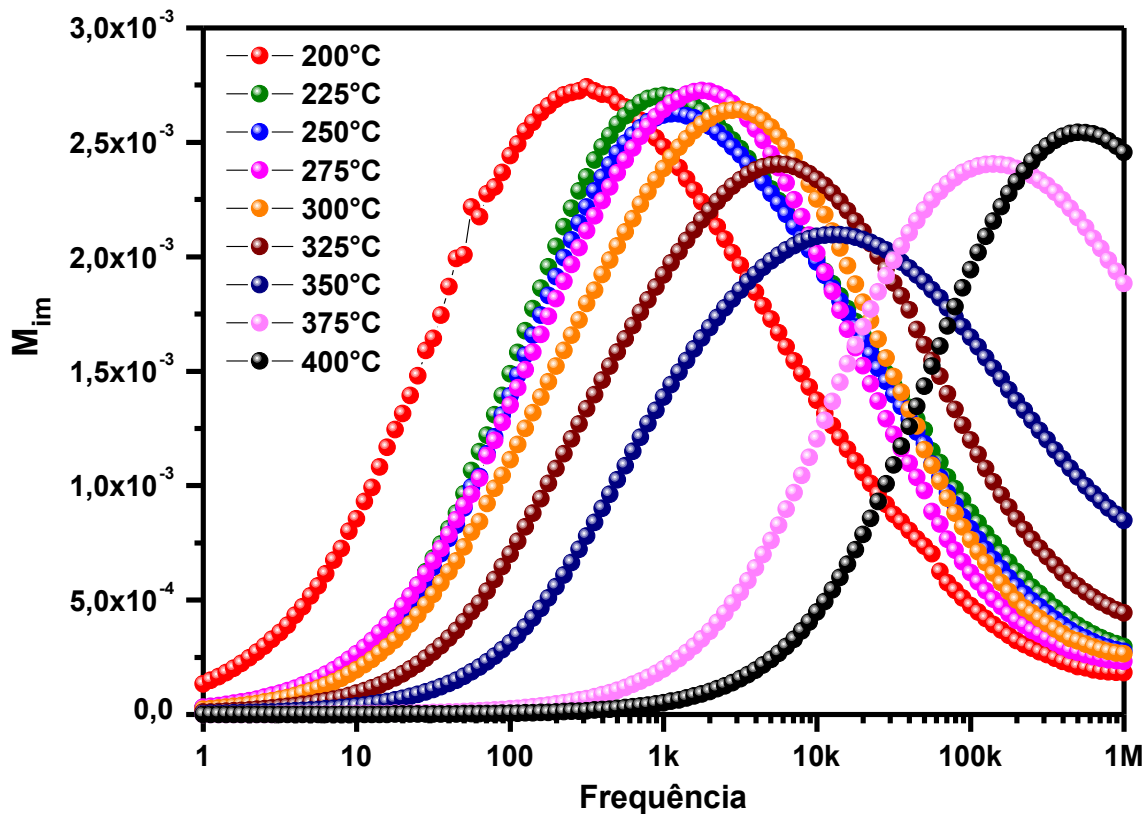
Figura 30 Variação da parte imaginária em função da parte real da impedância para diferentes temperaturas.



Fonte: (Próprio autor)

Para a figura 31 temos a representação da dependência da parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para a amostra. Nela verifica-se a existência de um máximo que pode ser observado que se desloca com o aumento de frequência. Este deslocamento está inteiramente ligado ao portadores de carga, este comportamento indica que a temperatura exerce algum tipo de transporte de carga. As vizinhanças do pico máximo indicam uma propagação de relaxação com diferentes tempos. A frequência f_{max} do pico corresponde ao valor máximo e assim podemos identificar o provável tempo de relaxação τ_σ obedecendo a condição $2\pi f_{max} = 1$ (COSTA et al., 2011).

Figura 31 Variação da parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para diferentes temperatura.



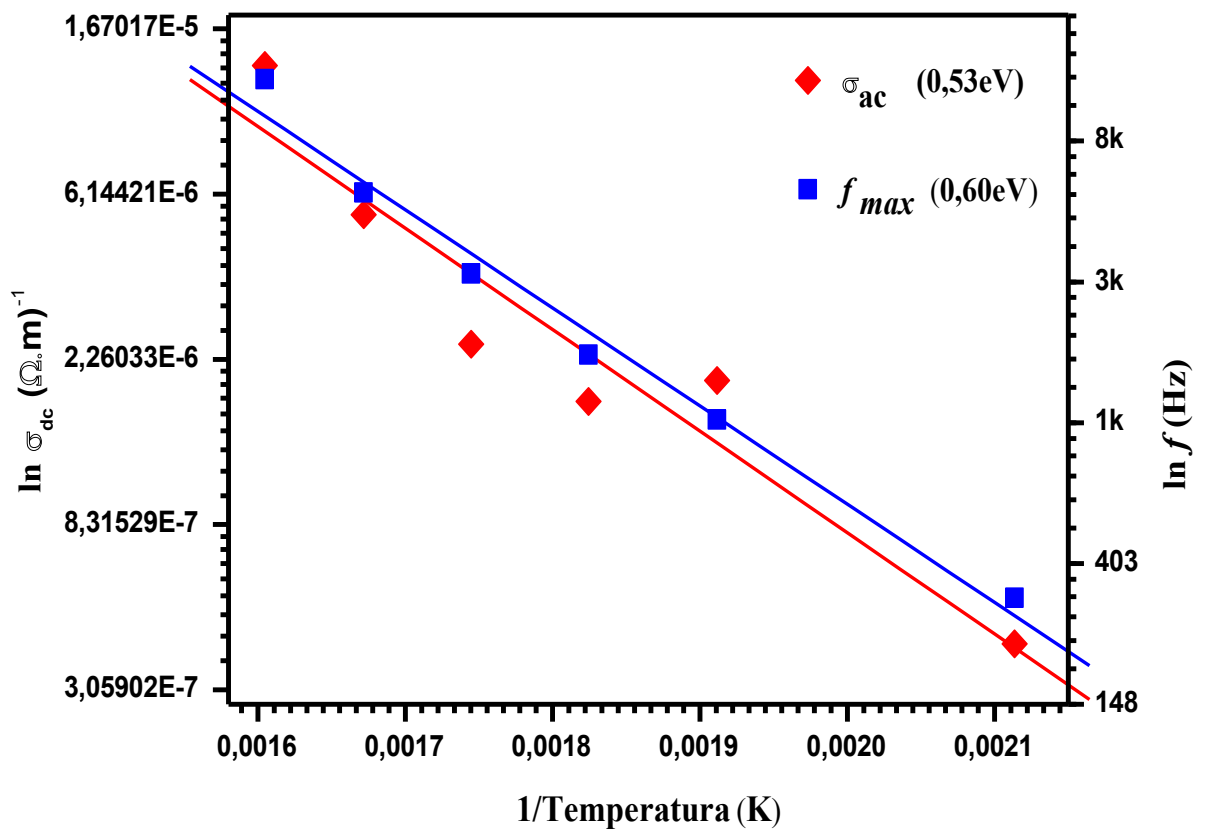
Fonte: (Próprio autor)

A figura 32 apresenta variação de σ_{dc} (1HZ) em função de $1/T$ (Temperatura (K)) e a f_{max} (frequência onde o módulo elétrico imaginário é máximo) em função de $1/T$ (Temperatura (K)), obedecendo à relação de Arrhenius — para a condutividade e — para a frequência onde o módulo elétrico imaginário é máximo, nestas relações temos os seguintes fatores: σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais; E_a é a energia de ativação; K é a constante de Boltzmann que é igual a $8,617 \times 10^{-5}$ e T é a temperatura absoluta.

Observando os valores da energia de ativação apresentado na figura 32 pela condutividade e pela frequência máxima do módulo elétrico, nota-se que estes valores são próximos porém o mais confiável é o valor da energia de ativação pela frequência,

pois as medidas realizadas é dada uma condutividade AC quando para o cálculo da energia de ativação é a condutividade DC, pelo comportamento discutido na figura 15, consideramos que a baixas frequências o condutividade comporta-se como DC, porém a baixas frequências ocorrem diversos processos na amostra. Porém como os valores estão próximos consideramos que o processo de condução e relaxação ou seja os portadores de carga envolvidos são mesmo tipo.

Figura 32 Energias de ativação para a amostra BFTO.



Fonte: (Próprio autor)

6.3 Espectroscopia Dielétrica em micro-ondas

Para a análise na região de micro-ondas foi utilizada de Hakki e Coleman, para esta medida as peças tiveram que obedecer a proporção 2:1 em suas dimensões, isto corresponde dizer que o diâmetro corresponde ao dobro da altura da peça. Esta

proporção deve ser seguida para que seja possível a identificação do modo TE₀₁₁ para caracterização da amostra cerâmica BFTO.

Essa técnica que recebe o nome de seus idealizadores (*Hakki e Coliman*) é baseada no princípio de transmissão de micro-ondas a partir de duas antenas situadas a poucos milímetros da amostra (transversalmente) a qual se deseja caracterizar. Uma antena emite e a outra funciona como receptora das micro-ondas que atravessam a amostra, e o analisador de rede interpreta os sinais detectados, e em conjunto com um software é possível determinar a frequência de ressonância, com a qual é possível descobrir a permissividade dielétrica e a tangente de perdas dielétricas.

As propriedades em micro-ondas da amostra cerâmica BFTO é apresentada na tabela 4. A amostra apresentou frequência de ressonância para o modo TE₀₁₁ que está entre a faixa de 3,5 a 4,5 GHz. O valor obtido foi considerando igual a 1, pois o método utilizado é empregado para amostras puramente dielétricas e o BFTO apesar de conter ferro em sua estrutura não é um material magnético.

Tabela 4 Medidas de micro-onda obtidas pelo método Hakki-Coleman em temperatura ambiente.

AMOSTRA	h (mm)	d (mm)	(GHZ)			
BFTO	9,000	16,300	3,961	37,477	4,24 x	-448,545

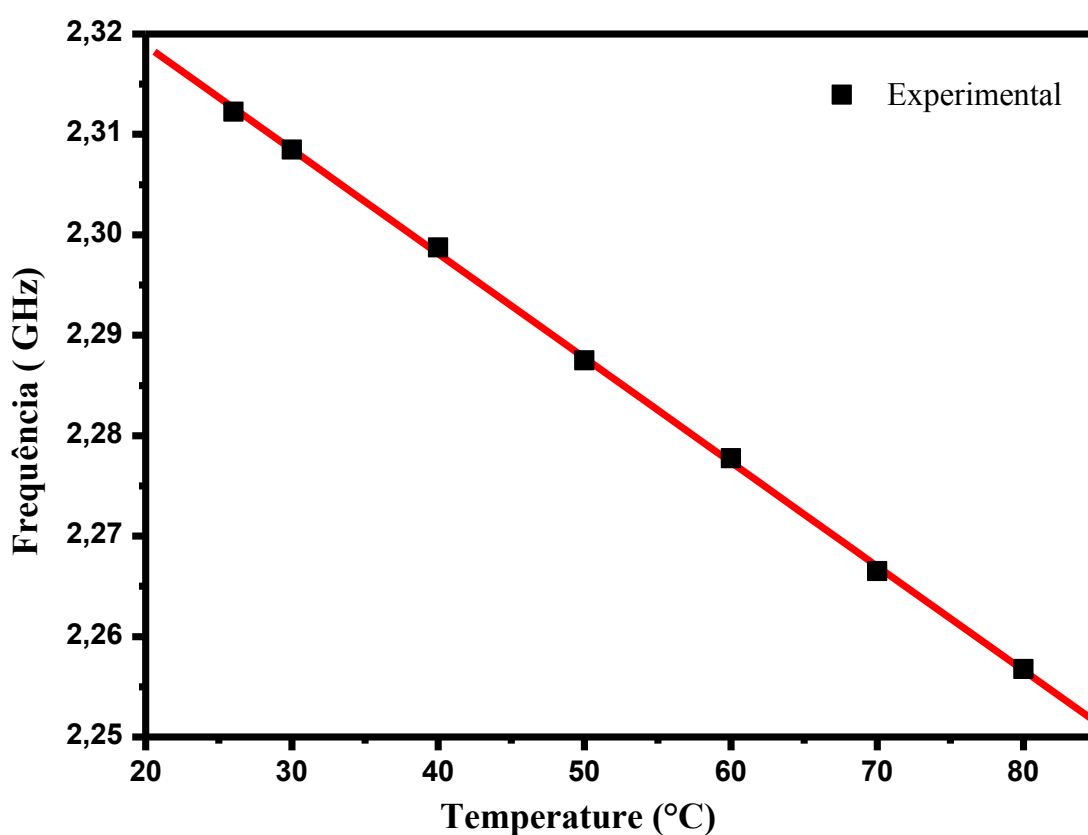
Fonte: (Próprio autor)

Nesta tabela temos as seguintes medidas, h é a altura da amostra, d o diâmetro, f_0 é a frequência de ressonância, ϵ_r a permissividade, $\tan \delta_E$ a tangente de perda e τ_f é o coeficiente de temperatura da frequência ressonante.

As medidas encontradas estão próximos dos valores de outras matrizes cerâmicas da família Aurivillius, como característica podemos afirmar que as matrizes apresentam alta permissividade elétrica, elevada perda de retorno em torno de 10^{-3} e 10^{-2} além de apresentar a frequência de ressonância variando de 2 GHz a 4 GHz.

O Coeficiente de temperatura apresentado na figura 33 e na tabela 4. O valor ideal para o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância assim como o TCC, quanto mais próximo de zero terá uma melhor estabilidade térmica, que o torna muito necessário para comunicação sem fio (SILVA et al., 2012).

Figura 33 Variação da frequência ressonante em função da temperatura.



Fonte: (Próprio autor)

6.5 Antena Ressoradora Dielétrica

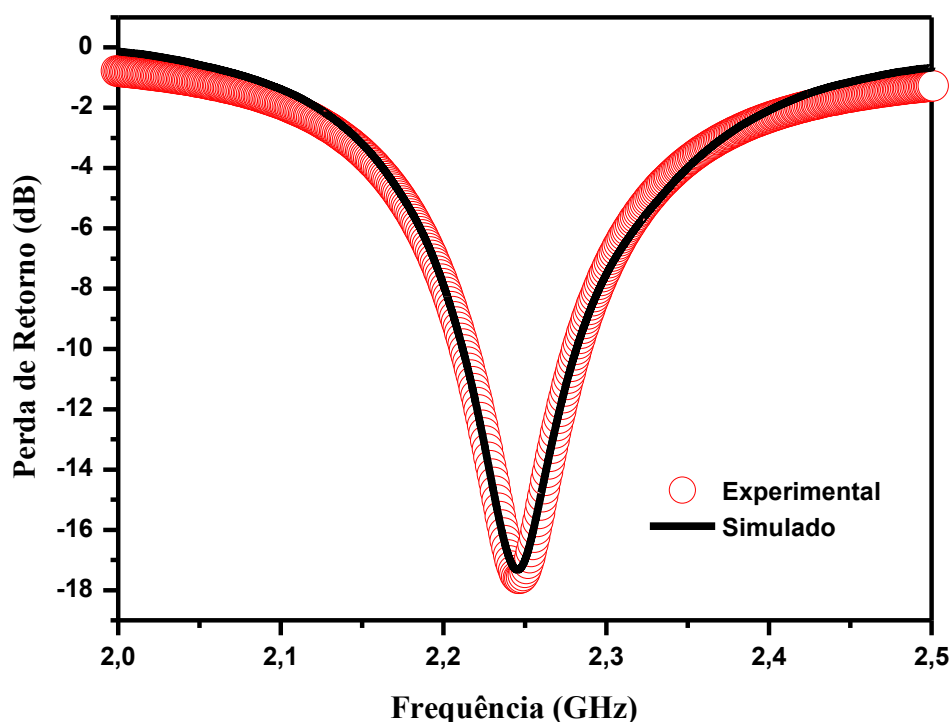
6.5.1 Simulação da amostra utilizando o HFSS

Nesta secção iremos analisar o comportamento da amostra, atuando como antena ressoadora dielétrica. Parâmetros importantes para esse dispositivo, como perda de retorno, diretividade serão estimados através de simulação numérica através do software HFSS.

Foi obtido experimentalmente a perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada através do analisador de rede HP8716ET em torno do primeiro modo $HE_{11\delta}$. Utilizando o HFSS®, foi possível obter através de simulação numérica a perda de retorno teórica da antena ressoadora em função da frequência.

A figura 34 ilustra as curvas de perda de retorno, simulada e experimental da amostra. Nesta observa-se que a amostra irradia com perda de retorno abaixo de -10 dB, o que é um indicativo da utilização da mesma para fins comerciais e tecnológico. (PETOSA, 2007)

Figura 34 Perda de retorno simulada e experimental da amostra.



Fonte: (Próprio autor)

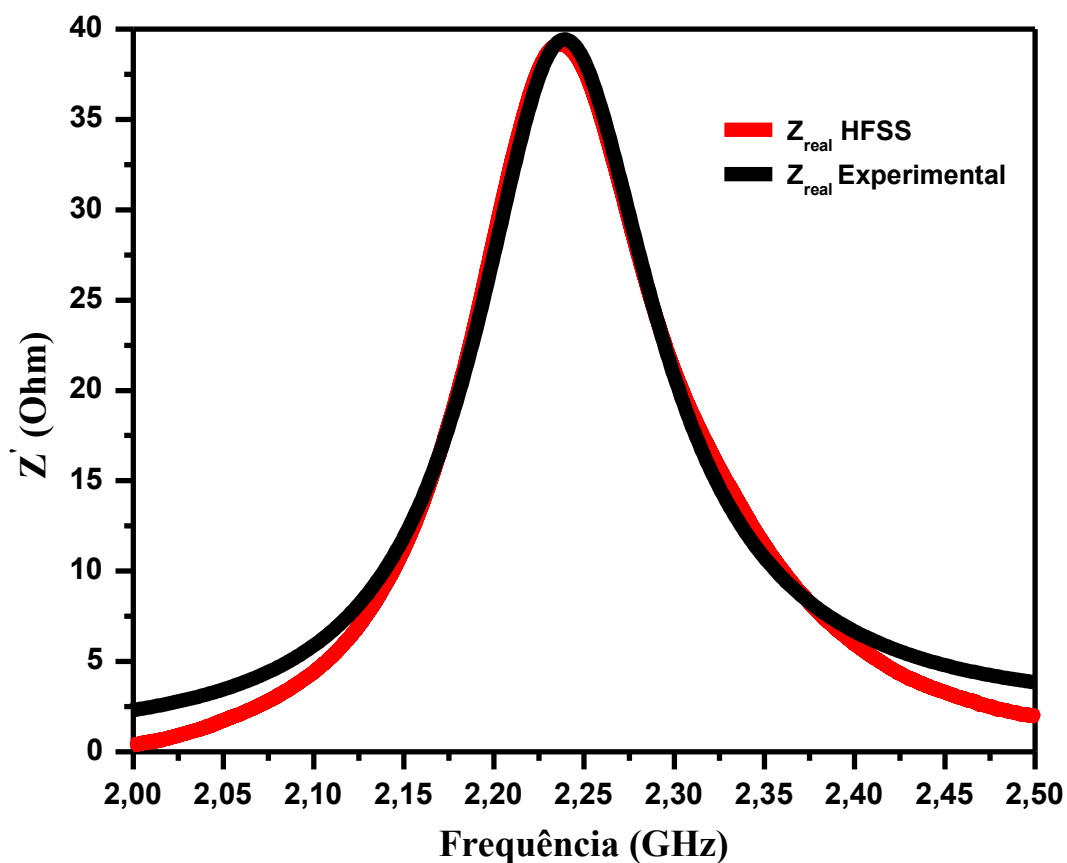
A tabela 5 traz valores experimentais e simulados da frequência de ressonância f_r , da largura de banda (BW) em -10 dB. Analisando essa tabela percebe-se que a amostra apresenta ressonância na faixa de frequência de 2,2 a 2,3 GHz, ou seja, na banda S (2,0-4,0 GHz). Com base nos resultados experimentais a antena produzida está na faixa de 24 à 54 MHz, portanto pode ser classificada como antenas de banda larga.

Tabela 5 Frequência de ressonância f_r , Largura de Banda em -10dB com valores experimentais (Exp) e simulados (Sim) da DRA estudada.

AMOSTRA	(GHZ)			LARGURA DE BANDA (%)		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Error (%)
BFTO	2,247	2,24539	0,071	3,147	3,118	0,922

Fonte: (Próprio autor)

Figura 35 Impedância real simulada e experimental da amostra.



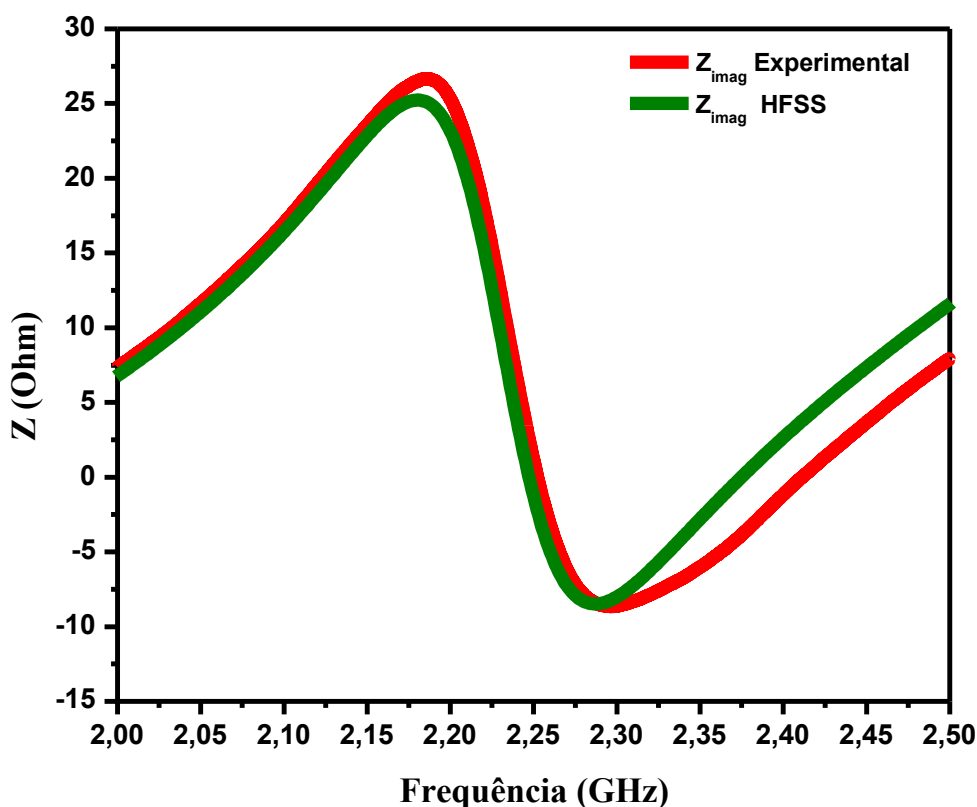
Fonte: (Próprio autor)

A figura 35 mostra a componente real da impedância experimental e simulada da amostra, enquanto a figura 36 apresenta a componente imaginária da impedância.

Percebe-se que a diferença entre as medidas experimentais e simuladas é pequena, possuindo apenas um pequeno deslocamento na frequência do pico de ressonância, a qual pode produzir uma pequena variação na intensidade da perda de retorno.

O gráfico apresentado mostra uma boa aproximação entre as medidas experimentais e simulada, que a simulação está de acordo com os valores experimentais.

Figura 36 Impedância imaginária simulada e experimental da amostra.

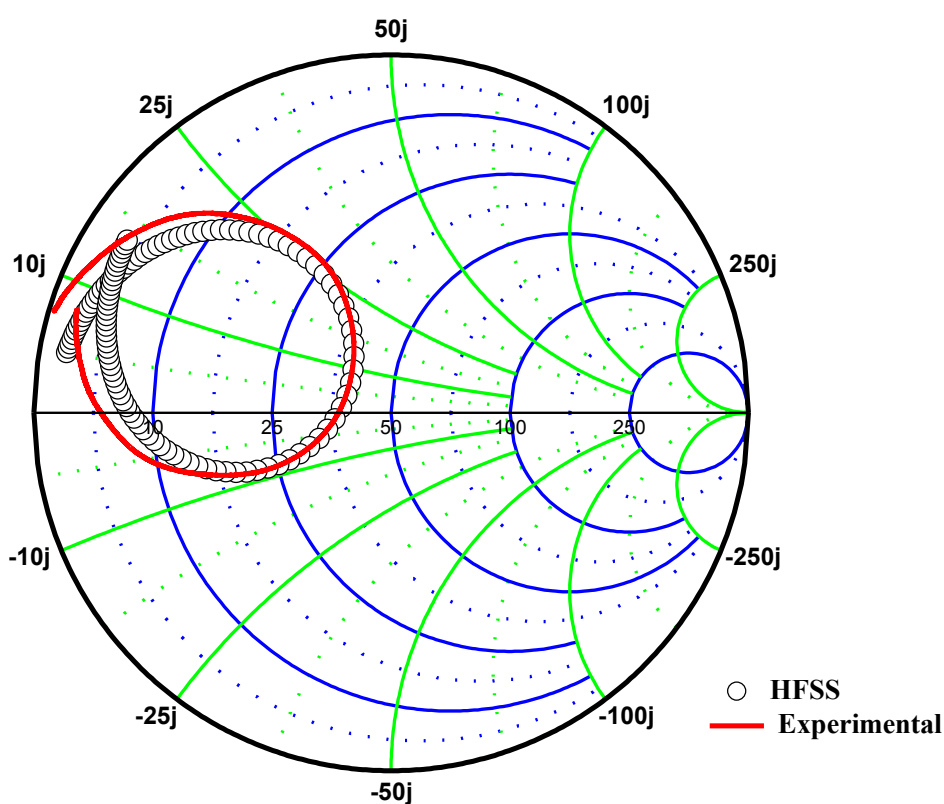


Fonte: (Próprio autor)

A figura 37 traz a carta de Smith da amostra. Nesse gráfico percebe-se novamente um bom ajuste numérico com os dados experimentais, desta forma percebemos uma influência da perda na proximidade das curvas de impedâncias de entrada, onde podemos identificar que a amostra estão na região de resistência relativamente baixa de $37,84 \Omega$, o ângulo de reflexão encontrado foi de $0,087^\circ$ que indica que está no mesmo sentido da carga. A eficiência de reflexão calculada foi de

97,6% e o coeficiente de onda estacionário de tensão foi $VSWR = 1,11$. O valor obtido de VSWR encontra-se próximo de 1, o que indique que a amostra possuem inúmeras possíveis aplicações, para equipamentos na faixa de micro-ondas o valor do coeficiente de onda estacionário de tensão nos direciona para uma aplicação.

Figura 37 Carta de Smith da amostra com impedância de entrada. Dados experimental e simulado.



Fonte: (Próprio autor)

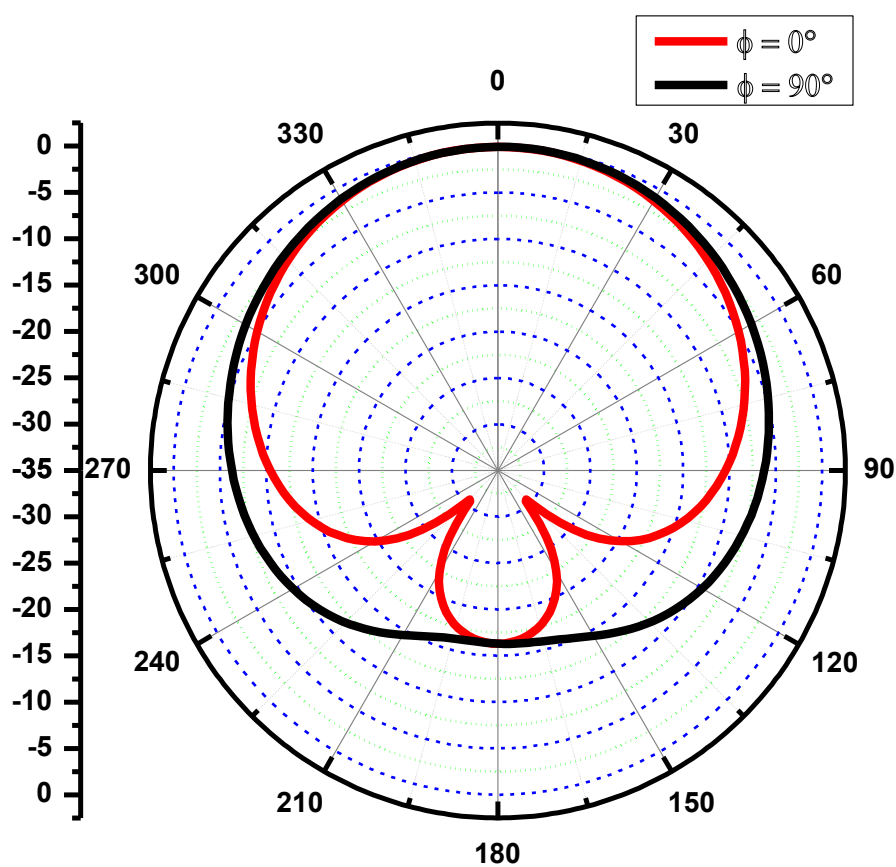
O valor obtido pela simulação da amostra, nos mostra um ganho e uma eficiência de radiação baixos. Antenas que apresentam baixo ganho, possuem aplicação em dispositivos de antenas onidirecionais de baixo ganho para aplicação em sistemas de comunicação via satélite, internet sem fio, radar entre outras aplicações.

Não foi possível avaliar experimentalmente as características de radiação, por outro lado as características de impedância e a perda de retorno observado nos experimentos estão bem próximos dos resultados obtidos na simulação. Desta forma,

podemos presumir que as características de radiação simulado pelo HFSS está próximo do valor experimental.

A variação da densidade de energia pela posição angular é determinada pela geometria e modelo da antena, e pode ser graficamente representada pelo perfil de radiação.

Figura 38 Ganho total simulado da amostra.



Fonte: (Próprio autor)

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1 Considerações finais

A caracterização estrutural, iniciada com a análise por Difração de raios x (DRX) e com identificação e refinamento de Rietveld dos padrões difratométricos para o pó da amostra confirmou a obtenção da fase $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, a síntese foi realizada através da moagem mecânica de alta energia e posteriormente a calcinação a 850°C para que fosse formada a fase. Além da DRX foi realizado a Espectroscopia Raman que confirmou a fase através dos modos vibracionais, que foram comparados com os picos da literatura.

O estudo morfológico através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou que a amostra apresenta superfície porosa com distribuição uniforme de grãos, confirmada essa porosidade através da picnometria que constatou que a densidade relativa da amostra encontra-se em torno de 0,588, levando com base que mais próximo de 1 teremos um monocristal temos que a amostra possui uma alta porosidade.

Foram realizadas medidas na faixa de radiofrequência e micro-ondas na amostra sinterizada. As medidas em radiofrequência foram realizadas de 1 Hz a 10 MHz, em temperatura ambiente e de 40 Hz a 1MHz com variação de temperatura. Os resultados em temperatura ambiente mostram que com o aumento da frequência há uma diminuição na permissividade e na tangente de perda.

Os resultados com a variação da temperatura mostram que a amostra com o aumento da temperatura existe um aumento na permissividade, porém com o aumento da frequência a permissividade e a tangente diminuem a ponto de ficarem praticamente constantes.

Em relação ao coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), percebe-se que amostra não possui TCC nulo. A amostra apresentou TCC positivo em boa parte das frequências, modificando em 100 KHz e permanecendo assim em 1 MHz.

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) da amostra apresentou valor negativo. Uma adição de um óxido positivo como óxido de titânio poderia resultar em tornar o coeficiente nulo, que seria uma solução para buscar tanto um TCC quanto um τ_f próximo de zero.

7.2 Perspectivas futuras

Para o aperfeiçoamento do BFTO apresentado neste trabalho, faz-se necessário a continuidade do estudo a fim de melhorar as propriedades estruturais e dielétricas e consequentemente expandir as inúmeras possibilidades de aplicações.

O estudo pode ser ampliado seguindo algumas sugestões:

- i. Produzir compósitos para aproveitar as boas características dielétricas de outros materiais.
- ii. Testar outras geometrias de DRA, como retangular, ou meio-cilindro.
- iii. Avaliar as características de radiação.
- iv. Comparar o desempenho das antenas produzidas com este material e com outros materiais;
- v. Comparar o desempenho das DRA com antenas de micro linha, utilizando a mesma matriz cerâmica como substrato.
- vi. Procurar diminuir a porosidade do material, modificando o tempo para sinterização, modificando o ligante e/ou aumentando a pressão no momento da fabricação da peça.
- vii. Realizar uma simulação referente ao comportamento do diagrama de Nyquist, por meio de circuito equivalente.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. S. Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matéria cerâmica BiNbO_4 e suas aplicações em rádio frequência e antenas. , 2011. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- BALANIS. Antenna Theory. **Us Army Signal Center and Fort Gordon**, 1989.
- BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. **Microestrutura e propriedades de porcelanas**. 2004.
- CHANG, K. **RF and Microwave Wireless Systems**. John Wiley & Sons, 2000.
- COSTA, M. M.; PIRES, G. F. M.; TEREZO, A. J.; GRAA, M. P. F.; SOMBRA, A. S. B. Impedance and modulus studies of magnetic ceramic oxide $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) doped with Bi_2O_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 3, 2011.
- COSTA, M. M.; PIRES JÚNIOR, G. F. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric and impedance properties' studies of the of lead doped (PbO)- Co_2Y type hexaferrite ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y)). **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 1, p. 35–39, 2010.
- FERNANDES, T. S. . Estudo da estabilidade térmica da liga $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3:(\text{B}_2\text{O}_3)_y$ para uso em antena ressoadora dielétrica (DRA). , 2012.
- JÚNIOR, G. F. D. M. P. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DA HEXAFERRITA $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) ADICIONADAS COM PbO E Bi_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE RF E MICROONDAS. , v. 22, p. 118, 2010.
- KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids**. Elsevier Academic Press, 2004.
- LONG, S.; MCALLISTER, M.; LIANG SHEN. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 31, n. 3, p. 406–412, 1983.

LUCK, K.; LEUNG, K. **Dielectric resonator antennas**. 2003.

MCALLISTER, M. W.; LONG, S. A. Resonant hemispherical dielectric antenna. **Electronics Letters**, v. 20, n. 16, p. 657, 1984.

OLIVEIRA, R. G. M. DE. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DAS MATRIZES CERÂMICAS $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN) COM ADITIVO DE Bi_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E MICROONDAS**. 2012.

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

POROB, D. G.; MAGGARD, P. A. Synthesis of textured $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ and $\text{LaBi}_4\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ferroelectric layered Aurivillius phases by molten-salt flux methods. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 8, p. 1513–1519, 2006.

RODRIGUES, H. D. O. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA BiFeO_3 (BFO) COM ADITIVOS Bi_2O_3 E PbO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**. , 2010.

SASAKI, J. M. Introdução À Difração De Raios -X Em Cristais. **Apostila DRX**, p. 1–20, 2000.

SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. **International Materials Reviews**, 2008.

SILVA, M. A. S. DA. **ESTUDO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE DE MICRO-ONDAS (τ_f) DE MATERIAIS DIELÉTRICOS E SÍNTESE DE CERÂMICAS COM τ_f PRÓXIMO DE ZERO**. , 2012.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, 2012.

SINGH, R. S.; BHIMASANKARAM, T.; KUMAR, G. S.; SURYANARAYANA, S. V. Dielectric and magnetoelectric properties of $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$. **Solid State Communications**, v. 91, n. 7, p. 567–569, 1994. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003810989490376X>>. .

VLASENKO, V. G.; SHUVAEVA, V. A.; LEVCHENKOV, S. I.; ZUBAVICHUS, Y. V.; ZUBKOV, S. V. Structural, electrical and magnetic characterisation of a new Aurivillius phase $\text{Bi}_{5-x}\text{Th}_x\text{Fe}_{1+x}\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{15}$ ($x=1/3$). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p. 184–188, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838814008585>>. .

VOLAKIS, J. **Antenna Engineering Handbook, Fourth Edition**. 4th ed. McGraw-Hill, 2007.