



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA

**LABORATÓRIO DE TELECOMUNICAÇÕES E CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS – LOCEM**

MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA

**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.**

Fortaleza - CE

Outubro – 2012

MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA

**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.**

*Tese apresentada à Coordenação do Curso
de Pós-Graduação em Química, como pré-
requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química pela Universidade
Federal do Ceará.*

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

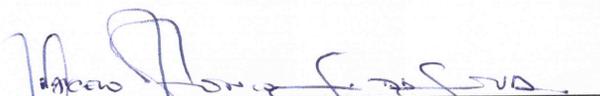
Fortaleza - CE

Outubro – 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

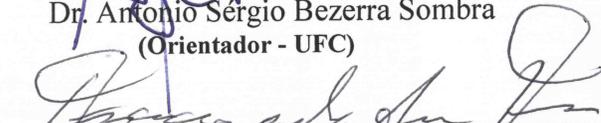
-
- S578e Silva, Marcelo Antonio Santos da.
Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas (TF) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com TF próximo de zero / Marcelo Antonio Santos da Silva – 2012.
176 p. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Química de Materiais.
Orientação: Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Cerâmicas. 2. Compósitos. 3. Antenas. 4. Materiais Dielétricos. I. Título.

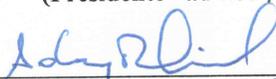
Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, área de concentração Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.


Marcelo Antonio Santos da Silva

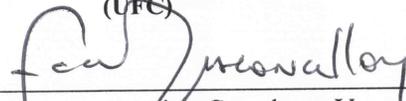
Tese aprovada em: 26/10/2012

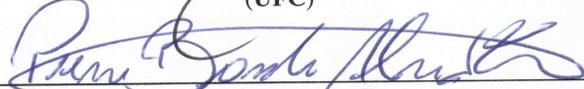

Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra
(Orientador - UFC)


Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
(Presidente "ad hoc" - UFC)


Dr. Adonay Rodrigues Lóiola
(IFCE)


Dra. Ana Fabíola Leite Almeida
(UFC)


Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos
(UFC)


Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine
(UFC)

Aos meus pais.

“As maiores fontes de conhecimentos são os nossos próprios erros, pois são através deles que retiramos os nossos sucessos”.

(Marcelo Antonio Santos da Silva)

AGRADECIMENTOS

Ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade e pelo suporte oferecido para a conclusão do curso.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra pelo suporte oferecido nos quatro anos de curso, pelos ensinamentos passados tanto na área acadêmica como na área profissional, e pela confiança a mim depositada neste período.

A minha amiga, esposa e eterna namorada Tatiana pelo companheirismo, apoio e incentivo que foram fundamentais para o desenvolvimento desta tese;

A minha família pelo incentivo dado durante o curso;

Aos funcionários do curso de Pós-Graduação em Química, Orlando e Célia, pela atenção e favores prestados;

Ao Laboratório de Difração de Raios-X da UFC pelas medidas realizadas;

Ao Prof. Luiz Gonzaga pela confiança e apoio dado durante o decorrer do curso;

Ao Prof. José Airton do Departamento de Física por sua grande e valiosa amizade, pela confiança e por sempre acreditar em mim.

Ao prof. Ronaldo Nascimento, pela amizade, pelos conselhos e principalmente pelos puxões de orelha nos momentos certos;

Ao prof. Pierre Fachine pela amizade e pelas trocas de conhecimentos que foram valiosas para meu doutorado;

Ao prof. Roberval que me norteou durante o início do meu doutorado, tendo uma grande e valiosa contribuição do conhecimento que adquiri durante o doutorado;

A Minha grande amiga Fabíola que sempre acreditou em mim e me incentivou sempre ir um pouco mais além;

Ao meu grande amigo Israel pela amizade, apoio e incentivo;

Prof. Nivaldo pela amizade e incentivo;

Ao prof. Mauro pela amizade e incentivo;

Aos meus amigos de laboratório Daniel, Ronaldo, Cauby, Miranda, José, Paulo Maria, Múcio e Marcus Vinicius pela amizade, ajuda e ensinamentos;

Aos integrantes da oficina mecânica do Departamento de Física da UFC, Pial, Sales, Ismael, Jean pela atenção, ajuda, paciência e amizade demonstrada durante o curso e que torço que se estenda por vários anos;

Ao Joel, integrante do laboratório de Difração de Raios-X da UFC, pela amizade e ajuda em que muitos momentos foram e ainda são extremamente valiosas;

Aos alunos integrantes do LOCEM, pelo companheirismo e amizade;

As parcerias formadas pelo LOCEM (United States Air Force, Air Force Office of Scientific Research, Centro Técnico Aeroespacial, Orbisat, Orbinova e Celestica) pelo apoio financeiro dado ao laboratório.

A FUNCAP e a CAPES pelas bolsas concedidas no período de conclusão do curso.

RESUMO

A estabilidade térmica é uma das características fundamentais de um material. Materiais estáveis termicamente são constantemente procurados para diversos tipos de aplicação, como na indústria automobilística, aeroespacial, telecomunicações, etc.. Entretanto as características de um material são bastante susceptíveis a sua síntese, uma vez que para uma mesma substância existem inúmeras rotas sintéticas, onde dependendo das características finais do produto (tamanho de grão, pureza, homogeneidade) e da estrutura disponível para realizar a síntese, uma rota sintética é escolhida. Com o advento de antenas e radares constituídos de materiais cerâmicos, houve também o crescimento nos estudos sobre cerâmicas com potencial de aplicação para estes tipos de dispositivos. Cerâmicas termicamente estáveis são materiais bastante requerido pela indústria de telecomunicação, uma vez que a integridade da transmissão e recepção de dados é um fator importante e que o material do dispositivo deva ser pouco afetado por uma variação de temperatura. Neste trabalho foi desenvolvido um compósito que seja termicamente estável na região de micro-ondas, para a obtenção desta cerâmica foi desenvolvido compósitos cerâmicos obtidos do titanato de cálcio (CTO; $\tau_f = 850 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) e o niobato de bismuto e titânio (BTNO; $\tau_f \cong -200 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$). As sínteses do CTO e do BTNO foram feitas rota do estado sólido através de calcinação dos precursores ativados por moagem. As fases do CTO e do BTNO foram confirmadas por Difração de Raios-X. As medidas dielétricas foram realizadas através de um analisador de impedância e um analisador de rede, para obter as propriedades dielétricas dos compósitos nas regiões de radiofrequência e micro-ondas, respectivamente. Foram realizadas medidas de Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medida da estabilidade térmica na região de micro-ondas (τ_f), além do estudo de simulação numérica das antenas obtidas e também foi desenvolvida uma nova metodologia de obtenção do valor de τ_f para materiais dielétricos e magnéticos. Os resultados obtidos demonstraram que a síntese proposta foi eficiente, que o compósito cujo τ_f esteja próximo de zero foi obtido para a composição molar de 32,9 % de CTO e que a nova metodologia de obtenção do τ_f se mostrou prática e eficiente.

Palavras Chave: CTO, BTNO, DRA, Coeficiente de Temperatura na Frequência de Ressonância.

ABSTRACT

The thermal stability is one of the fundamental characteristics of a material. Thermally stable materials are constantly wanted for many types of applications, such as automotive, aerospace, telecommunications, etc.. However the characteristics of a material are very sensitive to their synthesis, once to the same substance exist many synthetic routes, where depending on the final characteristics of the product (grain size, purity, homogeneity, etc.) and the structure available to perform the synthesis, synthetic route is selected. The advent of satellite and radar consisting of ceramic materials, there was also growth in studies of ceramics with potential application for these types of devices. Thermally stable ceramic materials are required by the telecommunications industry, since the integrity of the transmission and reception of data is an important factor and that the material of the device must be little affected by a temperature variation. This work will develop a composite that is thermally stable in the region of microwaves, for obtaining this ceramic will be developed ceramic an composite obtained from calcium titanate (CTO; $\tau_f = 850 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$) and bismuth and titanium niobate (BTNO; $\tau_f \cong -200 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$). The synthesis of CTO and BTNO were performed from the reaction in the solid state by calcination of the precursors activated by grinding. The phases of CTO and BTNO were confirmed by x-ray diffraction. The dielectric measurements were made using an impedance analyzer and a network analyzer to obtain the dielectric properties of the composite in the regions of radiofrequency and microwave, respectively. The measurement of Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and measurement of thermal stability in the microwave region (τ_f) was performed, the numerical simulation study of the antennas was obtained and also developed a new methodology for obtaining τ_f value for dielectric materials and magnetic. The results demonstrated that the synthesis proposed was efficient, that the composite where τ_f is close to zero was obtained for the composition 32.9 mole % of CTO and the new methodology for obtaining τ_f proved to be practical and efficient.

Keywords: CTO, BTNO, DRA, temperature coefficient of resonant frequency.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	23
1.1 QUÍMICA DE MATERIAIS.....	23
1.2 TIPOS DE MATERIAIS.....	24
1.3 MATERIAIS CERÂMICOS.....	25
1.3.1 PEROVSKITAS.....	28
1.3.2 ESPINEL.....	31
1.3.3 FERRITAS.....	32
1.3.4 AURIVILLIUS.....	33
1.4 PROCESSOS DE SÍNTESES.....	35
1.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	40
1.5.1 PERMISSIVIDADE DIELETRICA.....	40
1.5.2 PERDA DIELETRICA.....	45
1.6 ANTENAS.....	47
1.7 NIOBATO DE TITÂNIO E BISMUTO ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$).....	48
1.8 TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO_3).....	49
2. OBJETIVOS.....	51
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	51
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	51
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	52
3.1 REAGENTES UTILIZADOS.....	52
3.2 SÍNTESES DAS CERÂMICAS.....	52
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	55
3.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	56
3.5 CARACTERIZAÇÃO DIELETRICA.....	57
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	58
3.7 PICNOMETRIA.....	58
3.8 SIMULAÇÃO NÚMERICA.....	58
4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	60
4.1 PICNOMETRIA.....	60
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	63
4.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	70
4.4 MEDIDAS DIELETRICAS.....	75

4.4.1 MÉTODOS NÃO RESSOANTES.....	76
4.4.2 MÉTODOS RESSOANTES	80
4.4.3 COEFICIENTES DE TEMPERATURA	88
4.5 ANTENAS RESSADORAS DIELÉTRICAS	90
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
5.1 FASES PURAS.....	93
5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	93
5.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	107
5.1.3 PICNOMETRIA.....	112
5.1.4 MEDIDAS ELÉTRICAS:.....	113
5.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	121
5.2 COMPÓSITOS	122
5.2.1 MEDIDAS DIELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS.....	124
5.2.2 MEDIDAS DE DENSIDADE	135
5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	139
5.3 SIMULAÇÃO NUMÉRICA	141
5.4 NOVA METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DO τ_f	151
6 CONCLUSÕES	162
7 PROPOSTAS FUTURAS	164
BIBLIOGRAFIA	165
PUBLICAÇÕES	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos e características de materiais.....	24
Tabela 2 - temperatura de Curie para óxidos do tipo Aurevillius e do tipo Perovskita..	34
Tabela 3 - propriedades elétricas.....	41
Tabela 4 - Temperaturas de calcinação utilizadas na síntese do CTO e do BTNO.....	53
Tabela 5 - Sistemas cristalograficos e seus parâmetros de rede.....	65
Tabela 6 - Conversão entre as unidades de medidas elétricas.....	78
Tabela 7. Parametros obtidos pelo refinamento Rietveld para o CTO.....	96
Tabela 8. Parametros do refinamento Rietveld para amostras de BTNO calcinadas...	103
Tabela 9. Analise do fator de grupo para o CTO.....	108
Tabela 10: modos vibracionais do CTO.....	108
Tabela 11. Tabela de caracteres para o cristal de BTNO	109
Tabela 12. Modos Vibracionais do BTNO.....	111
Tabela 13. Densidades aparente e relativas do CTO e do BTNO.	112
Tabela 14: Parametros dieletricos obtidos pelo metodo de Haki-Coleman e os valores de τ_f para as amostras de CTO e BTNO.....	114
Tabela 15: Valores de constante dielétrica e perda dielétrica obtidas para faixa de frequencia de rádio frequencia para as amostras de CTO e BTNO.....	120
Tabela 16: Valores de τ_f para os compósitos de CTO-BTNO.	124
Tabela 18. Valores de ϵ_r e $\text{tg}\delta$ para os compositos na região de radiofrequencia.	134
Tabela 19: Densidades dos compósitos de CTO-BTNO.....	138
Tabela 20. Parametros da medida de antena das DRA estudas.....	150
Tabela 21. Parâmetros dielétricos e os modos $TE_{01\delta}$, $HE_{11\delta}$ e $TM_{01\delta}$ para CTO, Al_2O_3 e BTNO.	157
Tabela 22. Medidas de τ_f para o CTO, Al_2O_3 e BTNO através do método de Courtney e pelo novo método.	158

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.

Figura 1 - Cerâmicas de aplicações tradicionais: (a) Isolamento, (b) polimento e (c) corte.	26
Figura 2 - Cerâmicas de Aplicações avançadas: (a) refratários, (b) componentes eletrônicos e (c) aplicações em radares e antenas.....	27
Figura 3 - Estrutura do tipo perovskita.	29
Figura 4 - Transições de fase para o BaTiO ₃	30
Figura 5 - Estrutura do tipo espinel.	32
Figura 6 - Estrutura Aurivillius.	33
Figura 7 - Estruturas do tipo Aurevillius com número “m” de camadas do tipo perovskita.	34
Figura 8 - esquema básico para sínteses através do metodo de sol-gel.....	36
Figura 9 - Esquema padrão para uma reação química.....	37
Figura 10 - movimentos em uma moagem num moinho planetário.....	38
Figura 11 - choque entre as esferas dentro de um reator.	39
Figura 12 - Diagrama de energia para os tipo de materiais de acordo com sua característica elétrica.	42
Figura 13 - Esquema de condução em semicondutores do tipo p e n.....	43
Figura 14 - formação de dipolos através da ação de campo elétrico.....	44
Figura 15 - Variação da permissividade dielétrica com a frequência de campo elétrico.	45
Figura 16 - Circuito RC.....	46
Figura 17 - espectro eletromagético.	47
Figura 18 - Arranjo estrutural dos compostos Aurivillius para n=2 (Bi ₃ TiNbO ₉).	49
Figura 19 - Estrutura Ortorrombica do CaTiO ₃	50
Figura 20 - Espectrômetro utilizado nas medidas de micro-Raman à temperatura ambiente.	56
Figura 21 - Picnômetro.	58
Figura 22 - Modelo usado na simulação numérica.....	59
Figura 23 - Estruturas com geometrias irregulares.....	61
Figura 24 - Principio de Arquimedes.	61
Figura 25 - Lei de Bragg.....	64
Figura 26 - Gráfico típico de Williamson-Hall.	69
Figura 27 - Espectro eletromagnético, suas regiões e suas aplicações.....	71

Figura 28 - Sistema massa-mola.....	71
Figura 29.Diagrama representativo dos níveis vibracionais de uma molécula.	73
Figura 30 - Processos de espalhamento Raman.....	74
Figura 31 - Vibrações presentes em moléculas isoladas.	74
Figura 32 - Exemplos de possibilidades de vibrações em uma rede cristalina.....	75
Figura 33 - Tipos de ponte de impedância (a) ponte de impedância (b)ponte de Wien e (c) ponte de Maxwell.....	76
Figura 34 - Diagrama de fasores para a impedância.	78
Figura 35 - Esquema de um capacitor de placas paralelas.	79
Figura 36 - Geometrias de ressoadores dieletricos.....	82
Figura 37 - Esquema de ressoador dieletrico cilindrico.	84
Figura 38 - Diagrama de modos (HE/TE) para um ressoador dielétrico cilíndrico.	85
Figura 39. Esquema experimental da metodologia de Hakki-Coleman.	86
Figura 40. Diagramas dos modos presentes em um ressoador dielétrico.....	87
Figura 41.Fatores de qualidade em função da relação a/h: (a) Modo $HE_{11\delta}$ e(b) Modo $TE_{01\delta}$	87
Figura 42. Limites Geometricos para o Método de Courtney.	88
Figura 43.Configuração de uma DRA.....	90
Figura 44.Tipos de alimentação de uma DRA.	91
Figura 45. Identificação das fase presentes nas amostra calcinadas e moídas de CTO. 94	
Figura 46: Refinamento Rietveld das medidas experimentais de CTO nas temperaturas de calcinação utilizadas.	97
Figura 47: Tamanho de cristalito das cerâmicas baseadas no CTO para as temperaturas de calcinação testadas.....	98
Figura 48.Gráficos de Williamson-Hall para amostras de CTO : (a) 1000°C, (b).1050°C e (c) 1100°C.....	100
Figura 49. Identificação das fases presentes nas amostras calcinadas e moídas de BTNO.	102
Figura 50. Refinamentos Rietveld para as amostras calcinadas de BTNO.	104
Figura 51. Tamanho de cristalitos para as amostras de BTNO calcinadas.....	105
Figura 52. Graficos de Williamson-Hall para as amostras de BTNO calcinadas.....	106
Figura 53. Espectro Raman do CTO.	109
Figura 54. Espectro Raman do BTNO.	111
Figura 55. Medida de τ_f do CTO.	115

Figura 56. Medida de τ_f do BTNO.	116
Figura 57. Medidas da ϵ_r para CTO e para BTNO (100Hz-10MHz).	117
Figura 58. Perda dielétricas do CTO e do BTNO(100Hz-10MHz).	118
Figura 59. Medidas de ϵ_r para CTO (sinterizados em 950°C e 1200°C) e para o BTNO (1MHz -1GHz).	118
Figura 60. Micrografias obtidas para as cerâmicas de CTO sinterizadas a 950°C:(a) ampliação de 200x e (b)ampliação de 6000x	121
Figura 61. Micrografias obtidas para as cerâmicas de BTNO sinterizadas a 950°C: (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 6000x.	122
Figura 62. Comportamento linear do τ_f com aumento de CTO no compósito.	123
Figura 63. Grafico de τ_f com a concentração de CTO.	125
Figura 64. Regras da misturas para τ_f	127
Figura 65. Gráfico comparativo da medida experimental com as regra da mistura.	128
Figura 66. Ajuste Téorico para curva de τ_f com concentração de CTO.	128
Figura 67. Ajuste da curva experimental através de uma função de Boltzman.	130
Figura 72. Permissividade dielétrica para os compósitos obtidos no Agilent 4294a. ...	131
Figura 73. Perdas dielétricas para os compósitos obtidos no Impedancimetro 4294A.	132
Figura 74. Comportamento teórico das densidades dos compósitos.	136
Figura 75: Densidade dos compósitos de BTNO-CTO.	137
Figura 76: Densidade relativa dos compósitos de BTNO-CTO.	138
Figura 77. micrografias dos compósitos CTO12, CTO22 com ampliação de 200x.	139
Figura 78. micrografias dos compósitos CTO 32 e CTO34.9 com ampliação de 200x.	139
Figura 79. micrografias dos compósitos CTO 42 com ampliação 200x e CTO12, com ampliação de 6000X.	140
Figura 80 - CTO22 e CTO32 com ampliação de 6000X.	140
Figura 81. micrografias dos compósitos CTO34.9 e CTO42 com ampliação de 6000X.	141
Figura 82. Perda de retorno para DRA de CTO e sua simulação numérica.	144
Figura 83. Perda de retorno para DRA de CTO32 e sua simulação numérica.	144
Figura 84. Perda de retorno para DRA de CTO42 e sua simulação numérica.	144
Figura 85. Perda de retorno para DRA de BTNO e sua simulação numérica.	145
Figura 86. Impedâncias de Entrada experimental e simulada do CTO.	146
Figura 87. Impedâncias de Entrada experimental e simulada do CTO32.	146

Figura 88.Impedâncias de Entrada experimental e simulada do CTO42.	146
Figura 89.Impedâncias de Entrada experimental e simulada do BTNO.	147
Figura 90.Digrama de radiação do CTO.	148
Figura 91.Digrama de radiação do CTO32.	148
Figura 92.Digrama de radiação do CTO42.	148
Figura 93..Digrama de radiação do BTNO.....	149
Figura 94: Modo TE_{011} do BTNO.	153
Figura 95. Sistema de medição de τ_f através de uma DRA.	155
Figura 96. Distribuição de Campo elétrico e magnético em uma DRA.....	156
Figura 97. Medida de τ_f para o CTO nas duas metodologias.	159
Figura 98. Efeito da temperatura da perda de retorna para DRA de CTO.	159
Figura 99. Medida de τ_f para o Alumina nas duas metodologias.	160
Figura 100. Efeito da temperatura na perda de retorno para DRA de BTNO.	160
Figura 101. Medida de τ_f para o BTNO na nova metodologia.	161

1 INTRODUÇÃO

1.1 QUÍMICA DE MATERIAIS

As grandes transformações que a sociedade vem sofrendo nos últimos séculos têm sido impactadas com a descoberta e o aperfeiçoamento de novos materiais. As comunicações, a medicina e o setor energético são alguns poucos exemplos de onde o estudo de novos materiais tem tido um grande impacto. Vários ramos da ciência básica, como a biologia, física, matemática e química tem reunido grandes esforços para o desenvolvimento de novos materiais, cada um dentro de sua especialidade como, por exemplo, a descoberta de novas tecnologias para se entender um determinado fenômeno (supercondutividade, ferrofluidos) ou para criar materiais com uma função específica (catalisadores, próteses, nano partículas magnéticas). As características de um material são determinadas através dos seus elementos químicos que o constituem, bem como a forma em que eles estão dispostos em estrutura (polimérica, cristalina ou amorfa). Algumas características também são bastante afetadas pelo tamanho da partícula formada, como é o caso de partículas magnéticas que perdem o caráter magnético quando estas tem seu tamanho reduzido à escala nanométrica (efeito superparamagnético) tornando-se então paramagnética.

A disposição de átomos em um arranjo e o tamanho de partícula é bastante influenciada pela forma como o material é obtido, em outras palavras a rota sintética é tida como uma etapa crucial na concepção de novos materiais com as propriedades desejadas. A química de materiais tem um papel muito importante na ciência e engenharia uma vez que os processos e fenômenos envolvidos nas diversas sínteses de materiais que estão presentes na literatura são fontes de estudo da química de materiais.

Os materiais se distinguem entre si através da sua composição química, assim dentro do estudo de materiais é comum dividir os materiais em classes que levam em consideração suas propriedades, como tipo de ligação química envolvida, resistividade elétrica, etc.. [1]

1.2 TIPOS DE MATERIAIS

A grande diversidade de materiais que encontramos atualmente, por ser dividida em cinco grandes grupos [1] [2]:

- a) Materiais metálicos;
- b) Materiais poliméricos;
- c) Materiais cerâmicos;
- d) Materiais vítreos;
- e) Materiais compósitos.

Cada tipo de materiais possuem suas características, onde se pode definir como uma vantagem e desvantagem de acordo com a finalidade que este material será empregado, algumas das características destes tipos de matérias estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Tipos e características de materiais.

Tipo de material	Características.
Metálico	São maleáveis, bons condutores de eletricidade e calor, a maioria não apresenta boa estabilidade química, são densos.
Polimérico	São leves comparados aos metais, possuem boa estabilidade química, possuem baixa resistência térmica e mecânica, não são bons condutores de calor.
Cerâmico	Apresentam boa resistência mecânica e térmica, apresentam boa estabilidade química, não são maleáveis, são isolantes.
Vítreo	Possuem boa estabilidade química, não apresentam boa resistência mecânica.
Compósito	Apresenta propriedades intermediárias de suas fases constituintes.

Fonte: [1].

Em geral a escolha de um material se deve a finalidade a que ele é proposto, dentre outras palavras, quais as características necessárias que o material deve possuir para que estes possa exercer a finalidade para qual ele foi desenvolvido de forma satisfatória, por exemplo, no projeto de uma ponte sobre um rio, deve-se empregar um determinado tipo de material ou tipos de materiais que sejam inertes o suficiente para

que estes não sofram com a degradação química do meio em que ele irá ser exposto e que atenda aos esforços mecânicos em que serão submetidos, neste caso não pode-se apenas aplicar um grande estrutura metálica porque esta pode vir a sofrer degradação devido a agentes químicos presentes no ambiente, também uma estrutura formada de apenas concreto não seria a solução mais viável, pois uma estrutura não pode ser altamente rígida, então soluções como o uso combinado de dois ou mais materiais se torna interessante, como o uso de uma estrutura de concreto em conjunto com um esqueleto de aço, ou uma estrutura de aço revestida com um agente protetor (tintas, processos de galvanização, etc.).

Dentre os tipos de materiais, os materiais compósitos se destacam por serem mais versáteis que os demais, uma vez que por definição os materiais compósitos são materiais constituídos de dois ou mais componentes, podendo ser combinações de materiais cerâmicos, ou combinações de metais, ou combinações de polímeros ou combinações entre estas três categorias de materiais, possibilitando o emprego deste tipo de material em uma grande variedade de aplicações.

O uso de materiais compósitos vem crescendo, isto se deve a dois fatores: o primeiro é questão das pesquisas não estarem bastante avançadas para se conseguir um material que atenda a todos os critérios exigidos para um determinado projeto que seja formado exclusivamente de metal ou cerâmica ou polímero, assim a junção de dois ou mais materiais se torna a solução mais apropriada. Segundo é a questão da viabilidade econômica, uma vez que o custo de produção e de aplicação de um material seja elevado, como por exemplo, os metais nobres (ouro, platina, titânio, paládio, etc.), devido sua grande estabilidade química, seriam os candidatos a serem os elementos principais de estruturas como edifícios e veículos automotores, mas os custos seriam demasiadamente elevados, assim o uso de um compósito se torna interessante, pois permite a possibilidade de uso de materiais mais viáveis economicamente e que atendam aos mesmos requisitos [1] [3] [4].

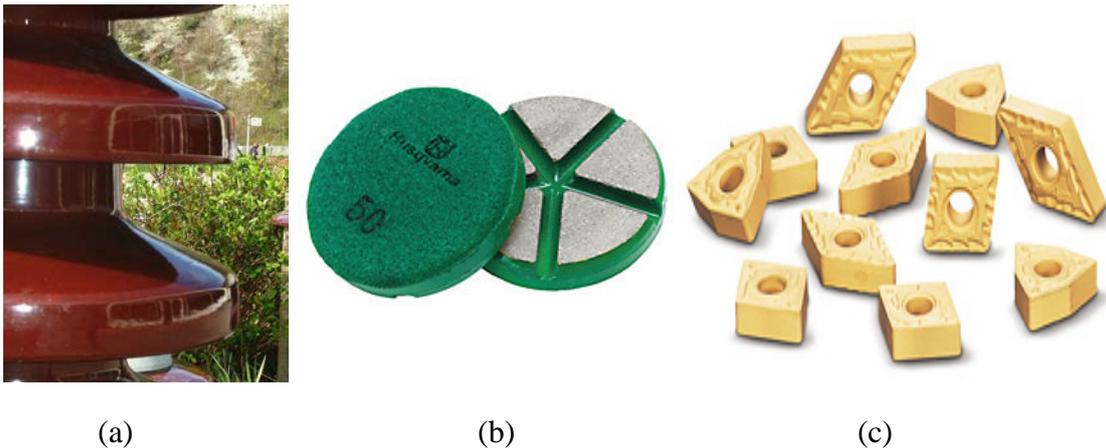
1.3 MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos como visto anteriormente tem como características principais uma boa resistência mecânica e térmica, tem boa estabilidade química e por terem estas características são grandes atrativos para uma vasta gama de indústrias que

podem aplica-las na confecção de novos produtos e / ou inseridos nos processos industriais.

Materiais cerâmicos são compostos formados basicamente, em sua maioria, 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 como visto na Figura 1. Depois da revolução industrial houve uma crescente necessidade de aumentar à produtividade em vários setores industrial, e com o aparecimento de novas indústrias como a indústria eletrônica (computadores, televisões, rádio, etc.), indústria química (petroquímica, siderúrgicas, etc.), aeroespacial e recentemente a indústria de telecomunicações (Figura 2), houve um crescimento considerável nas pesquisas com materiais cerâmicos.

Figura 1 - Cerâmicas de aplicações tradicionais: (a) Isolamento, (b) polimento e (c) corte.



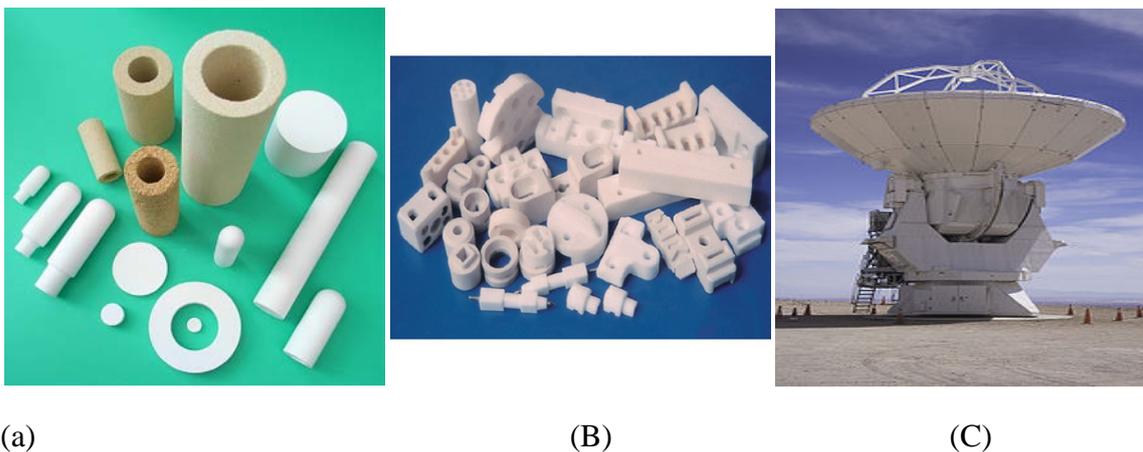
Fonte: internet.

Com o aumento da procura de materiais cerâmicos para os diversos setores industriais, houve também um maior interesse de se entender toda a complexidade envolvida por trás dos materiais cerâmicos. Esta complexidade está implícita na compreensão da constituição da cerâmica, de quais os constituintes (elementos químicos) faz parte da cerâmica em questão, bem como suas composições e como estes estão distribuídos em toda a cerâmica.

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, a compreensão da estrutura de

uma cerâmica leva a explicar o porquê alguns titanatos apresentam elevada constante dielétrica [5] [2] ou por que determinados óxidos de rutênio apresentam atividade catalítica para a produção de hidrogênio [6].

Figura 2 - Cerâmicas de Aplicações avançadas: (a) refratários, (b) componentes eletrônicos e (c) aplicações em radares e antenas.



Fonte: internet.

Para se compreender determinadas características de muitos materiais cerâmicos, deve-se primeiro tentar compreender como os átomos estão dispostos na rede cristalina do material em estudo. A compreensão de como está os átomos nesta disposição ou arranjo cristalográfico já permite tirar conclusões a respeito de uma série de materiais que possuem arranjos cristalográficos semelhantes. Para uma série de materiais com arranjos cristalográficos semelhantes ou mesmo que apresentam uma mesma simetria (grupo espacial), normalmente define-os em grupos para poder facilitar a compreensão e o estudo destes materiais. Alguns grupos ou famílias são citados logo a seguir:

- a) Perovskitas;
- b) Espinel;
- c) Ferritas;
- d) Aurivillius.

Estas famílias ou grupo ainda podem ter subdivisões como no caso das ferritas que podem ser ferritas do tipo granada, hexagonal, espinel, etc.. A importância de se classificar materiais em grupos que contenham compostos com a mesma simetria ou o

mesmo arranjo espacial permite ao pesquisador antever as possíveis propriedades de um composto.

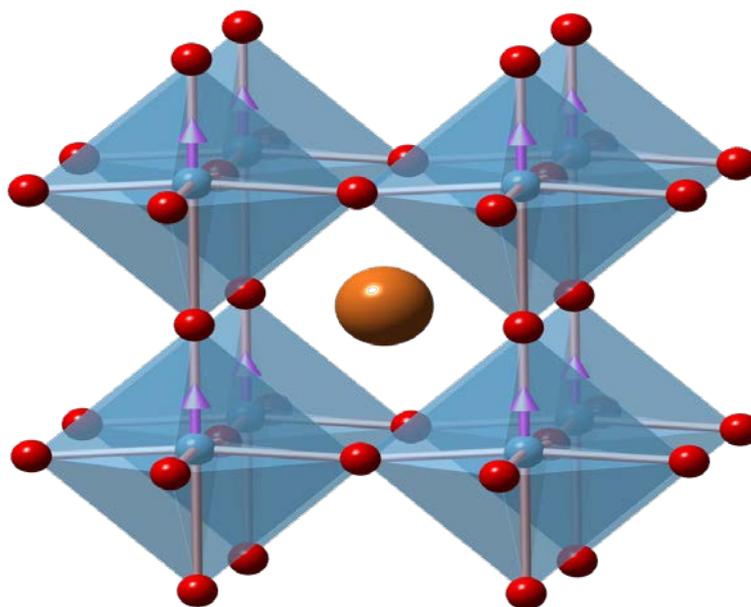
1.3.1 PEROVSKITAS

Óxidos que possuem fórmula estrutural ABO_3 são geralmente chamados de perovskitas ou que pertence a família das perovskitas. Este tipo de estruturas foi descoberta por Count Lev Aleksevich von Perovski. A estrutura de uma perovskita é composta por, geralmente, dois íons metálicos e três íons de oxigênio (O^{2-}), tendo cada íon metálico uma geometria definida, como para o sítio “A” uma geometria dodecaédrica, o sítio B tendo uma geometria octaédrica e os íons oxigênios apresentando geometria octaédrica [2] [5], como mostrado na Figura 3.

Em geral, para se satisfazer a condição de neutralidade elétrica do óxido, é comum o sítio A ser ocupado por um íon divalente (A^{2+}), os mais comuns são íons pertencente à família dos alcalinos terrosos [5] e os sítios B serem ocupados por íons tetravalentes (B^{4+}), normalmente íons Ti^{4+} , isto não quer dizer que perovskitas sempre serão óxidos compostos de íons metálicos divalentes e tetravalentes, geralmente esta é uma condição comum de um óxido do tipo perovskita, entretanto, pode-se encontrar perovskitas com íons metálicos monovalentes, trivalentes e pentavalentes, destes que a soma de suas cargas neutralize todos os íons O^{2-} e que seus raios iônicos sejam adequados para se manter a estrutura de uma perovskita [2] [5].

Observe que para uma estrutura do tipo perovskita além de obedecer a uma estrutura geral do tipo ABO_3 , existe também a necessidade de ter raios adequados para que a estrutura cristalina se mantenha. Para muitas estruturas cristalinas existem regras básicas onde a relação do raio aniônico com raio catiônico prediz o tipo de estrutura para uma determinada combinação de íons [7]. Na literatura pode-se encontrar uma regra básica para que a estrutura de óxido possa ser considerada uma perovskita, em outras palavras, existe limites de íons que possam ocupar os sítios A e B, onde os tamanhos destes íons irão fazer com que um óxido possa ser considerado ou não um óxido com estrutura de perovskita.

Figura 3 - Estrutura do tipo perovskita.



Fonte: internet.

Além da estrutura ABO_3 , um óxido para ser classificado como uma perovskita, este deve satisfazer a relação de raios iônico prevista na Equação (1) [5]:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} * (R_B + R_O)} \quad (1)$$

Onde:

t = fator de tolerância;

R_A = raio do íon do sítio A;

R_B = raio do íon do sítio B;

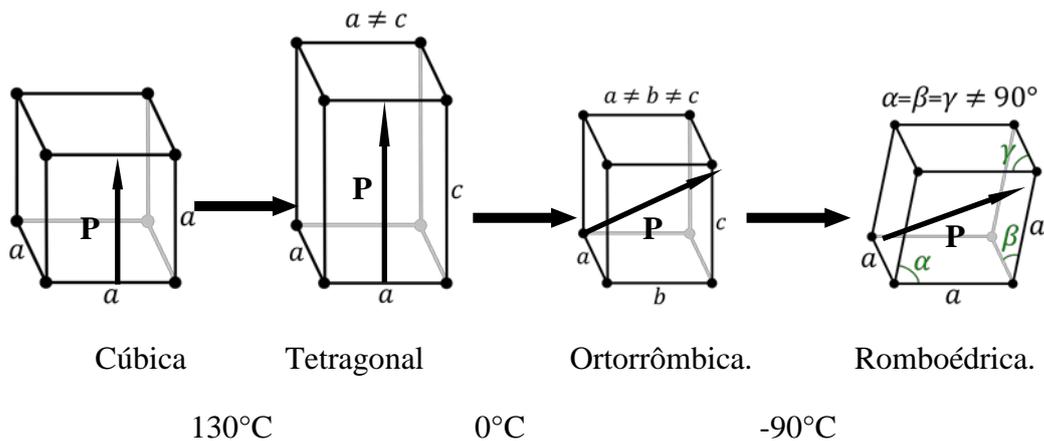
R_O = raio do ânion O^{2-} .

O fator de tolerância calculado por Goldsmid [5] h prever que para um determinado óxido ABO_3 ser considerado uma perovskita o t deve possui valores próximos de um. Pode-se observar que pequenas flutuações do valor t não significa que uma determinada estrutura não seja classificada como uma perovskita, uma vez que uma estrutura cristalina pode acomodar pequenas distorções fazendo com que a estrutura perca a simetria e possa ter outras simetrias. Uma estrutura com $t=1$, por exemplo, possui uma simetria do tipo cúbica e quando o $t < 1$ a estrutura passar a ter uma simetria próxima de uma simetria ortorrômbica.

Como mencionado anteriormente a estrutura de uma perovskita pode possuir íons de uma variedade de cargas (mono, di, tri, tetra ou pentavalentes) [5], devido a esta característica e por também haver “n” tipos de íons do tipo A^{2+} , do tipo B^{4+} ou combinações com íons mono, divalente, trivalente, tetravalentes e pentavalentes, desta forma pode-se obter compostos com dois tipos de íons situados no sítio B, pode-se modificar a equação 1 para que possamos também prevê a possibilidade e tipo de simetria que um óxido do tipo $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$, como é visto na Equação (2):

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} * \left(\left(\frac{R_{B'} + R_{B''}}{2} \right) + R_O \right)} \quad (2)$$

Figura 4 - Transições de fase para o BaTiO₃.



Fonte: Próprio Autor.

Eletrocerâmicas constituídas de óxidos do tipo perovskita apresentam algumas propriedades dielétricas interessantes como altas constantes dielétricas ($\epsilon_r > 100$) em uma grande faixa de frequência compreendendo desde a faixa de radiofrequência até a faixa de micro-ondas e ondas milimétricas, representantes destes óxidos pode-se citar os titanatos de cálcio (CTO), titanatos de bário (BTO).

Como mencionado, pequenas variações do fator de tolerância, pode resultar em distorções na rede cristalina modificando a simetria da estrutura do óxido, este mesmo comportamento pode ser observado quando uma estrutura é submetida a uma variação de temperatura, ou seja, uma estrutura do tipo perovskita pode apresentar distorções na sua estrutura devido a dilatação térmica da rede cristalina que ocorre naturalmente em todos os materiais.

Um exemplo clássico deste tipo de comportamento é o BTO onde ele possui um $t=1,01$ e com a variação de temperatura a sua rede cristalina pode sofrer distorções através da dilatação ou contração do cristal, assim de acordo com a literatura o BTO pode transitar entre várias simetrias como é visto na Figura 4 conforme a temperatura que ele esteja submetido.

Apesar de uma perovskita ter uma simetria cúbica, em temperaturas ambientes pode-se observar distorções causando a perda de simetria, esta perda de simetria é um dos fatores para que o BTO apresente propriedades ferroelétricas, devido a uma distribuição assimétrica das cargas facilitando a formação de dipolos. Pode-se ver na Figura 4, que o BTO assume uma simetria cúbica acima dos 130°C , perdendo suas características ferroelétricas [2].

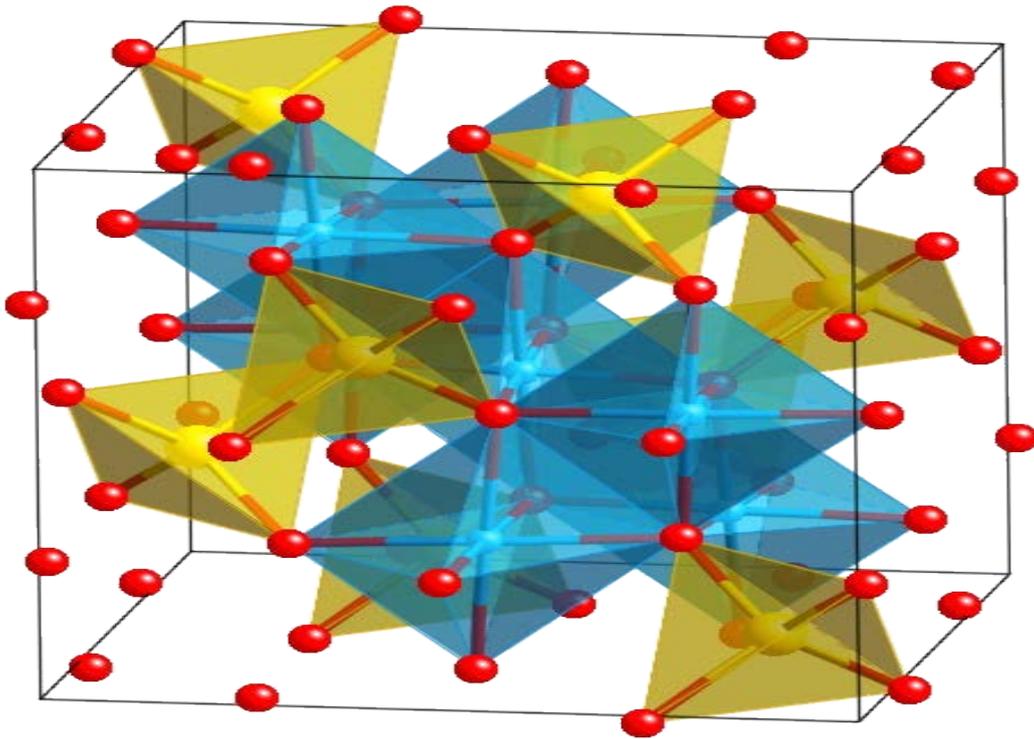
1.3.2 ESPINEL

Estrutura do tipo espinel são óxidos que possuem fórmula estrutural do tipo AB_2O_4 , com os sítios A e B sendo ocupados por íons metálicos. A geometria dos sítios A e B são tetraédricas e octaédrica respectivamente, como pode ser visto na Figura 5. Assim como a estrutura do tipo perovskita, os sítios presente numa perovskita os íons podem ter uma grande variedade de carga, desde que a neutralidade elétrica seja obedecida e que os tamanhos iônicos sejam compatíveis [1] [2] [5].

Como no caso de uma perovskita a estrutura cristalina de um cristal do tipo espinel tem que apresentar íons com cargas elétricas compatíveis para se obedecer a neutralidade elétrica do cristal e que este apresente uma relação de raios em que a estrutura permita e que os íons apresente a simetria adequada para o sítio que ele ocupará na rede cristalina.

Normalmente os íons metálicos divalente e trivalentes são os mais comuns para ocupar os sítios A e B, respectivamente, de uma estrutura do tipo espinel. Exemplos de óxidos que apresentam este tipo de estrutura são: MgAl_2O_3 , ZnFe_2O_3 , TiFe_2O_4 , Fe_3O_4 , etc..

Figura 5 - Estrutura do tipo espinel.



Fonte: Internet.

1.3.3 FERRITAS

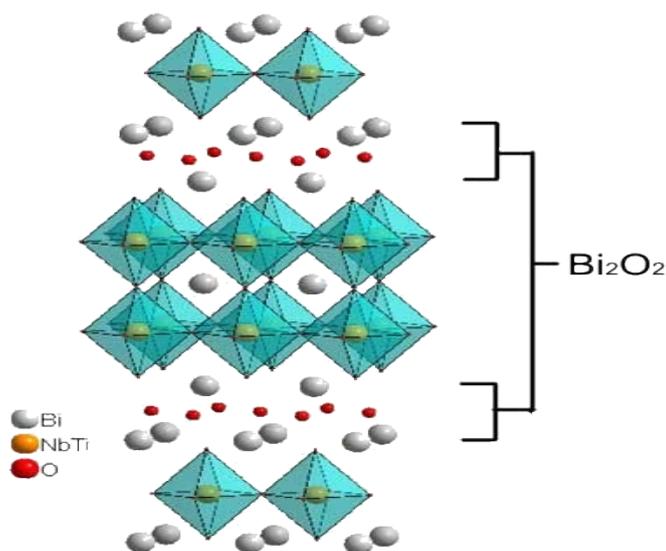
Compostos cerâmicos que contenham íons de ferro em suas estruturas são normalmente denominados ferritas, as características predominantes deste tipo óxido são por possuírem uma magnetização própria e dipolos magnéticos presentes na sua estrutura. Assim como todas as estruturas já citadas, as características de uma ferrita são controladas através dos íons que a constituem e o tipo de estrutura que a define.

Diferentemente dos óxidos do tipo perovskita e do tipo espinel, já discutidos anteriormente, o termo ferrita é bastante amplo e não está associado ao tipo de estrutura do óxido, mas sim ao elemento ferro que está presente na estrutura cristalina da cerâmica, sendo assim pode-se ter ferritas que possuem diversos arranjos cristalinos, dentre as quais se destacam as ferritas do tipo espinel ($\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4), do tipo perovskita (FeAlO_3), do tipo granada ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) e do tipo Hexagonal ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) [8].

1.3.4 AURIVILLIUS

Uma estrutura do tipo Aurivillius se caracteriza por apresentar uma estrutura em camadas como pode ser visto na Figura 6. 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 combinação destes [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15].

Figura 6 - Estrutura Aurivillius.

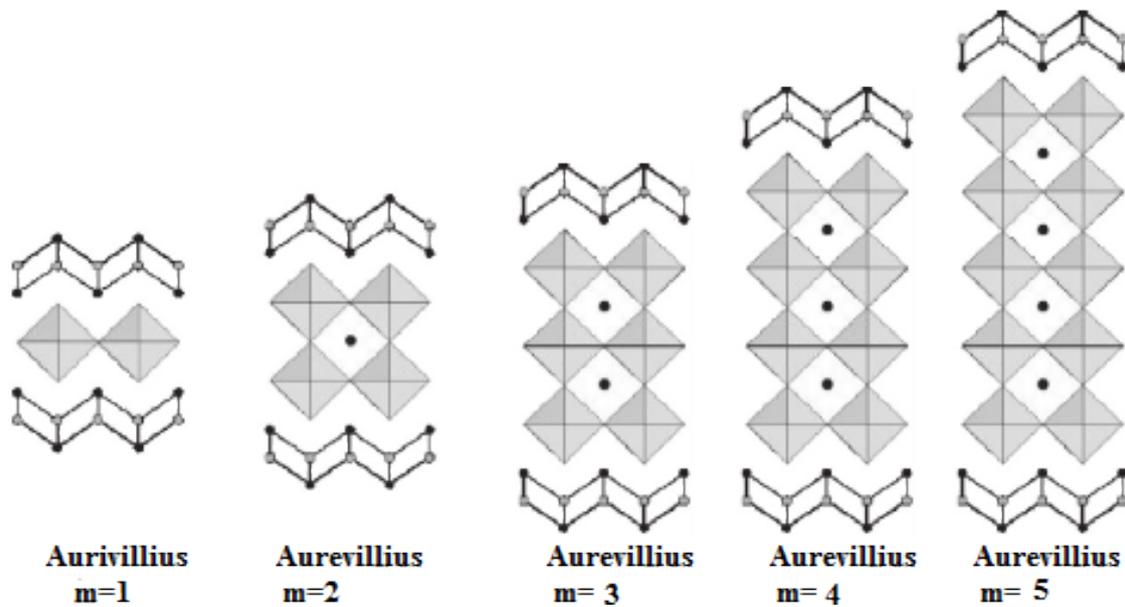


Fonte: Internet.

Este tipo de estrutura possui um arranjo cristalino do tipo ortorrômbico, 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 de Aurivillius foi descoberta por Aurivillius B. em meados de 1949, onde em suas pesquisas sobre estruturas lamelares descobriu uma nova família de ferroelétricos que possuem uma alta temperatura de Curie, em outras palavras, são estruturas que apresentam alta temperatura de transição da fase ferromagnética/ferroelétrica para a fase paramagnética/paraelétrica perdendo assim suas capacidades de magnetizar/polarizar que possuíam.

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 7 que existe uma subclassificação dentro da família dos Aurevillius onde de acordo com o valor de m pode-se ter até cinco tipos de cerâmicas pertencentes a esta família.

Figura 7 - Estruturas do tipo Aurevillius com número “m” de camadas do tipo perovskita.



Fonte: [16]

Tabela 2 - temperatura de Curie para óxidos do tipo Aurevillius e do tipo Perovskita.

Óxido	Estrutura	Temperatura de Curie
BaTiO ₃	Perovskita	130°C
PbBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	Aurevillius	550°C
SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	Aurevillius	440°C
SrTiO ₃	Perovskita	-236°C

Fonte: [2] [17]

Estes óxidos lamelares que pertencem à família dos Aurevillius têm como características serem ferroelétricos e apresentarem altas temperaturas de Curie como são visto na Tabela 2. Por estas características de ferroeletricidade e de apresentar altas temperaturas de Curie, as cerâmicas provenientes da família Aurevillius tem despertado grande interesse em várias áreas tecnológicas, como por exemplo, as indústrias de aeroespacial e a de telecomunicação.

1.4 PROCESSOS DE SÍNTESES

O processo de síntese de novos materiais tem um grande impacto nas suas características finais, parâmetros como temperatura de Curie, temperatura de Néel, características magnéticas e elétricas podem ser modificadas através do processo de síntese escolhido.

Existem vários processos de síntese de materiais, cada um deles possui suas características intrínsecas e de acordo com as necessidades requeridas para um determinado material existe um ou mais rotas sintéticas para a obtenção do material requerido. Devido a grande variedade de processos de síntese para um mesmo material, a escolha do processo a ser empregado para se obter o material desejado deve atender ao menos dois critérios, o primeiro critério a ser atendido está na possibilidade do processo escolhido fornecer o material com as propriedades desejadas (pureza, tamanho de partícula, permissividade elétrica, permeabilidade magnética, etc.), o outro critério a ser atendido é a viabilidade deste processo em ser realizado em laboratório/indústria, ou seja, se o laboratório ou indústria possuem estrutura para fazê-lo.

Pode-se destacar dois grandes grupos de processos para obtenção/fabricação de materiais:

- a) Sínteses em solução;
- b) Sínteses em estado sólido.

As sínteses em solução, como próprio nome já define, são os processos realizados em solução, geralmente em solução aquosa. Estes tipos de síntese se caracterizam por requerer baixas energias para formar o material desejado, além de proporcionar uniformidade do produto final (tamanho de partículas), entretanto as síntese em solução requerem um controle mais rigoroso de parâmetros como pureza elevada dos reagentes, pH, temperatura (pequenas variações não são permitidas) e processos de filtração para remover os produtos formados, etc.

Figura 8 - esquema básico para sínteses através do método de sol-gel.

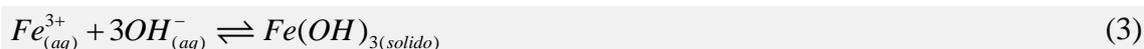


Fonte: Internet.

Para a obtenção de cerâmicas, as sínteses em solução mais utilizadas destacam-se os métodos do sol-gel, co-precipitação e hidrotérmica. O método sol-gel pode ser classificado de acordo com os reagentes empregados como o método sol-gel, como por exemplo, o uso de alcóxidos, de citratos, gelatina e água de coco [9] [10] [18].

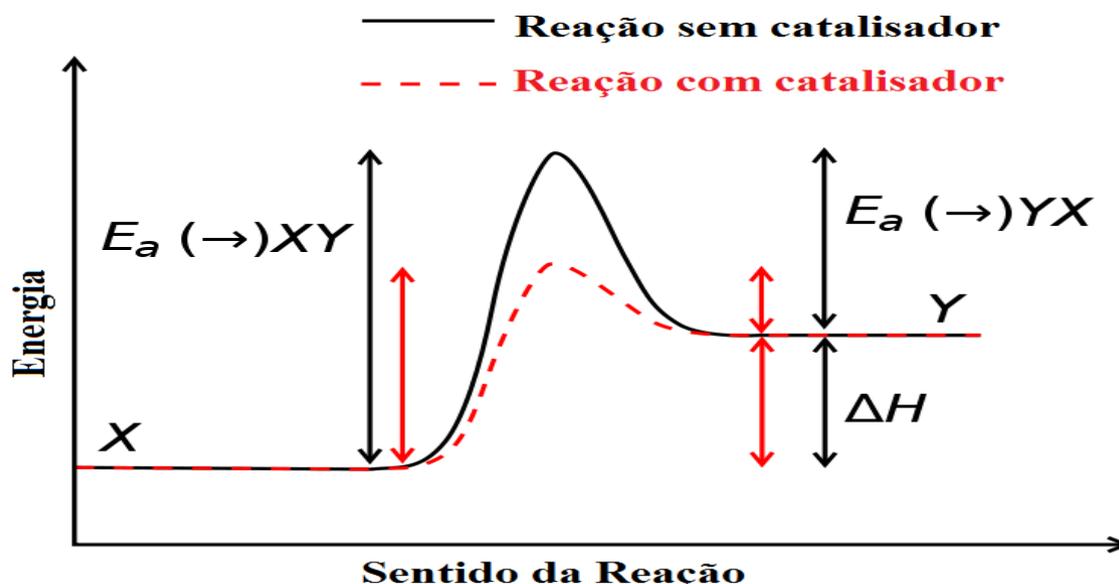
O método sol-gel se caracteriza por formar uma rede polimérica de íons metálicos em conjuntos com uma estrutura orgânica proveniente de dos alcóxidos, citrato ou gelatina [19]. O processo de síntese através do método de sol-gel consiste na polimerização de sais inorgânicos (Figura 8). Um fator importante nesta síntese é que o produto final da síntese é obtido em baixa temperatura e na forma nanométrica.

A co-precipitação se caracteriza pela obtenção de hidróxidos metálicos nanoparticulado e as temperaturas de conversão dos hidróxidos para óxido geralmente são baixas (400 a 600°C) [20] [21]. Pode-se ilustrar esta síntese com a reação de formação de hematita (Fe_2O_3) através de uma solução alcalina de sais de ferro (III) como pode ser visto na reação abaixo:



As sínteses em estado sólido, diferentemente das sínteses em solução requerem grandes quantidades de energia, as quais são geralmente fornecidas pelas altas temperaturas em que os reagentes são submetidos. Estas grandes quantidades de energias requeridas na síntese no estado sólido são para romper as ligações químicas presentes nos reagentes, possibilitando assim a formação de novos materiais e/ou fornecer a energia suficiente para promover a reação entre os reagentes. Apesar da síntese no estado sólido requerer energia superior as das sínteses em solução, muitos dos processos de obtenção de cerâmica recorrem as reações no estado sólido, devido seus processos não requerem muitos parâmetros de controle como, por exemplo, o controle de pH da solução e por serem relativamente simples. Os métodos mais utilizados são a calcinação e a mecano-síntese.

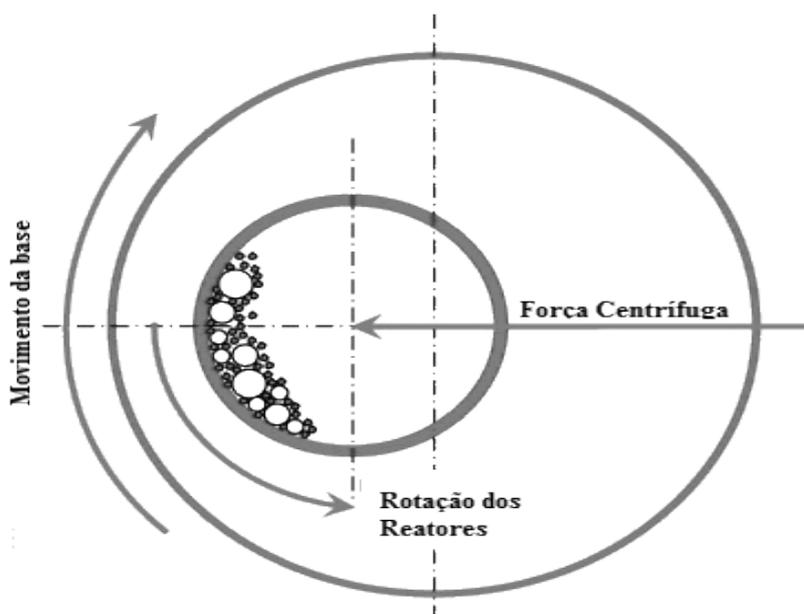
Figura 9 - Esquema padrão para uma reação química.



Fonte: Próprio autor.

A calcinação tradicional utiliza-se de fornos do tipo “muflas” capazes de atingir elevadas temperaturas que serão empregadas para formação de novos compostos. Atualmente os processos de síntese que utilizam a calcinação pode ainda ter o auxílio de uma prévia moagem dos reagentes para que se possam alcançar temperaturas menores daquelas obtidas através da calcinação tradicional. Uma explicação para diminuição da temperatura de calcinação pode ser vista na Figura 9 que mostra um gráfico tradicional de um mecanismo de reação química [1] [2] [4].

Figura 10 - movimentos em uma moagem num moinho planetário.



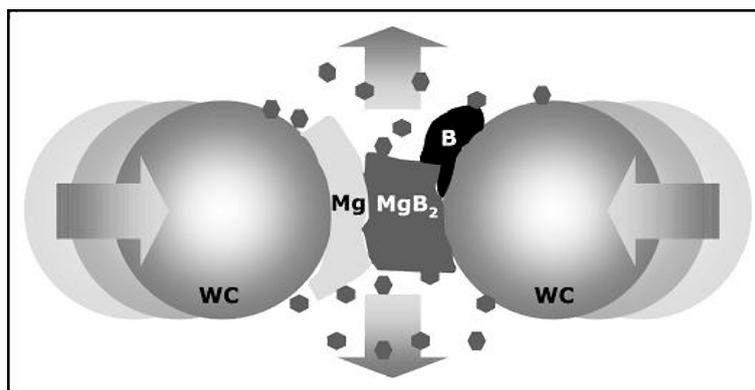
Fonte:Internet.

Para se promover uma transformação de reagentes em produtos é necessário transpor uma barreira energética, energia de ativação (E_a), onde esta barreira energética pode ser minimizada através de catalizadores, pH, temperatura, aumento da área ativa, dentre outros. Na calcinação a diminuição do tamanho de grão dos reagentes atua como um catalisador reacional, fazendo com que esta barreira energética seja menor, aumentando a área ativa dos reagentes favorecendo a diminuição das temperaturas de calcinação.

No método da mecano-síntese os reagentes são moídos em um moinho de bolas. O processo de síntese consiste em aproveitar as energias cinéticas das esferas que são transferidas para as paredes do reator e dos choques entre as esferas para promover uma reação química entre os reagentes. Pode-se através da Figura 10 observar que num moinho planetário temos dois movimentos atuando no reator, um movimento translacional que é proporcionado pela base maior do moinho e um movimento de rotação do reator, estes movimentos existentes num moinho planetário faz com que as esferas contidas no reator se choquem entre si e contra as paredes do reator transferindo a energia destes choques para os reagentes (Figura 10 e Figura 11), como os choques não são elásticos, parte da energia proveniente destas colisões são transferidas para os reagentes presentes dentro do reator e esta energia transferida é usada para transpor a barreira energética prevista numa reação química (Figura 9).

Tal qual toda síntese existe parâmetros de controle (como temperatura e tempo de exposição térmica para calcinação) a mecano-síntese possui parâmetros para torna-la mais eficiente, para uma modelagem do sistema moinho-esferas-reator se faz necessário para otimizar a síntese. Esta modelagem consiste em descobrir o melhor volume do reator, velocidade de rotação, tempo de moagem e relação de massa de reagente com massa de esferas, todos estes fatores tem uma grande influência na quantidade de energia transferida para o meio reacional.

Figura 11 - choque entre as esferas dentro de um reator.



Fonte: Internet.

Outro fator importante no que se diz respeito de mecano-síntese, como demonstrado no paragrafo anterior, é o modelo do moinho que esteja utilizando, como por exemplo, a Fritsch possui vários modelos de moinhos planetários que diferenciam entre si é a carga total que estes podem operar, como visto no manual do equipamento e no trabalho de Vasconcelos [22] o tamanho da base do moinho pode proporcionar uma energia diferente que é transferida aos reatores e conseqüentemente para os reagentes, o que acarreta que a modelagem de um moinho Pulverisette 5 é diferente de um modelo Pulverisette 3, fazendo necessário uma modelagem específica para cada tipo de moinho utilizado, isto para que se mantenha a mesma energia transferida e assim mantendo a mesma característica do produto final.

As sínteses de materiais por mecano-síntese se mostram bastante eficazes mostrando-se um método alternativo em reações do estado sólido, mas que requerem baixas quantidades de energia para promover uma síntese [22] [23] [24]. Entretanto devido a modelagem do sistema ainda não ser bastante precisa é possível que algumas reações não se tornem viáveis devido ao fato de que para promover uma determinada

reação, tempos elevados de moagem podem ser requeridos, o que pode tornar esta rota sintética inviável em escala industrial.

1.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

1.5.1 PERMISSIVIDADE DIELETRICA

O comportamento que um material apresenta quando submetido a um campo elétrico, permite sua classificação como isolante ou condutor, também permite ter informações a respeito dos portadores de cargas (íons, elétrons e dipolos elétricos) dentro da rede cristalina (cerâmicas e metais) ou dentro de uma estrutura polimérica. O estudo deste comportamento de um material sobre a ação de um campo elétrico (seja alternado ou contínuo) vem crescendo devido aos últimos avanços tecnológicos (antenas, radares, celulares, etc.) em grandes áreas de tecnologia como, por exemplo, os setores de energia, telecomunicações e segurança, que demonstram grande interesse nos estudos em propriedades elétricas de materiais (quer sejam cerâmicos, poliméricos, vítreos ou metálicos) e isto pode ser exemplificado de várias formas, como nos estudos de cerâmicas supercondutoras onde a descoberta de uma cerâmica de resistência nula ou próxima de zero irá ter um grande impacto em vários setores da atual sociedade, como o setor energético (melhores redes de distribuição de energia, como melhores armazenadores de energia) até o setor de transporte (transportes elétricos mais eficientes) [25] [26] [27] [28].

A resposta de um material que está sob a ação de um campo elétrico contínuo ou alternado vai depender das características do material como a composição do material, do tipo de ligação existente entre os átomos constituintes, como também o tipo de estrutura e das imperfeições (vacâncias, dopantes e contaminantes) do material. Baseado no tipo de resposta o material pode ser classificado como visto na Tabela 3, onde se pode observar as principais características de materiais condutores, isolantes e semicondutores.

Tabela 3 - propriedades elétricas.

Propriedade	Características.
Condutor	Apresentam alta condutividade e baixa resistividade, os elementos capazes de conduzir cargas são elétrons e íons. Ex.: Metais e soluções iônicas.
Isolantes	Apresentam alta resistividade e baixa condutividade. Ex.: Cerâmicas, solução de glicose.
Semicondutor	São materiais que apresentam características intermediárias aos condutores e aos isolantes. Ex.: Carbetos, nitretos, etc.

Fonte: [1]

Nos materiais denominados condutores estão os metais, cujas principais características são apresentar elevada condutividade elétrica e conseqüentemente uma baixa resistividade elétrica (Equação (6)), isto devido aos elétrons livres em sua estrutura. Estes elétrons são os responsáveis pelo alto poder de condução dos metais. Os materiais isolantes não apresentam elétrons livres para promover uma condução elétrica, em outras palavras sua resistividade e condutividade elétrica são altas e baixas, respectivamente.

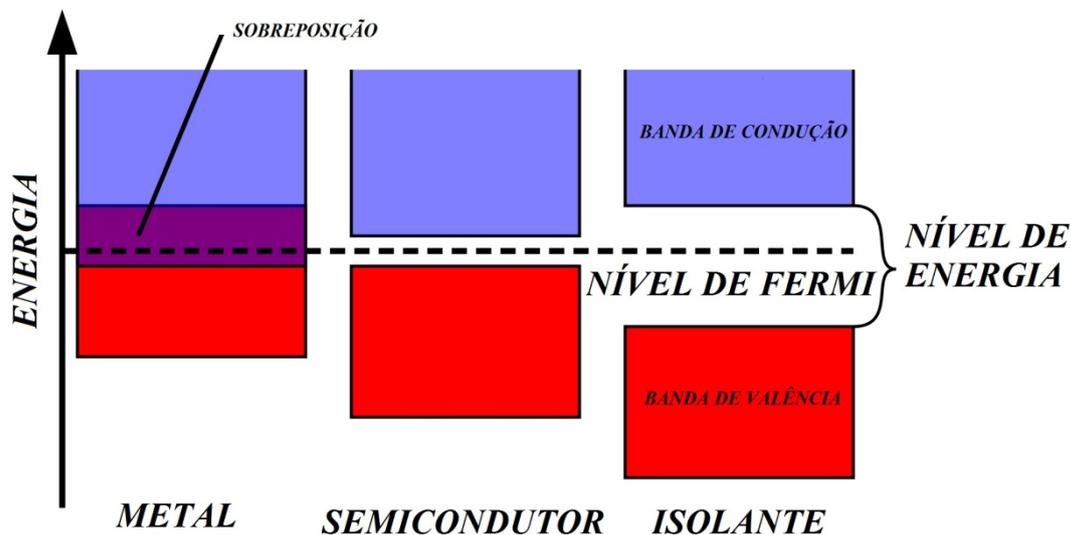
$$R = \rho * \frac{l}{A} \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \therefore \rho = \frac{1}{\sigma} \quad (6)$$

Os condutores e os isolantes são considerados os extremos para as propriedades elétricas de matérias, mas entre estes extremos há uma classe de materiais que pode apresentar propriedades dos metais e dos isolantes dependendo da temperatura em que a propriedade é analisada, a esta classe intermediária é denominada de semicondutores. Para explicar tal característica apresentada pelos semicondutores recorre-se às teorias de condução.

As bandas de condução de um metal como é visto na Figura 12, apresentam sobrepostas entre si o que explicaria a grande condutividade dos metais, por outro lado para os isolantes estas bandas de condução apresentam separatas por um nível de energia que impossibilita a condução dos portadores de carga. Na Figura 12 pode ver as bandas de condução para o semiconductor e nota-se que apesar de esta bandas estarem separada por uma quantidade de energia, esta é muito menor em comparação aos isolantes e esta pequena separação energética das bandas de condução presente nos semicondutores pode ser superada pela agitação térmica dos átomos do semiconductor promovendo assim a condução.

Figura 12 - Diagrama de energia para os tipo de materiais de acordo com sua característica elétrica.

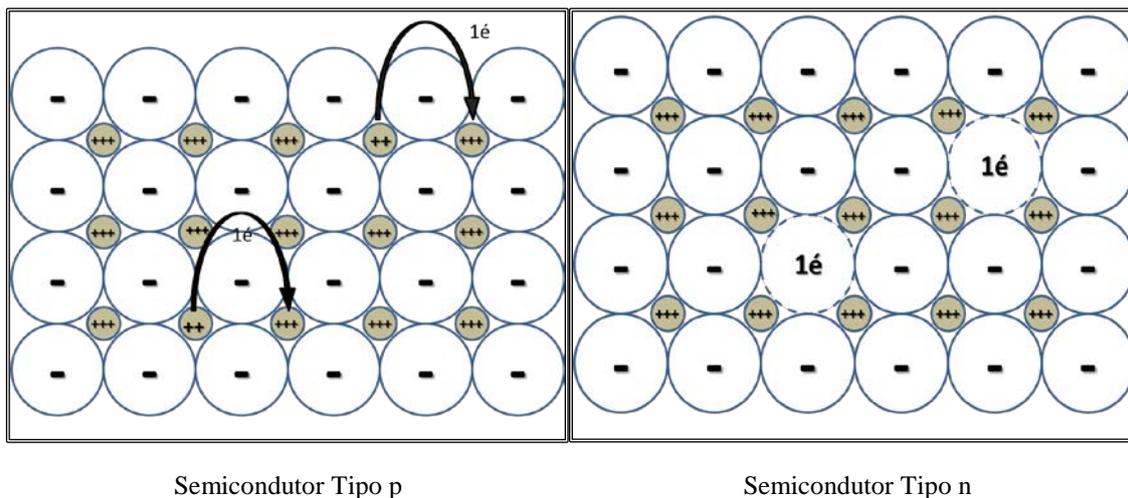


Fonte: Internet.

Tal característica do semiconductor por explicado macroscopicamente através da Figura 13, onde se mostra os tipos de semicondutores e mostra resumidamente os processos envolvidos na condução. Para os do tipo “n”, ou condução normal, um defeito na rede cristalina resulta na existência de elétrons livres que permitem a condução, no do tipo “p” um defeito na rede cristalina que pode ser resultado de dopagens, de contaminações ou do processo de síntese, faz com que um elétron possa circular entre dois ou mais íons num processo de oxidação e redução contínuo, mas para que isso ocorra os elementos envolvidos devam ter potenciais de redução/oxidação próximos. Vale ressaltar que o nível de imperfeições presentes na estrutura são muitos baixos e o que proporciona um nível de condução menor do que os condutores mas maior do que os isolante.

Cerâmicas, por não serem uma liga metálica, são caracterizadas propriamente como um isolante (lembrando que existem as cerâmicas supercondutoras que apresentam características condutoras a baixas temperaturas), o estudo de suas características dielétricas tem grande importância devido a grande aplicabilidade dos materiais cerâmicos como dispositivos eletrônicos, como capacitores, defasadores, filtros e antenas.

Figura 13 - Esquema de condução em semicondutores do tipo p e n.



Fonte: Próprio autor.

As características dielétricas de uma cerâmica surgem quando os dipolos elétricos presente na cerâmica se alinham de acordo com o campo elétrico aplicado. Os alinhamentos dos dipolos de um material dielétrico podem ser visualizados na Figura 14, onde em mostra as situações (a) e (d) onde o material não está submetido a um campo elétrico, assim as carga estão distribuídas de forma uniforme, nas situações (b) e (c) quando um campo elétrico é aplicado observamos a formação de dipolos ou uma separação de cargas, estando estas cargas orientadas de acordo com a direção do campo.

A capacidade de armazenamento de um capacitor está associada com a quantidade e as características dos dipolos presentes numa cerâmica utilizada. Existe um parâmetro elétrico que mensura as quantidades e as características dielétricas de uma cerâmica, este parâmetro é a permissividade dielétrica que pode ser obtida através da equação (7), pode-se notar que quanto maior o valor de ϵ_r maior será a capacidade que a cerâmica possui para armazenar energia, sendo um parâmetro muito útil para se comparar cerâmicas dielétricas.

$$\varepsilon_r = \frac{C d}{\varepsilon_0 A} \quad (7)$$

ε_r = Permissividade dielétrica;

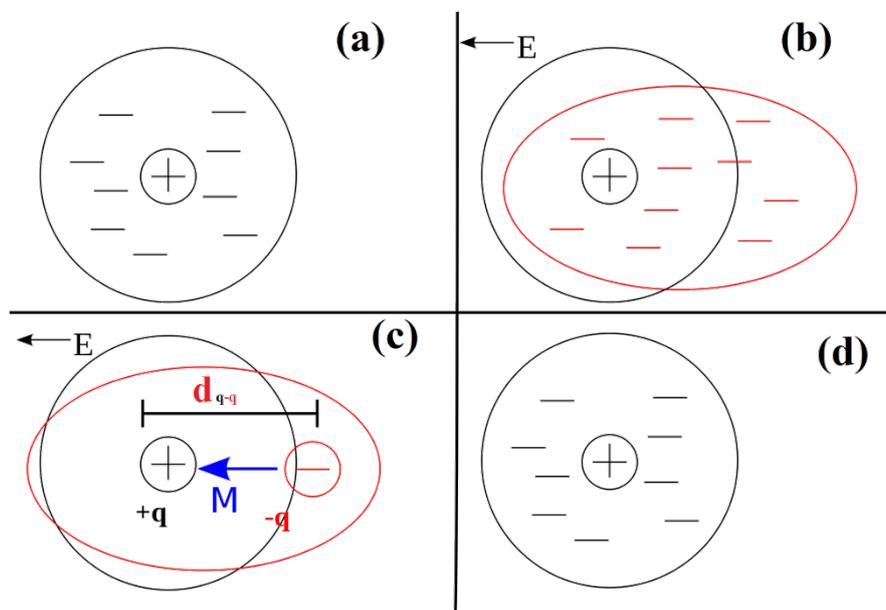
C = Capacitância (Farad);

ε_0 = permissividade no vácuo (Farad*m⁻¹);

d = espessura da cerâmica (m);

A = área da cerâmica (m²).

Figura 14 - formação de dipolos através da ação de campo elétrico.



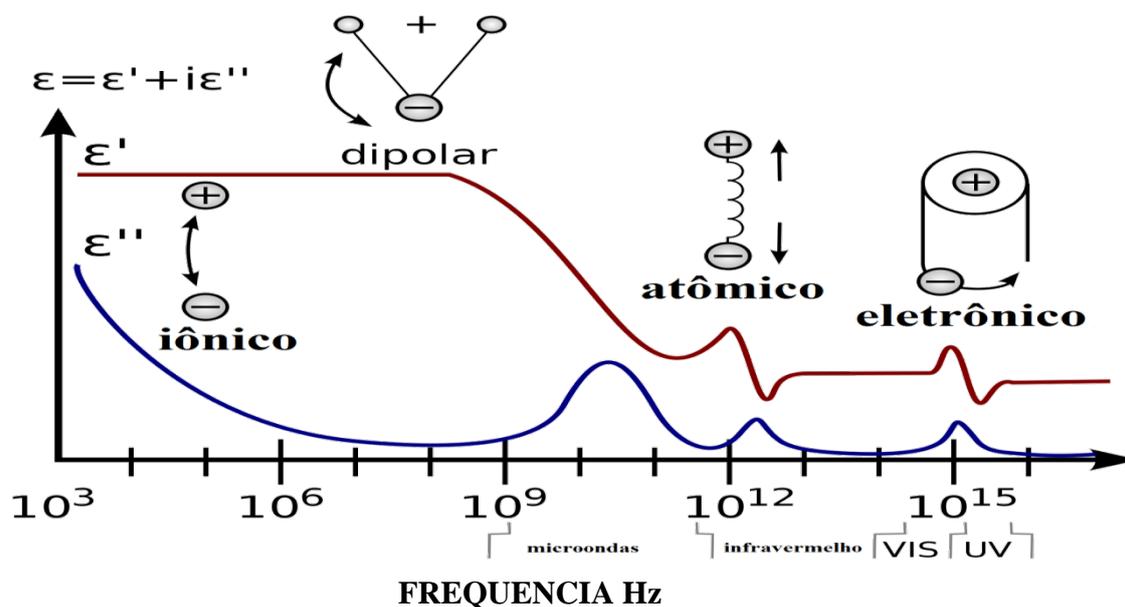
Fonte: Internet.

Uma característica importante para a permissividade dielétrica surge quando uma cerâmica dielétrica é submetida a um campo elétrico alternado, ela apresenta comportamentos diferentes (diferentes ε_r) dependendo da frequência de oscilação do campo elétrico, como pode ser visto na Figura 15. Esta dependência da permissividade dielétrica com a frequência de oscilação de campos elétricos é explicada através de como o dipolo se alinha com o campo elétrico, na Figura 15 são mostrados os diversos tipos de dipolo e onde eles são vistos no espectro.

O alinhamento de um dipolo elétrico presente em material dielétrico irá depender da velocidade deste em acompanhar a velocidade que o campo elétrico oscila, que quando maior a frequência de oscilação menor será o tempo que o dipolo irá ter para que ele possa se alinhar de acordo com o campo. Ao analisar a Figura 15 nota-se

que a permissividade dielétrica vai caindo com o aumento da frequência de oscilação do campo, deve-se ter em mente que a baixas frequências existe um somatório de diversos tipos de dipolos e que quando alguns dipolos vão se desativando, em outras palavras alguns tipos de dipolos não conseguem se orientar ao campo elétrico devido ao tempo de oscilação ser muito curto para estes dipolos se orientarem, a este processo denomina-se relaxação dielétrica. Analisando a Figura 15 pode-se observar quais os principais dipolos presentes em um material dielétrico e quais as regiões de frequências em que eles estão ativos.

Figura 15 - Variação da permissividade dielétrica com a frequência de campo elétrico.



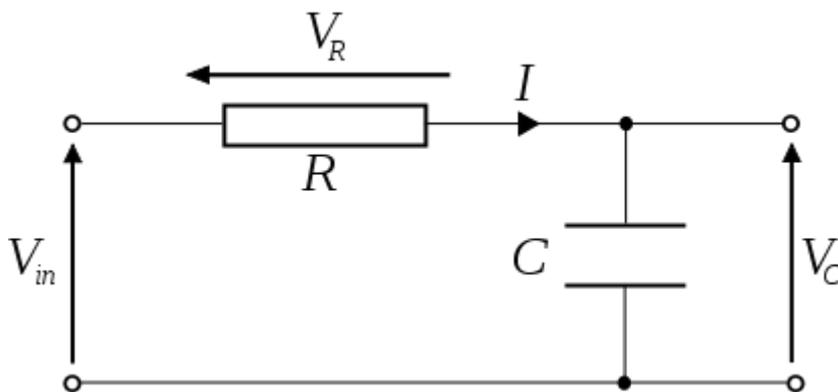
Fonte: Internet.

1.5.2 PERDA DIELÉTRICA

Como explicado no tópico anterior um material dielétrico tem como principal característica o armazenamento de energia e como em todo processo sempre haverá um fluxo de energia dentro de um sistema, ou seja, um material dielétrico armazena e distribui a energia armazenada, e todo processo não é 100% eficiente como é previsto pela segunda lei da termodinâmica, o parâmetro que quantifica o grau de eficiência deste processo é a perda dielétrica.

Existem outras formas de explicar a perda dielétrica como sendo a defasagem da corrente que passa pelo sistema, num processo mais ilustrativo pode-se mencionar um circuito RC em corrente alternada, como demonstrado na Figura 16, num circuito alimentado por uma fonte, o capacitor atuará como um elemento de armazenamento de carga, mas num circuito alimentado com uma fonte de corrente alternada o capacitor irá funcionar como uma resistência chamada reatância capacitiva (Equação (9)), já que numa corrente ou tensão alternada os polos do capacitor irão ficar se alternando de acordo com a frequência do campo elétrico aplicado e assim existirá “uma corrente elétrica” fluindo pelo capacitor decorrente das inversões do campo elétrico e nessa reatância pode-se fazer uma analogia a um resistor elétrico onde parte da energia contida na corrente elétrica que passa por ele será dissipada na forma de calor, assim pode-se entender o que seria uma perda dielétrica.

Figura 16 - Circuito RC.



Fonte: Internet.

$$Z = R - X_c \quad (8)$$

$$X_c = j \frac{1}{\omega C} \quad (9)$$

Onde:

Z= Impedância elétrica (Ohms);

R = resistência ou impedância real (Ohms);

X_c = Reatância Capacitiva ou impedância imaginaria (Ohms);

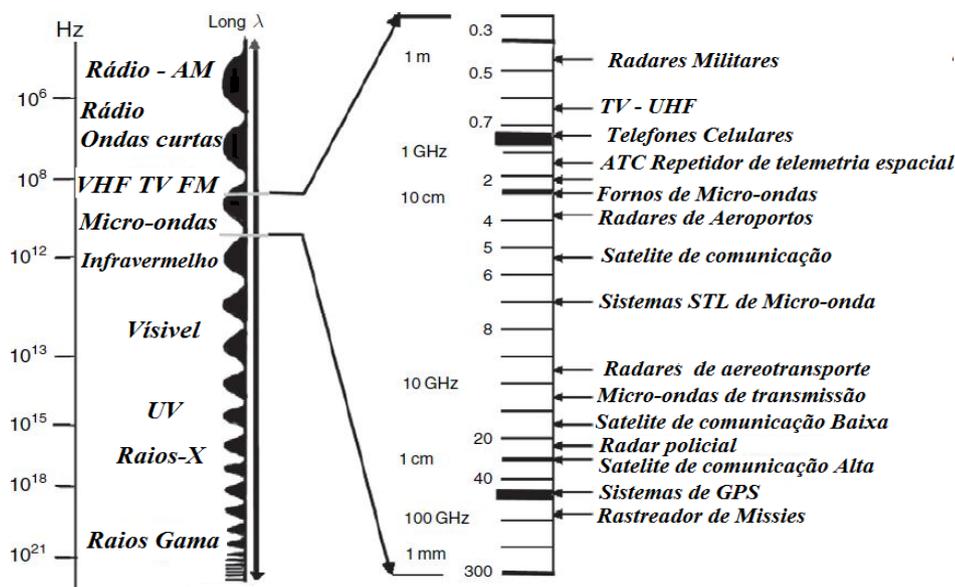
ω = frequência angular.

A perda dielétrica depende da polarização e da condutividade dos materiais dielétricos variando com a temperatura e frequência.

1.6 ANTENAS

A transmissão e recepção de dados entre uma fonte transmissora e uma fonte receptora podem ocorrer de diversas formas através de um sinal elétrico ou por uma onda eletromagnética, através de um meio sólido (fios, cabos, fibras óticas) ou através de um meio fluido como o ar ou no vácuo (antenas e satélites), respectivamente. Dispositivos capazes de gerar e receber ondas eletromagnéticas são denominados de antenas. A definição oficial para descrever o termo antena é dada pela IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers) que define antena como “*Parte de um sistema de transmissão ou recepção que é projetado para emitir ou receber ondas eletromagnéticas*”.

Figura 17 - espectro eletromagnético.



Fonte: Internet.

No espectro eletromagnético pode-se ter vasta gama de tipos de ondas eletromagnéticas que são bem definidas e são classificadas de acordo com seu comprimento de onda ou de acordo com a frequência da onda eletromagnética. Na Figura 17 pode-se observar o espectro eletromagnético e como ele está dividido de acordo com a frequência da onda eletromagnética. Pode-se observar que ondas eletromagnéticas de frequências que compreende destas micro-ondas até onda de rádio,

são comumente utilizadas para transmissão e recepção de informações, como a transmissão de um programa de TV, de um programa de rádio, uso em celulares, radares, comunicação com satélites, sistema de posicionamento global (SPG ou em inglês GPS).

A constituição de uma antena é comumente feita de materiais metálicos e isto gerava muitos problemas de engenharia sendo os principais o tamanho dos dispositivos e das altas perdas que os metais apresentavam em frequências na região de micro-ondas. Estudos de Richtinger [29] (em 1939) e de Okaya e Barash (em 1960) [29] demonstram que ressoadores dielétricos poderiam ser bons candidatos para aplicações em dispositivos eletrônicos como uma antena por apresentarem baixas perdas dielétricas na região de micro-ondas e que havia a possibilidade de miniaturizar dispositivos dependendo das características dielétricas do ressonador [5] [30] [31] [32] [33] [29] [34].

1.7 NIOBATO DE TITÂNIO E BISMUTO ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$)

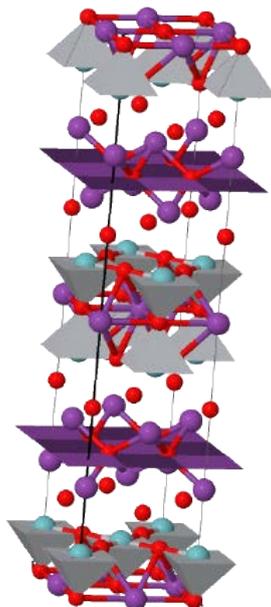
O niobato de titânio e bismuto (BTNO) é um óxido pertencente à família dos Aurevillius, cuja sua estrutura lamelar consiste de camada de óxidos do tipo perovskita, $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$, intercalada com camadas do tipo fluorita de óxido de bismuto, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, como é vista na Figura 18 [35].

Devido suas características ferroelétricas o BTNO se torna um forte candidato a aplicação em dispositivos eletrônicos, como uma alta temperatura de Curie ($T_c = 670^\circ\text{C}$), permissividade dielétrica (>60) alta e perdas dielétricas na ordem de 1×10^{-2} na região de micro-ondas. Estudos realizados por R. R. Silva [36] mostram que o BTNO apresenta altas permissividade e perdas dielétricas.

O BTNO possui temperaturas de calcinação e sinterização baixas ($<1000^\circ\text{C}$) em relação a óxidos tradicionais (CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3) que o torna um forte candidato para aplicação em eletro-cerâmicas. Nos trabalhos desenvolvidos por R. R. Silva [36] relatam ainda o emprego de vários agentes de sinterização para melhorar a densidade das cerâmicas obtidas melhorando suas propriedades dielétricas sem a necessidade de aumento de temperatura de sinterização ou do tempo de sinterização, demonstrando que o emprego de Bi_2O_3 e PbO aumentam a densidade relativa do BTNO.

Na literatura não existe relatos sobre o τ_f do BTNO o que pode ser atribuído a sua grande perda dielétrica o que dificulta a medida do coeficiente de temperatura da frequência ressonante. Em testes feitos pelo grupo LOCEM (Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais) demonstram que o valor de τ_f para o BTNO aproxima-se de $-200 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ [36].

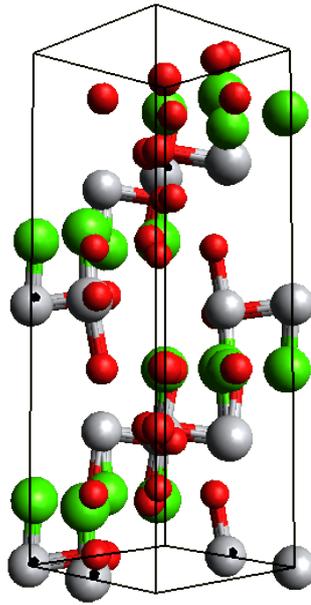
Figura 18 - Arranjo estrutural dos compostos Aurivillius para $n=2$ ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$).



Fonte: Internet.

1.8 TITANATO DE CÁLCIO (CaTiO_3)

Titanatos provenientes de metais alcalinos terrosos apresentam estrutura cristalina da família das perovskitas, pode-se citar o MgTiO_3 (MTO), CaTiO_3 (CTO), SrTiO_3 (STO) e BaTiO_3 (BTO). Todos estes titanatos possuem características dielétricas interessantes que permite o uso destes em dispositivos eletroeletrônicos, sendo o BTO o titanato mais empregado para tal uso. Com exceção do MTO que apresenta ϵ_r mais baixa que os demais titanatos com valores próximos de 17 e perda dielétrica de $5,0 \times 10^{-5}$, o CTO, STO e BTO apresentam altos valores de ϵ_r com valores de acima de 160 na região de micro-ondas e perdas dielétricas mais altas que o MTO, aumentando com o aumento do raio iônico do cátion dos metais alcalinos terrosos [2] [5] [37] [38] [39] [40] [41] [42].

Figura 19 - Estrutura Ortorrômbica do CaTiO₃.

Fonte: Internet.

O titanato de cálcio que é bem conhecido por ser um dos mais importantes materiais da classe das cerâmicas ferroelétricas. Esse composto é também utilizado como um elemento resistor termicamente sensível devido ao seu alto coeficiente negativo de temperatura da resistividade [43]. O CTO pode apresentar estrutura cúbica, trigonal ou ortorrômbica (Figura 19), dependendo da temperatura de síntese [44]. Em temperatura ambiente ele é paraelétrico, possui constante dielétrica acima de 160 e perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) $\cong 1,0 \times 10^{-3}$ em 1 kHz [45]. Compósitos de CTO com outros materiais cerâmicos têm sido amplamente utilizados em ressoadores dielétricos e em sistemas de comunicação sem fio. Essas aplicações exigem uma combinação de alta permissividade dielétrica (ϵ_r), alto fator de qualidade (Q) e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) próximo de zero.

As características dielétricas do CTO em micro-onda são $\epsilon_r = 160$, $\text{tg } \delta = 2 \times 10^{-3}$, também possui um τ_f positivo de $850 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ [5]. Em contraste, outras perovskitas tais como NdAlO_3 , $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, MgTiO_3 ou $\text{Cr}_{0,75}\text{Fe}_{1,25}\text{O}_3$ possuem constantes dielétricas de 8-35 combinadas com valores negativos para τ_f [46].

O CTO é obtido por diversos tipos de síntese, as temperaturas de calcinação para o método cerâmico variam de 900°C a 1350°C , as temperaturas de sinterização também variam de 1100° a 1450°C [5] [47].

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar compósitos cerâmicos a partir de cerâmicas como o CTO e o BTNO para aplicações em dispositivos eletrônicos que operem na região de micro-ondas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Sintetizar as cerâmicas de BTNO e de CTO por calcinação dos óxidos (TiO_2 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3) e de carbonatos (CaCO_3) ativados por moagem;
- 2) Caracterizar os produtos obtidos das sínteses do CTO e do BTNO através da técnica de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman;
- 3) Realizar a caracterização dielétrica das cerâmicas de CTO e BTNO;
- 4) Comparar os resultados obtidos com outros trabalhos na literatura;
- 5) Sintetizar compósitos de BTNO-CTO para a obtenção de cerâmicas com τ_f próximas de zero;
- 6) Desenvolver uma nova metodologia para se obter o valor de τ_f de cerâmicas dielétricas e magnéticas.

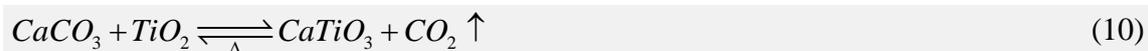
3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

- ✓ Carbonato de cálcio (CaCO_3), Aldrich (99% de pureza);
- ✓ Óxido de bismuto (Bi_2O_3), Vetec (98 % de pureza);
- ✓ Óxido de titânio (TiO_2) Vetec (98,5% de pureza)
- ✓ Óxido de nióbio (Nb_2O_5), Aldrich (99,9% de pureza);
- ✓ Álcool polivinílico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n, Reagentes Analíticos Dinâmica;

3.2 SÍNTESES DAS CERÂMICAS

A síntese do CTO e do BTNO se deu por reação no estado sólido através dos reagentes ativados por moagem em um moinho planetário da Fritsch, modelo PULVERISETTE 5, por um período de 4 horas em reatores de poliacetal com esferas de óxido de zircônio. As fases cristalinas de CTO e de BTNO foram obtidas através da mistura estequiométrica dos reagentes, seguindo as seguintes reações propostas abaixo:



Foram testadas três diferentes temperaturas de calcinação para observar em que temperatura há a formação do CTO e do BTNO. Estas temperaturas foram escolhidas de

acordo com os trabalhos de R. R. Silva [36] e M.R.P. Santos [48], testou-se as mesmas temperaturas de calcinação destes trabalhos e outras temperaturas foram utilizadas para acompanhar a formação dos óxidos, os valores das temperaturas testadas encontram-se na Tabela 4. O objetivo de se testar diversas temperaturas está no fato de houve uma modificação da síntese em relação aos trabalhos R. R. Silva [36] e M.R.P. Santos [48] onde o material do reator e das esferas são diferentes aos utilizados neste trabalho, onde nos trabalhos de R. R. Silva [36] e M.R.P. Santos [48] as esferas e os reatores eram feitos de aço inoxidável.

Após a obtenção dos óxidos, estes foram submetidos a uma nova moagem em moinho planetário por um período de 4 horas, para diminuição de grão e homogeneização dos grãos, em seguida, foram produzidos pastilhas e cilindros cerâmicos para a caracterização dielétrica.

Tabela 4 - Temperaturas de calcinação utilizadas na síntese do CTO e do BTNO.

Fase	Temperaturas de Síntese (°C)		
CTO	1000	1050	1100
BTNO	800	850	900

Fonte: Próprio Autor.

A produção dos cilindros cerâmicos seguiu as seguintes etapas: a mistura dos óxidos com um aglutinante (PVA-Álcool polivinílico) para facilitar a remoção do corpo verde (cerâmica sem tratamento térmico) da forma e para melhorar a compactação do pó evitando que a peça fique quebradiça ao manuseio, depois da adição do aglutinante com posterior homogeneização em almofariz de alumina, os óxidos foram adicionados em um molde metálico para que fosse possível a realização da conformação dos óxidos para um sólido com a forma geométrica desejada, em seguida foi aplicada uma força (2 toneladas) constante ao pistão do molde através de uma prensa uniaxial para compactar o pó com o aglutinante para formar o corpo verde.

O corpo verde foi levado a um forno tipo mufla para que o processo de sinterização do cilindro fosse realizado. O processo de sinterização foi realizado em duas etapas com duas rampas de temperaturas previamente planejadas, a primeira rampa de temperatura, que foi de 500°C por duas horas, foi para eliminação de componentes orgânicos e evitar a liberação de gases a temperaturas altas evitando possíveis trincas a

cerâmica. A segunda rampa atingiu uma temperatura próxima à temperatura de fusão do óxido, esta temperatura tem como finalidade proporcionar um maior crescimento dos grãos.

Para ilustrar os procedimentos experimentais executados o Fluxograma 1 mostra todas as etapas seguidas neste trabalho.

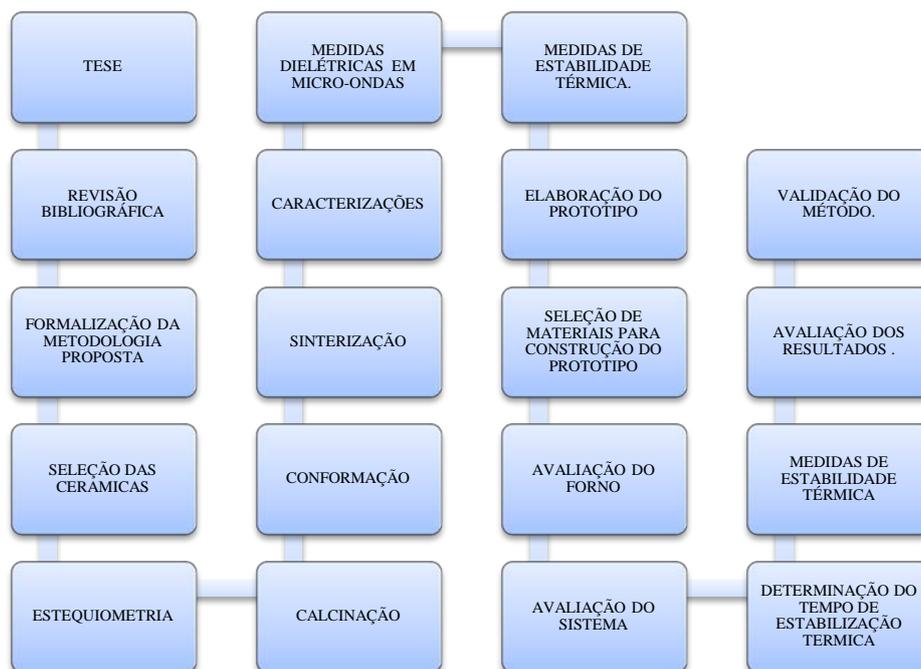
FLUXOGRAMA 1 - PARA SÍNTESE DE CERÂMICAS



As temperaturas de sinterização utilizadas na fabricação dos cilindros as mesmas utilizadas nos trabalhos de R. R. Silva [36] e M.R.P. Santos [48]. As temperaturas utilizadas neste trabalho foram de 1200 °C e 950 °C para as amostras de CTO e BTNO respectivamente.

Para o desenvolvimento da metodologia de obtenção do τ_f para cerâmicas dielétricas e magnéticas seguiu-se os procedimentos apresentados no Fluxograma 2, onde utilizou-se as cerâmicas de CTO, BTNO e alumina para servirem de amostras testes.

FLUXOGRAMA 2 - PARA DESENVOLVIMENTO DA NOVA METODOLOGIA.



3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração dos os obtidos foram realizadas no Laboratório de Raios-X, Departamento de Física - UFC, usando difratômetro modelo XPert Pro MPD da Panalytical, utilizando uma fonte de radiação $K\alpha$ do elemento Co (40kV e 30mA, $\lambda = 1,788965$ nm). As medidas do CTO foram realizadas dentro de um intervalo angular em (2θ) foi de $20-60^\circ$ para as medidas do CTO e de $10-60^\circ$ para as medidas do BTNO, todas as medidas foram realizadas com velocidade de $\frac{1}{2}$ grau por minuto.

O tratamento dos dados obtidos foi feito em duas etapas, a primeira consistiu em identificar possíveis fases cerâmicas que melhor adequassem às medidas obtidas, essa identificação foi realizada através do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), gentilmente cedido pelo Laboratório de Raios-X. Identificadas as possíveis fases, iniciou-se a etapa de refinamento que consiste em comparar a medida obtida experimentalmente com um padrão gerado através de uma simulação numérica de um padrão, novamente cedido pelo Laboratório de Raios-X da UFC.

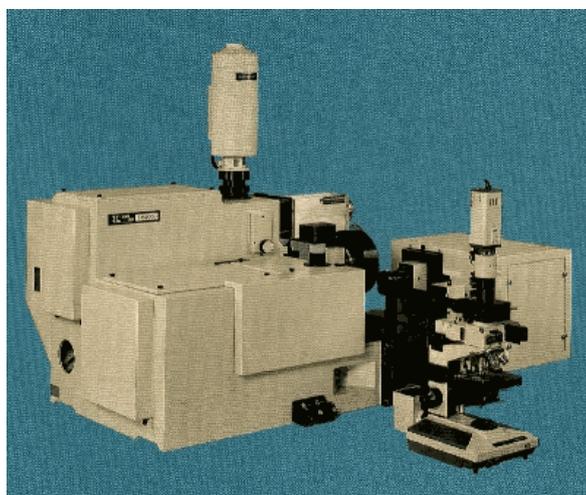
A proposta do refinamento é dar suporte na elucidação sobre qual fase sugerida é a mais adequada à medida experimental. O programa utilizado foi o DBWS Tools 2.3, cuja simulação numérica é baseada no método Rietveld. Neste programa refinamos os parâmetros [49] [50] [51] [52]:

- a) W da FWHM (Full Width at the Half Maximum – largura total a meia altura máxima);
- b) Os parâmetros estruturais: parâmetros de rede (ou célula), as posições atômicas;
- c) Os parâmetros térmicos (primeiramente os parâmetros térmicos isotrópicos e, em seguida, os parâmetros térmicos anisotrópicos);
- d) Os parâmetros V e U da FWHM.

3.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Nas medidas de Espectroscopia Raman foi utilizado um sistema de micro Raman usando a geometria de retro espalhamento. Um laser de argônio foi usado como fonte de excitação da marca Witec UHTS 300 emitindo na linha 532 nm. Foi utilizado ainda um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000, um detetor CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus. As fendas foram ajustadas de modo a se obter uma resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} . A Figura 20 ilustra o espectrômetro utilizado nas medidas de micro Raman à temperatura ambiente.

Figura 20 - Espectrômetro utilizado nas medidas de micro-Raman à temperatura ambiente.



Fonte: Internet.

Os espectros Raman foram obtidos para o CTO e para o BTNO para observar as bandas ativas no Raman características de cada fase [11][37][38].

3.5 CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA

A caracterização dielétrica das cerâmicas obtidas foi feita através de duas técnicas experimentais que dependendo da faixa de frequência em estudo optou-se por uma determinada técnica. As técnicas disponíveis para o estudo das propriedades dielétricas das cerâmicas são através da análise direta da constante dielétrica através de uma ponte de impedância, fazendo com que a amostras, tendo em suas faces superior e inferior uma camada de um polímero condutor, fosse considerado um capacitor e sua capacitância seria medida pelos analisadores de impedância da Agilent modelos RF Impedance/Material Analyzer E4991A (1MHz-3GHz) e Impedance Analyzer 4294A (40Hz-110MHz).

A outra técnica utilizada para caracterizar as cerâmicas obtidas é através de uma análise indireta das propriedades das cerâmicas através do estudo dos modos ressoantes de um ressoador dielétrico. Esta técnica é muito utilizada para caracterizar sólidos em frequências muito grandes, frequência acima de 1 GHz, onde a medida através de um impedancímetro não é mais possível. Para estas medidas foi utilizado um analisador de rede da Agilent modelo PNA N5230A (10 MHz-20 GHz).

Para o estudo dielétrico das cerâmicas foram confeccionados cilindros cerâmicos com alturas e diâmetros tendendo a uma relação diâmetro/altura de 2:1. Os cilindros cerâmicos apresentaram diâmetros de aproximadamente 15 mm e alturas de aproximadamente 1,5 mm para as análises no impedancímetro e alturas de aproximadamente 8 mm para as amostras analisadas no analisador de rede, sendo que todas as medidas foram feitas em temperaturas ambiente.

Para medidas de estabilidade térmica foi utilizado um analisador de rede da Agilent modelo 8719ET (50 MHz-13,5 GHz), em conjunto com uma estufa da ICAMO modelo ST200 controlada por um controlador da NOVUS modelo N960.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

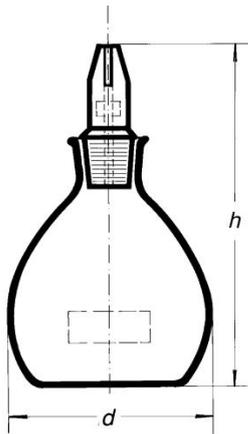
As fotografias da superfície das amostras foram obtidas e analisadas através de microscopia eletrônica de varredura para que fosse possível observar tamanho de grão e avaliar a porosidade apresentada na superfície das cerâmicas fabricadas.

As micrografias foram obtidas num microscópio eletrônico da TESCAN SEM (Model VEGA\XMU, Czech Republic), com resolução de 3,5 nm em 30 kV. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

3.7 PICNOMETRIA

As análises das densidades das cerâmicas obtidas neste trabalho foram obtidas pela técnica da Picnometria, em cilindros cerâmicos com altura e raio de 8 mm aproximadamente. Foi utilizado picnômetro de volume de 75 mL, Figura 21, com água destilada em temperatura ambiente em conjunto com uma balança analítica digital com precisão de 0.1 mg [53].

Figura 21 - Picnômetro.



Fonte: Internet.

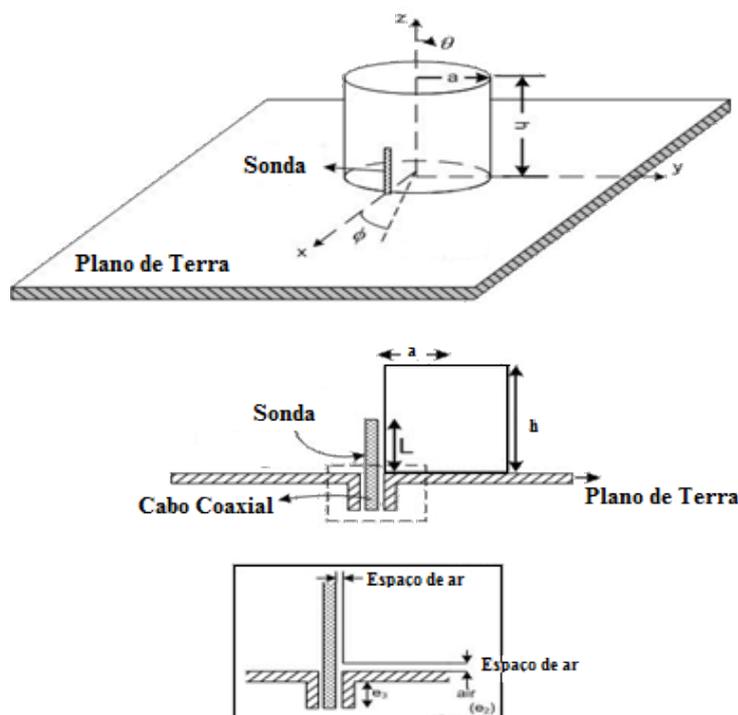
3.8 SIMULAÇÃO NÚMERICA

Para a obtenção de dados referente ao comportamento dos ressoadores dielétricos fabricados neste trabalho como antenas ressoadoras dielétricas foi utilizado o software da Ansoft Corporation HFSS[®] (High Frequency Structural Simulation). O HFSS é um simulador numérico que usa o método de elementos finitos para estruturas eletromagnéticas. É uma das várias ferramentas comerciais utilizadas para o design de antena, estudo e a elaboração de elementos de circuito eletrônico de RF complexos incluindo filtros, linhas de transmissão.

O HFSS foi utilizado para validar dados obtidos experimentalmente e prover informações como os parâmetros de campo distante que não estão ao alcance de se obter de forma experimental no laboratório. Um modelo teórico de uma antena do tipo monopolo foi usado para a obtenção de dados e para simulação dos ressoadores dielétricos usados neste trabalho.

A modelagem a ser utilizada para este fim é descrita na Figura 22, onde o modelo consiste de um plano de terra feito de um material perfeitamente condutor com dimensões de aproximadamente $\frac{1}{2}$ comprimento de onda da frequência de operação da DRA, na modelagem ainda consta uma sonda alimentada por um cabo coaxial que servirá de elemento excitador da DRA.

Figura 22 - Modelo usado na simulação numérica.



Como visto na Figura 22, a modelagem ainda permite a inserção de dois parâmetros que são responsáveis pelos os ajustes da simulação numérica da DRA. Estes parâmetros são “gaps” de ar que podem ser perfeitamente explicado pela as imperfeições intrínsecas do cilindro cerâmico e que não podem ser reproduzidos com a máxima perfeição no CAD do software HFSS® [55] [56].

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 PICNOMETRIA

A densidade pode ser definida como a razão entre a massa de uma substância pelo volume que esta ocupa como é visto abaixo:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (12)$$

Onde:

ρ = densidade (g cm⁻³);

m = massa (g);

V = Volume (cm³).

O cálculo da densidade é necessariamente simples, uma vez que a medida da massa em uma balança de precisão em conjunto com as medidas geométricas (através de paquímetro ou micrometro) e da forma geométrica da amostra são o suficiente para o calculo da densidade. Entretanto dois problemas podem afetar a medida direta da densidade, o primeiro se dá no fato de que o calculo do volume não é fácil para todas as geometrias, Figura 23 (a) e (b), o segundo mesmo tendo geometrias que possibilitem o cálculo do volume as imperfeições das superfícies do sólido podem acarretar em erros no cálculo da densidade.

Figura 23 - Estruturas com geometrias irregulares

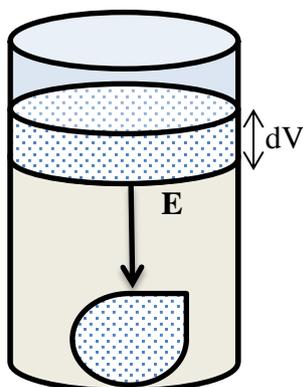


Fonte: Próprio Autor.

A densidade no estudo de materiais cerâmicos é de muita importância, pois através dela pode-se explicar alguns comportamentos que não são previstos em alguns estudos, como por exemplo, no estudo das propriedades dielétricas de um material, este pode apresentar valores de constantes dielétricas maiores ou menores do que esperado, isto os comparando com os encontrados na literatura.

Para minimizar estes erros provenientes da geometria e das imperfeições das superfícies de um sólido com uma geometria conhecida (cilindros, esferas, paralelepípedos, cubos) se faz necessário o uso de uma técnica que calcule a densidade de sólido não importando a geometria e as imperfeições superficiais. A Picnometria é uma técnica de medição de densidade de sólidos tendo como base o princípio de Arquimedes.

Figura 24 - Princípio de Arquimedes.



Fonte: Próprio Autor.

O princípio de Arquimedes define que todo corpo total ou parcialmente submerso fica sujeito a uma força de empuxo E do líquido, de direção vertical, de baixo para cima, e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado (Figura 24), deslocando um volume de líquido igual ao volume do sólido submerso. Através do princípio de Arquimedes pode-se então calcular com uma boa precisão o volume de

qualquer sólido, independentemente da sua geometria ou das suas imperfeições superficiais.

A Picnometria consiste basicamente em medir o dV da Figura 24, ou seja, o volume de líquido deslocado pelo sólido submerso, assim consequentemente a densidade do sólido. A medição da densidade através da Picnometria consiste em utilizar um picnômetro, um recipiente de volume conhecido, enchê-lo completamente de água e medir a quantidade de massa de água contida no picnômetro. Em seguida adiciona-se o sólido no picnômetro fazendo com que seja expelido o volume de água referente ao volume do sólido, como é previsto pelo princípio de Arquimedes. A massa contida no picnômetro é novamente medida e por diferença de massas e da densidade da água pode-se calcular a densidade do sólido através das considerações a seguir.

As densidades do sólido e da água são dadas pelas Equações (13) e (14);

$$\rho_a = \frac{m_a}{V_a} \quad (13)$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad (14)$$

Onde:

ρ_a = densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) da água a 25°C ;

m_a = massa (g) de água;

V_a = Volume (cm^3) da água;

ρ_s = densidade (gcm^{-3}) do sólido;

m_s = massa (g) do sólido;

V_s = Volume (cm^3) do sólido.

Rearranjando a Equação (13), pode-se ter o volume de água contido no picnômetro e o volume de água deslocada pelo sólido nas Equações (15) e (16) respectivamente.

$$V_a = \frac{m_a}{\rho_a} \quad (15).$$

$$V'_a = \frac{m'_a}{\rho_a} \quad (16).$$

Onde:

m'_a = massa de água deslocada;

V'_a = Volume (cm³) de água deslocada com adição do sólido no picnômetro.

Assumindo que:

$$V'_a = V_s \quad (17)$$

e que :

$$m'_a = m_a + m_s - m_{p(a+s)} \quad (18)$$

Onde:

$m_{p(a+s)}$ = massa (g) massa do sistema contido no picnômetro (água + sólido);

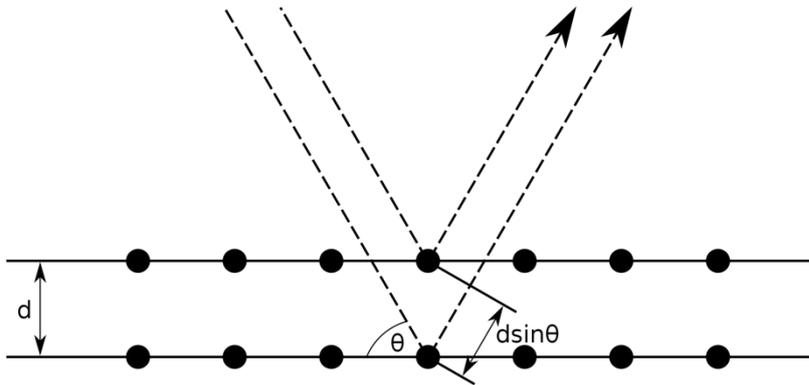
Substituindo a Equação (18) na Equação (16) e rearranjando a Equação (14) sob a condição prevista na Equação (8) temos que a densidade do sólido obtida da Picnometria é dada por :

$$\rho_s = m_s * \frac{\rho_a}{(m_a + m_s - m_{p(a+s)})} \quad (19).$$

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar Difração de Raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg (Figura 25) [49] [50], fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X.

Figura 25 - Lei de Bragg.



Fonte: Internet.

O fenômeno de difração é o espalhamento de uma onda através de um obstáculo ou fenda cujo tamanho é aproximadamente igual ao comprimento da onda incidente. Transpondo esta definição para níveis atômicos teremos como obstáculos átomos e como fendas a distância entre dois átomos numa estrutura cristalina, e voltando a definição de difração o comprimento de onda deve ser igual à fenda ou ao tamanho do obstáculo, as ondas adequadas para causar o fenômeno de difração são as ondas eletromagnéticas situadas na região do espectro eletromagnético destinada aos raios-x.

Num arranjo cristalino de um material, como por exemplo, um cristal de cloreto de sódio, as posições dos átomos na rede cristalinas são periódicas e bem definidas, o que leva a pensar que ao incidir um feixe de raios-x em cristal de cloreto de sódio poder obter um padrão de difração para aquele cristal.

A lei de Bragg que é expressa pela Equação (20) e pela Figura 25 desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (20)$$

Onde:

λ = é o comprimento de onda da radiação utilizada (nm)

n = é um número inteiro.

No estudo de Difração de Raios-X o que caracteriza uma rede cristalina são os seis parâmetros de rede, eles são:

i) a, b e c que são os comprimentos dos eixos da célula unitária;

ii) α , β e γ que são os ângulos existentes nos vértices da célula unitária.

A proposta de Laue foi que se um feixe de raios-X incidisse sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios-X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, isto é, não se observará qualquer sinal de raios-X.

Considerando que os parâmetros de rede caracterizam uma célula unitária e conseqüentemente uma rede ou arranjo cristalino, pode-se classificar estruturas cristalinas de acordo com os seus parâmetros de rede. A Tabela 5 mostra os arranjos ou sistemas cristalinos com seus respectivos parâmetros de rede.

Tabela 5 - Sistemas cristalograficos e seus parâmetros de rede.

Sistema	Parâmetros de rede
Cúbico	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: [50] [57]

A aplicação da Difração de Raios-X na caracterização de materiais pode ser dividida em dois processos, o primeiro é um processo qualitativo que consta na análise dos picos de difração e conseqüentemente a comparação destes picos com um banco de dados para poder indicar qualitativamente um candidato a aquele padrão de difração. O segundo processo é a análise do padrão de difração experimental através de simulação numérica através do método de Rietveld. Apenas a análise dos picos de difração não

dão as condições necessárias para validar a formação de uma fase ou das fases presentes em um difratograma.

Uma análise através da simulação numérica de dados como parâmetros de rede, posições cristalinas, tipos de átomos e / ou íons, grupo espacial, números de fases presentes se faz necessário para validar as fases propostas em uma síntese por exemplo. O método Rietveld, como mencionado anteriormente, utiliza os parâmetros de rede de estruturas cristalinas que estão devidamente catalogadas em um banco de dados, (ICSD- Inorganic Chemistry Structure Database) que apresentam dados de boa qualidade validados pela comunidade científica, para gerar um difratograma teórico da estrutura em questão.

O programa DBWS 9807 é um programa criado em Fortran que possui um algoritmo estruturado em cima do método Rietveld, este programa consta de parâmetros que servem de figuras de mérito para informar ao usuário o quão distante está o resultado experimental do resultado obtido pela análise numérica [52].

Como visto anteriormente um material não é rigorosamente igual ao outro, dependendo de fatores como síntese diferentes a estrutura cristalina também pode ter parâmetros de rede diferentes, assim é natural que os parâmetros de rede experimental sejam diferentes dos apresentados pelo banco de dados, o que dependendo de quão distante está o experimental do padrão invalida ou não a estrutura utilizada para o refinamento.

O software DBWS 9807 conta ainda com a flexibilidade de o usuário poder modificar os parâmetros da estrutura referência fazendo com que os resultados simulados fiquem mais próximos dos resultados experimentais, demonstrando se a estrutura é ou não a ideal para o padrão de difração experimental. Para acompanhar o progresso do refinamento o programa DBWS 9807 fornece ao termino de cada ajuste algumas figuras de mérito que irão para fornecer a avaliação da qualidade do refinamento, estas figuras de méritos o R_{wp} e S.

As expressões para os parâmetros R_{wp} e S são dadas a seguir:

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})}{\sum_i w_i (y_{O,i})} \quad (21)$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (22)$$

O parâmetro R_{wp} é uma figura de mérito onde é uma média ponderada entre uma relação entre as intensidades calculadas e as intensidades observadas, observando esta relação pode-se afirmar que quanto menor e mais próximo do valor unitário melhor será o refinamento (processo de ajuste dos parâmetros de um padrão simulado ao difratograma experimental). O parâmetro S é outra figura de mérito que faz uma relação entre o R_{wp} e outro parâmetro R_{exp} . O parâmetro R_{exp} é um o parâmetro onde é projetado um melhor refinamento. Como o processo é também um processo estatístico, quando se calcula as intensidades de um difratograma as intensidades tem uma margem de incerteza, então o R_{exp} sempre é em relação a melhor refinamento levando em conta esta incerteza. Assim para o parâmetro quando este melhor se aproxima do valor zero melhor o refinamento, ou seja, quando o difratograma calculado for igual ao experimental.

A Difração de Raios-X e o refinamento Rietveld são juntos, uma poderosa ferramenta para identificação e confirmação de fase(s) cristalina(s), além disso, pode-se obter através da medida de difração e do refinamento outros parâmetros que são importantes na caracterização de materiais, com o tamanho de cristalito e a microdeformação.

O tamanho de partícula é calculado através da equação de Scherrer, como é visto na Equação (23).

$$d_{cristalito} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (23)$$

Onde:

$d_{cristalito}$ = tamanho médio de cristalito (Å);

K = fator forma;

λ = comprimento de onda (Å);

β = largura integral das linhas de difração em radianos;

θ = ângulo de difração de Bragg em radianos.

A microdeformação é obtida através do método Williamson-Hall que também fornece o tamanho de partícula com o valor corrigido pela microdeformação. A largura do pico de difração segundo G. K. Williamson e W. H. Hall é uma contribuição de dois fatores, o primeiro devido ao tamanho de cristalito do material, Equação (24), e o segundo devido a uma microdeformação do cristal, Equação (25).

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (24)$$

$$\beta_e = C\varepsilon \tan \theta \quad (25)$$

Onde:

L= Tamanho de cristalito (nm);

K= fator de forma;

λ = comprimento de onda (Å)

C= constante

ε = microdeformação;

β_L = largura de pico referente ao tamanho de cristalito (radiano);

β_e =largura de pico referente à microdeformação (radiano).

O somatório das Equações (24) e (25) dá a largura de pico que é utilizado para o cálculo de tamanho de cristalito na equação de Scherer, Equação (23), ou seja, a largura total do pico levando todas as contribuições é dada pela equação abaixo.

$$\beta_{tot} = \beta_e + \beta_L + \beta_{instr.} = C\varepsilon \tan \theta + \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (26)$$

Williamson e Hall rearranjaram a Equação 26 fazendo com que esta se tornasse linear, Equação (27), assim através do estudo da reta formada de um gráfico de $\beta \cos \theta$ com $\sin \theta$, Figura 26, pode-se obter informações como tamanho de cristalito (L) e a microdeformação (ε) do material.

$$\beta_{tot} \cos \theta = C\varepsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (27)$$

Observando uma expressão linear:

$$y = mx + c \quad (28)$$

Pode-se associar o coeficiente angular da reta traçada com a microdeformação do material:

$$m = C\varepsilon \quad (29)$$

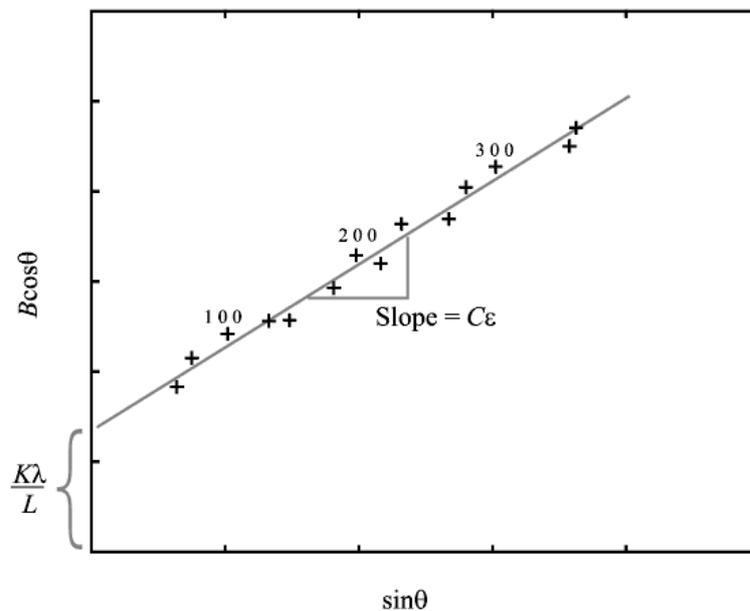
Para calcular o tamanho de cristalito através do método de Williamson-Hall, devemos encontrar o valor onde $\sin \theta$ seja igual zero, nesta condição o valor do obtido da reta será igual ao coeficiente linear da reta. Ao dividir o valor de $K\lambda$ pelo coeficiente linear pode-se obter o tamanho do cristalito, ver Equações (30) e (31) [19].

$$c = \frac{K\lambda}{L} \quad (30)$$

Rearranjando temos:

$$L = \frac{K\lambda}{c} \quad (31)$$

Figura 26 - Gráfico típico de Williamson-Hall.



Fonte: Internet

4.3 ESPECTROCOPIA VIBRACIONAL

Uma onda eletromagnética possui um valor de energia associada que depende de sua frequência ou do seu comprimento de onda. As Equações (32) e (33) mostram como calcular a energia de uma onda eletromagnética. Como uma onda eletromagnética pode interagir com a matéria de diferentes formas, estas diversas interações têm diversos níveis energéticos que podem estar associados a transições eletrônicas, vibrações, rotações de uma molécula, etc. (Figura 27).

$$E = h\nu \quad (32)$$

Ou

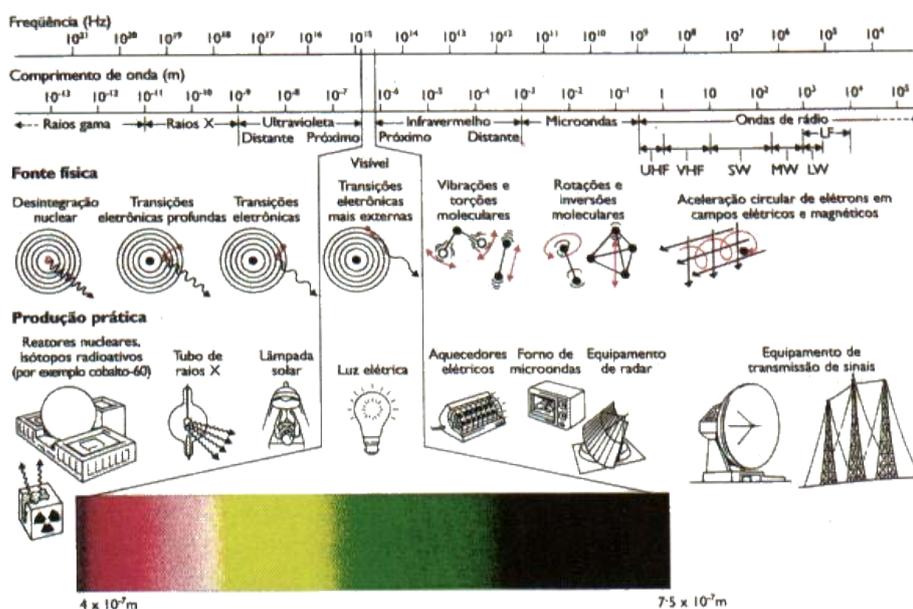
$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (33)$$

Normalmente nas caracterizações de materiais alguns métodos espectroscópicos utiliza de algumas regiões do espectro eletromagnético onde o foco de estudo e caracterização é uma interação específica, por exemplo, a espectroscopia Mössbauer utiliza ondas eletromagnéticas na região pertencente aos raios gama para caracterizar um material através da interação de uma onda eletromagnética com um núcleo atômico. Outras regiões do espectro também são utilizadas para caracterização de materiais como a região do UV-VIS e a região do Infravermelho.

Um das espectroscopias mais utilizadas na caracterização de óxidos metálicos são as técnicas de espectroscopias vibracionais que utilizam a região do infravermelho. Nesta região as ondas eletromagnéticas interagem fortemente com as vibrações da(s) molécula(s), que dependendo do tipo de vibração e dos elementos químicos envolvidos nas vibrações estas vibrações apresentam diferentes energias.

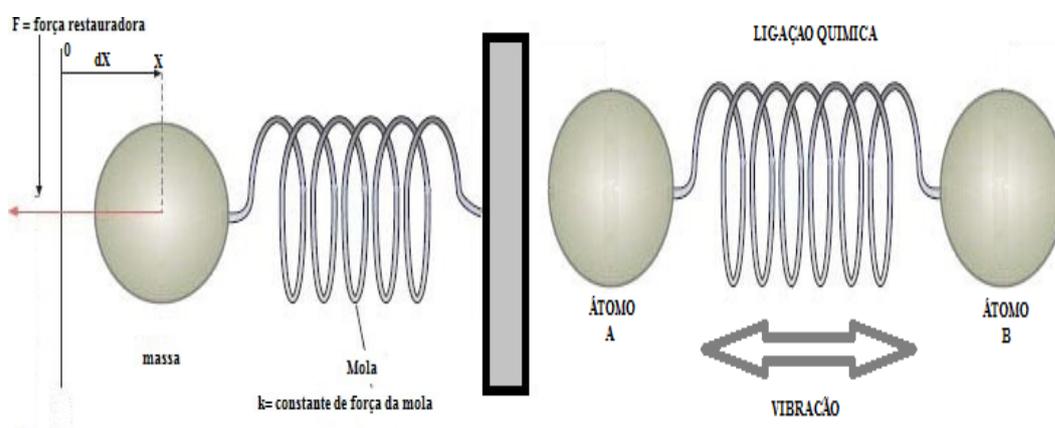
As energias associadas às vibrações de um grupo de átomos estão associadas com a força de ligação que une estes átomos e da natureza dos átomos envolvidos na vibração como tamanho e massa. Um sistema massa mola como visto nos estudos de física pode ilustrar muito bem o fenômeno de vibração entre átomos, ver Figura 28.

Figura 27 - Espectro eletromagnético, suas regiões e suas aplicações.



Fonte: Internet.

Figura 28 - Sistema massa-mola.



Fonte: Próprio Autor.

A energia de uma vibração de um conjunto de átomos é análoga à força de um sistema massa mola como visto na equação abaixo:

$$\vec{F} = -k\vec{x} \quad (34).$$

Onde:

k = constante de força da mola;

x = deformação da mola;

Um sistema massa-mola quando acionado, não estando em repouso, descreve um movimento oscilatório em torno do ponto de repouso (Figura 28) de uma forma sinusoidal com frequência e amplitude definidas.

Aplicando a segunda lei de Newton na Equação (34) teremos:

$$F = ma = m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -kx \quad (35)$$

Resolvendo a equação diferencial, onde x é função de t como é descrita pela equação abaixo:

$$x(t) = A \cos(2\pi ft + \phi) \quad (36)$$

Onde:

x = deslocamento da onda;

A =amplitude da onda;

f = frequência de oscilação da onda

t = tempo;

ϕ = angulo de defasagem da onda.

Assim teremos que a frequência para um oscilador harmônico ou para uma vibração definida como função de sua massa e de uma constante de força.

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (37)$$

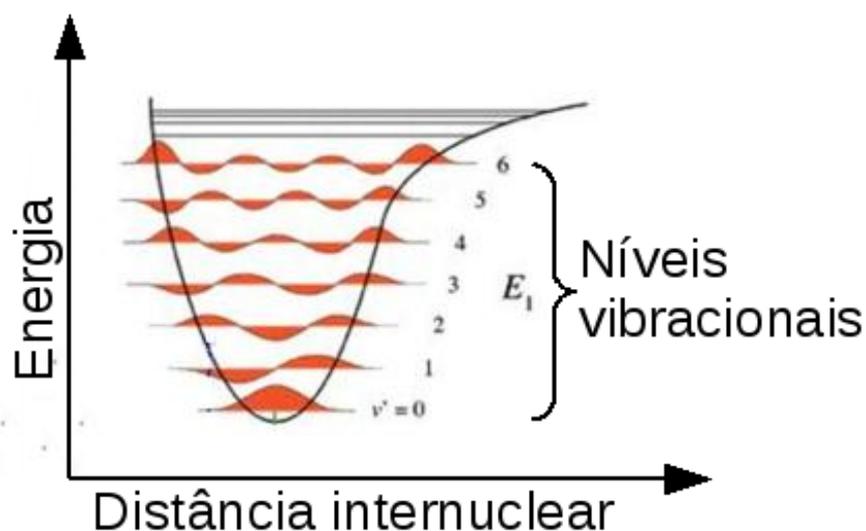
Baseando nesta modelagem simples pode-se transferir qualitativamente para o estudo de vibrações entre um grupo de átomos é um sistema que possuem certa analogia com um oscilador harmônico da mecânica clássica. De posse destes conhecimentos e sabendo que a faixa do espectro eletromagnético correspondente a energias provenientes das vibrações de grupos de átomos serem a faixa do infravermelho pode caracterizar um determinado material através de técnicas experimentais que trabalhem no

infravermelho, uma vez que todo material possui algum grupo de átomos que tenha uma resposta para determinadas vibrações no espectro eletromagnético.

Existem duas técnicas experimentais que estudam estas vibrações no espectro infravermelho são elas: a espectroscopia de infravermelho que consiste em observar e quantificar a quantidade de radiação eletromagnética transmitida por uma amostra radiada por uma fonte de infravermelho, a outra técnica de caracterização dos modos vibracionais de uma amostra é a espectroscopia Raman, que consiste em irradiar uma amostra com laser e observar o espalhamento da energia pelos modos vibracionais da amostra.

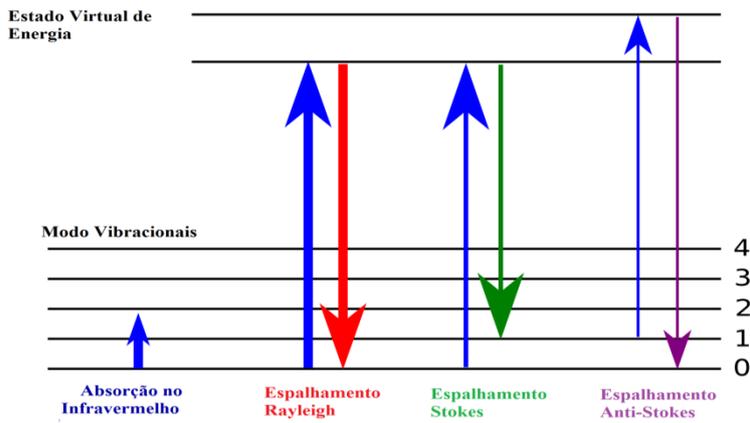
Transições energéticas em um material podem acontecer em vários níveis aonde as magnitudes destas transições irão ser determinadas de acordo com o tipo de transição envolvida, na Figura 29 pode-se observar estas transições. Uma transição eletrônica envolve quantidades de energia superiores a transições vibracionais, que por sua vez possuem energia superior a transições a nível rotacionais. Como observado na Figura 29, pode-se ter certo número de possibilidade de transições vibracionais que são prevista através do estudo através da teoria de grupo do composto em questão.

Figura 29. Diagrama representativo dos níveis vibracionais de uma molécula.



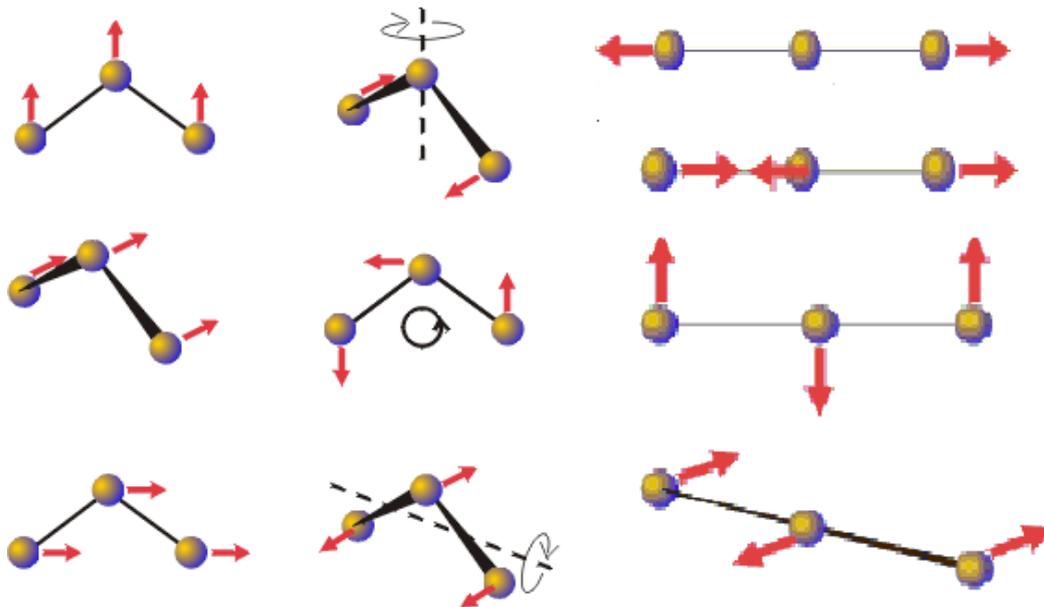
Fonte: Internet.

Figura 30 - Processos de espalhamento Raman.



Fonte: Internet.

Figura 31 - Vibrações presentes em moléculas isoladas.



Fonte: Internet.

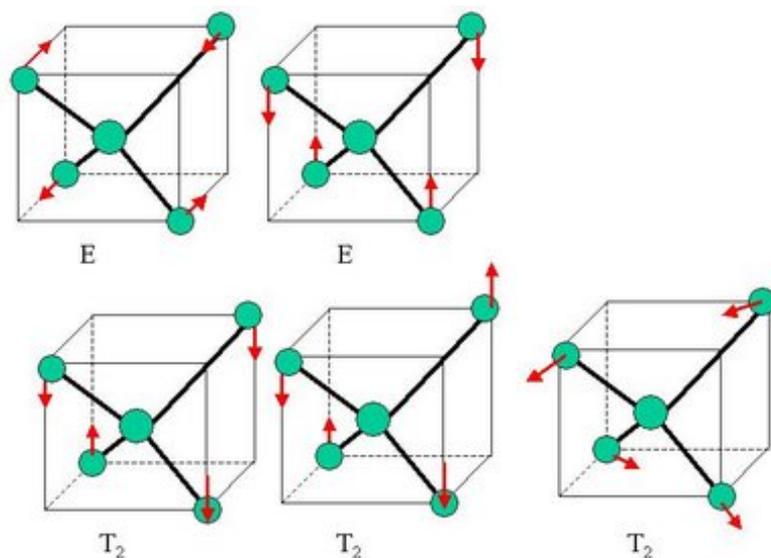
A Espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta na caracterização de materiais. Em uma definição mais simples, a Espectroscopia Raman estuda o espalhamento de energia proveniente dos níveis vibracionais presentes numa molécula. Diferentemente da espectroscopia de Infravermelho que excita diretamente os modos vibracionais da molécula através de uma fonte de infravermelho, a espectroscopia bombardeia a amostra com um feixe de laser com comprimento de onda situado na

região do UV-VIS para promover uma transição eletrônica, geralmente o comprimento de onda do laser é escolhido para ser um pouco maior do que o da transição eletrônica do material. O processo de espalhamento de energia é representado na Figura 30, onde dependendo do material pode-se ter três processos de espalhamento.

Em moléculas isoladas pode-se ter vibrações como exposto na Figura 31, onde pode-se ver algumas das possibilidades de vibrações para moléculas tri atômicas com geometrias angular e linear. Pode-se observar que a geometria da molécula influencia bastante na quantidade de possíveis de vibrações encontradas.

Para grupos de átomos em retículo cristalinos as possibilidades de vibrações são mostradas na Figura 32 [58] [59].

Figura 32 - Exemplos de possibilidades de vibrações em uma rede cristalina.



Fonte: Internet.

4.4 MEDIDAS DIELÉTRICAS

As propriedades elétricas e dielétricas de materiais tem um grande impacto no desenvolvimento de novas tecnologias, o conhecimento destas propriedades permite, por exemplo, o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos. Saber como estas propriedades variam com a frequência de um campo elétrico aplicado oscila e/ou como

variam estas propriedades com a variação de temperatura é extremamente importante para prever a aplicabilidade de novos materiais.

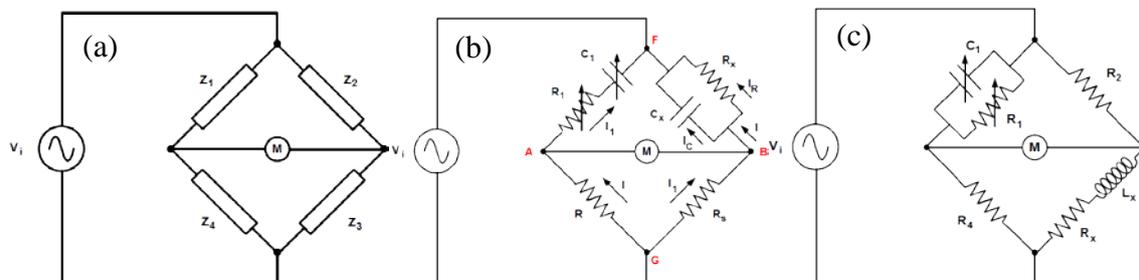
Diversas técnicas podem ser utilizadas para medir as propriedades elétricas e dielétricas de um determinado material, estas diversas técnicas contemplam uma diversidade de fatores, como estado físico do material estudado (sólido ou líquido), faixa de temperatura, características higroscópicas, faixa de frequência, etc.

As técnicas mais comuns de medição das propriedades elétricas e dielétricas consistem em métodos não ressoantes e métodos ressoantes, cada um com suas características distintas e cada uma é o complemento da outra, em outras palavras, são dois métodos complementares entre si.

4.4.1 MÉTODOS NÃO RESSOANTES

As propriedades dielétricas de materiais são normalmente obtidas através das medidas elétricas em analisadores de impedâncias, onde através das impedâncias obtidas outros parâmetros elétricos e/ou dielétricos são obtidos através da conversão dos parâmetros por meio de programas ou por expressões analíticas. Medidas de impedâncias são obtidas de forma precisa através de pontes de impedâncias, ver Figura 33. Dependendo de qual parâmetro a ser coletado pode-se usar uma ponte de impedância específica para medir o parâmetro de interesse com bastante exatidão. Para medir, por exemplo, a capacitância de um capacitor tem-se a ponte de Wien e a para medir indutâncias temos a ponte de Maxwell, todos eles são pontes de impedâncias adaptadas para medir com boa precisão parâmetros como capacitância e indutância.

Figura 33 - Tipos de ponte de impedância (a) ponte de impedância (b) ponte de Wien e (c) ponte de Maxwell.



Fonte: Internet.

Um capacitor real pode ser modelado matematicamente como sendo uma capacitância C_x em paralelo com uma resistência R_x . A ponte de Wien é usada para se determinar os valores de C_x e R_x de um capacitor e através desses valores, o fator de perdas ($\tan \delta$), que mede a qualidade de um dispositivo capacitivo (ou isolante) através da relação entre a capacitância C_x e a resistência de fuga representada por R_x . O equilíbrio na ponte é atingido variando-se a resistência R_1 e a capacitância C_1 . A Figura 33(b) mostra o esquema elétrico da ponte de Wien

No equilíbrio:

$$R_s \left(R_1 + \frac{1}{j\omega C_1} \right) = R \frac{1}{\frac{1}{r} + j\omega C_x} \quad (38)$$

Resolvendo a Equação (38), obtém-se:

$$\begin{cases} C_x = \frac{R}{R_s} \frac{C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \\ R_x = \frac{R_s}{R} \frac{1 + (\omega R_1 C_1)^2}{\omega^2 C_1^2 R_1} \end{cases} \quad (39)$$

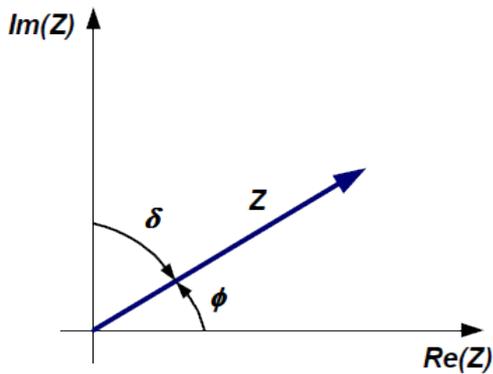
E

$$\tan \delta = \frac{I_r}{I_c} = \frac{1}{\omega R_x C_x} \quad (40)$$

Observe que o ângulo de perda δ é o complemento do ângulo de fase ϕ da impedância, ou seja, $\delta = 90^\circ - \phi$ (Figura 34). A partir da Equação (40) pode-se concluir que um capacitor de boa qualidade deve possuir um baixo valor de $\tan \delta$, ou seja, deve possuir valores elevados de capacitância e de resistência de fuga.

Em analisadores de impedância utilizam-se pontes de impedância automatizadas que facilitam o processo de aquisição de dados. Em frequências muito altas as medidas através de pontes de impedância tem sua precisão muito comprometida, sendo assim não muito indicada para faixa de frequências acima de 100 MHz.

Figura 34 - Diagrama de fasores para a impedância.



Fonte: Internet.

Parâmetros como a permissividade dielétrica e a tangente de perda dielétrica são obtidos através da conversão dos dados obtidos pelo analisador de impedância através das medidas de impedâncias por rotinas presentes no software do analisador de impedância ou pela utilização de fatores de conversão (ver Tabela 6). As conversões mais comuns são as transformações das impedâncias complexas em permissividades complexas ou através da capacitância e do fator de dissipação.

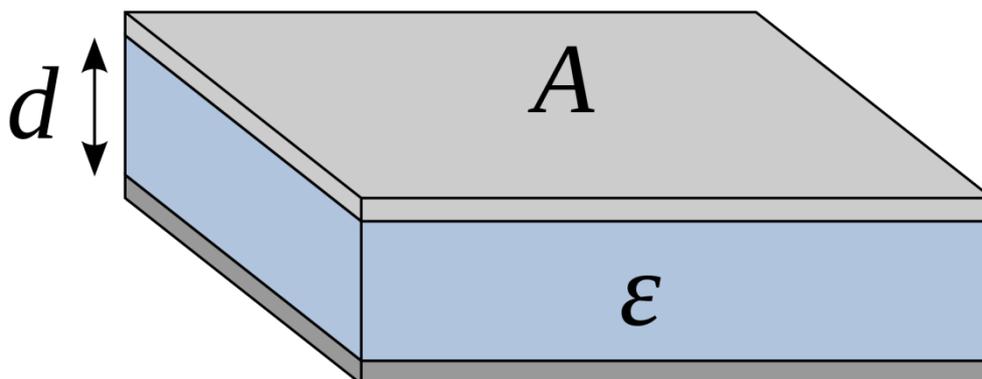
Tabela 6 - Conversão entre as unidades de medidas elétricas.

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	$M^{-1} \mu$	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ

Fonte [60]: $\mu = j\omega C_c$, onde ω é a frequência angular e C_c é a capacitância do capacitor vazio, M= módulo elétrico; Z= impedância elétrica; Y= Admitância elétrica; ϵ =permissividade dielétrica.

Nas medidas dielétricas de materiais cerâmicos, as amostras devem possuir uma geometria que facilite o cálculo da área superficial aonde serão depositados os eletrodos, as geometrias mais utilizadas são as cilíndricas e as retangulares. A configuração final da amostra com os eletros depositados são mostrado na Figura 35, tal configuração sugere a formação de um capacitor de placas paralelas, cujas áreas dos eletrodos são dadas por “A”, separadas por uma distancia “d” contendo um material dielétrico de permissividade dielétrica conhecida ϵ_r .

Figura 35 - Esquema de um capacitor de placas paralelas.



Fonte: Internet.

Quando a capacitância é obtida através de um analisador de impedância pode-se obter a permissividade dielétrica do material cerâmico através da equação de um capacitor de placas paralelas, equação (41):

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (41)$$

Rearranjado a equação (41) teremos a equação (7). O fator de dissipação obtida pelo analisador de impedância já é a tangente de perda dielétrica do material.

Quando o parâmetro obtido é as impedâncias complexas pode-se também obter os parâmetros dielétricos através da conversão das impedâncias complexas em permissividade complexas, as expressões para conversão são dadas por McDonalds [60] e são vistas na Tabela 6.

A tangente de perda é obtida da relação entre as permissividade dielétricas imaginária com a permissividade dielétrica real, como visto na equação (42).

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (42)$$

4.4.2 MÉTODOS RESSOANTES

Em frequências acima de 1 GHz as propriedades dielétricas de uma material são obtidas através de métodos ressonantes, entre os mais comuns estão os da cavidade metálica e os ressoadores dielétricos.

Um sistema físico pode ter tantas frequências ressonantes, pois tem n graus de liberdade, cada grau de liberdade pode vibrar como um oscilador harmônico. Sistemas com um grau de liberdade, tal como uma massa em uma mola, pêndulos, rodas de balanço, e circuitos LC sintonizados tem uma frequência de ressonância. Sistemas com dois graus de liberdade como pêndulos acoplados e transformadores ressonantes podem ter duas frequências ressonantes. As vibrações nos mesmos começam a viajar através dos osciladores acoplados harmonicamente em ondas, a partir de um oscilador para o próximo.

O ressoador termo é mais frequentemente usado para um objeto homogêneo em que vibrações viajam como ondas, a uma velocidade aproximadamente constante, indo e voltando entre os lados do ressonador. Ressonadores podem ser vistos como sendo feito de milhões de acopladas partes móveis (tais como átomos). Assim, eles podem ter milhões de frequências de ressonância, embora apenas alguns possam ser utilizados em ressoadores práticos. As ondas que se deslocam opostamente interferir uns com os outros para criar um padrão de ondas estacionárias no ressonador. Se a distância entre os lados é d , o comprimento de uma viagem de ida é $2d$. A fim de causar ressonância, a fase de uma onda sinusoidal após uma viagem de ida tem de ser igual à fase inicial, causando uma interferência construtiva. Assim, a condição de ressonância em um ressonador é que a distância de ida e volta, $2d$, seja igual a um número inteiro do comprimentos de onda:

$$2d = N\lambda \quad (43)$$

Se a velocidade de uma onda é c , assim as frequências de ressonância são dada por:

$$f = \frac{Nc}{2d} \quad (44)$$

Assim, as frequências ressonantes de ressoadores, chamados modos normais, são múltiplos igualmente espaçados (harmônicos) de uma menor frequência chamada de frequência fundamental. A análise acima assume que o meio no interior do ressonador é homogênea, de modo às ondas viajar a uma velocidade constante, e que a forma do ressonador é uniforme. Se o meio no interior do ressonador é não homogêneo ou tem uma forma não uniforme, como um cilindro ou uma cavidade de micro-ondas cilíndrica, as frequências de ressonância pode não ocorrer em múltiplos igualmente espaçados da frequência fundamental. Pode haver tal série de várias frequências de ressonância de um ressonador único, o que corresponde a diferentes modos de ressonância.

Um circuito elétrico constituído por componentes discretos podem atuar como um ressoador quando ambos um indutor e condensador estão incluídos. Oscilações são limitadas pela inclusão de um resistor, que estará presente, mesmo se não especificamente incluídos, devido à resistência dos enrolamentos do indutor. Tais circuitos ressonantes também são chamados de circuitos RLC.

Em eletromagnetismo uma cavidade ressonadora é um condutor oco bloqueada em ambas as extremidades e ao longo da qual uma onda eletromagnética pode ser suportada. Pode ser visto como um guia de ondas em curto-circuito em ambas as extremidades. A cavidade tem superfícies interiores que refletem uma onda de uma frequência específica. Quando uma onda ressonante entra numa cavidade ele fica ressonando dentro da cavidade, com perda baixa (uma onda estacionária). Como mais ondas entram na cavidade estas ondas se combinam aumentando a intensidade. Assim um ressoador é um dispositivo cuja característica é ser capaz de confinar ou armazenar ondas acústicas ou eletromagnéticas com frequências bem definidas.

Em geral a geometria e a constituição do ressoador são os principais elementos para se definir quais as frequências das ondas que serão confinadas. A capacidade de um material de interagir com uma onda eletromagnética, devido sua permissividade dielétrica e/ou sua permeabilidade magnética, faz com que o uso de ressoadores serem um método diferenciado para o estudo das propriedades dielétricas.

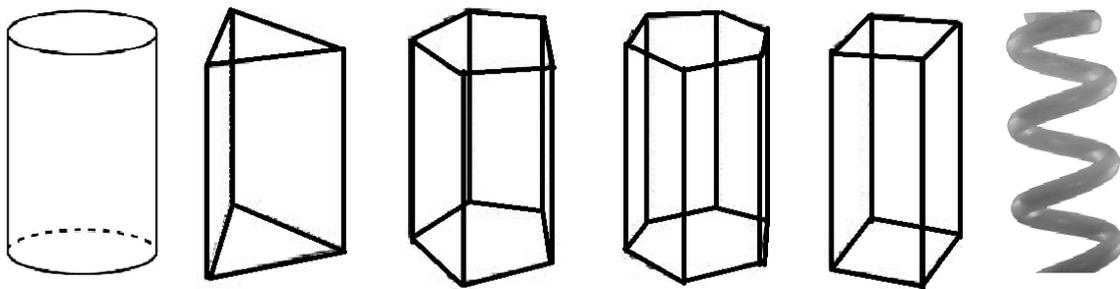
A escolha da geometria de um ressoador dielétrico tem uma grande importância nos estudo das propriedades dielétricas do material, uma vez que a matemática envolvida no cálculo das frequências de ressonâncias e da permissividade dielétricas do ressoador é facilitada quando a geometria for o mais simples possível. As geometrias

mais empregadas devido os cálculos envolvidos serem menos complicados são as geometrias cilíndricas, as esféricas e as retangulares.

A geometria cilíndrica é uma das utilizada por diversos fatores como, por exemplo, a boa simetria que ela possui o que facilita algumas considerações a respeito de sua modelagem, entretanto a geometria esférica apresenta uma simetria muito maior que a cilíndrica, mas na confecção de uma cerâmica sua fabricação se torna mais difícil que uma cilíndrica.

Baseado nos exposto acima se observa que para a fabricação de ressoadores dielétricos alguns fatores devem ser observados como a geometria a ser utilizada e se para a fabricação do ressoador existe muitas barreiras operacionais, para exemplificar este fato pode-se observar na Figura 36 o grau de dificuldade para confecção de vários ressoadores dielétricos.

Figura 36 - Geometrias de ressoadores dieletricos.



Fonte: Próprio autor.

Na literatura os modos de um ressoador cilíndrico são bastantes conhecidos. Para um ressoador cilíndrico pode-se encontrar modos transversais magnéticos (TM), modos transversais elétricos (TE) e modos híbridos (HE). Para uma cavidade cilíndrica as equações gerais para os modos TE e TM são mostradas nas Equações (45) e (46), tem as características do ressoador dielétrico dada pela Figura 37, as principais características dos modos presentes em um ressoador são listados logo abaixo [5] [31] [32] [33] [29]:

- Modo TE: tem como principal característica nenhuma componente do campo elétrico no sentido da propagação;
- Modo TM: tem como principal característica nenhuma componente do campo magnético no sentido da propagação;

- Modo HE /EH: possui componentes do campo elétrico e magnético na direção da propagação, quando a componente do campo elétrico é majoritária os modos híbridos são EH, no caso do campo magnético for majoritário os modos híbridos são denominados HE.
- Modos TEM: não possui nenhuma componente de campo elétrico e magnético na direção da propagação.

$$f_{TE_{npm}} = \frac{c}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\alpha_{np}^2 + \left[\frac{\pi a}{2h} (2m+1) \right]^2} \quad (45)$$

$$f_{TM_{npm}} = \frac{c}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\alpha_{np}^2 + \left[\frac{\pi a}{2h} (2m+1) \right]^2} \quad (46)$$

Onde:

c: velocidade da luz (m s^{-1});

a: raio do ressonador cilíndrico (m);

h: altura do ressonador cilíndrico (m);

μ : permeabilidade magnética do interior do ressonador;

ϵ : permissividade dielétrica do interior do ressonador;

α e α' : raiz da função de Bessel e a derivada da raiz de Bessel;

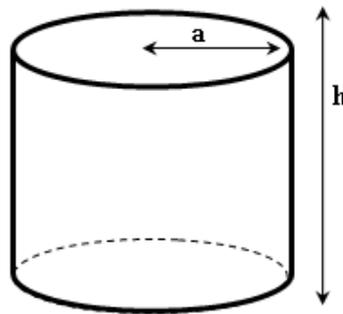
n, p e m: índices relativos à distribuição dos campos elétrico e magnético dentro da cavidade.

As expressões analíticas aproximadas para os modos TE e TM de uma cavidade cilíndrica serão tratadas neste trabalho. O tratamento matemático para a obtenção das mesmas e de alguns modos serão omitida por fugirem o escopo da abordagem dada a este trabalho.

Para uma cavidade cilíndrica os três primeiros modos dominantes serão os modos $TE_{01\delta}$, $TM_{01\delta}$ e o $HE_{11\delta}$, sendo que dependo das condições da cavidade como as dimensões geométricas e da permissividade dielétrica no interior da cavidade terá uma

competição entre os modos $TE_{01\delta}$ e o $HE_{11\delta}$ para ser o modo dominante da cavidade. As condições limite para tentar se estabelecer qual dos dois modos será o dominante pode ser previsto através do gráfico mostrado na Figura 38, onde através das Equações (47), (48) e (49) pode-se estabelecer os limites para cada modo ser o dominante ou de menor frequência.

Figura 37 - Esquema de ressoador dieletrico cilindrico.



Fonte: Próprio autor.

$$f_{TE_{01\delta}} = \frac{2.327c}{2\pi a\sqrt{\varepsilon+1}} \left[1 + 0.2123\left(\frac{a}{h}\right) - 0.008982\left(\frac{a}{h}\right)^2 \right] \quad (47)$$

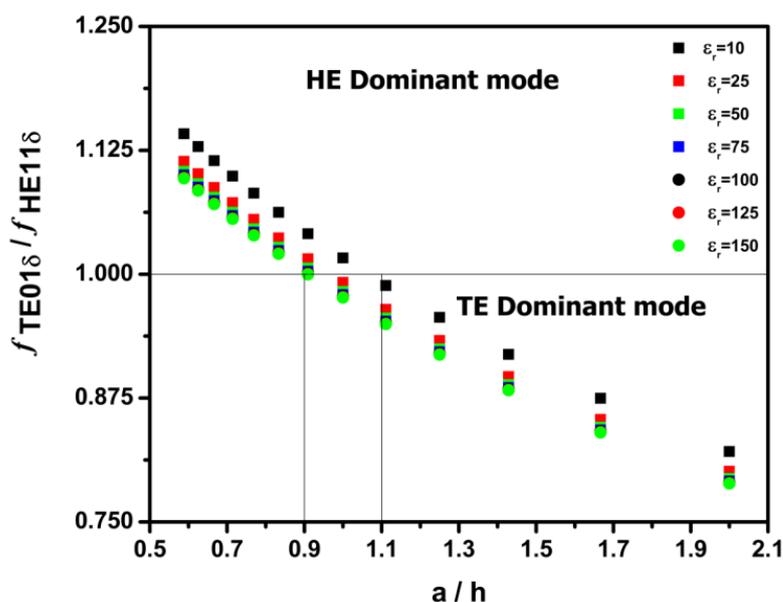
$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi a\sqrt{\varepsilon+2}} \left[0.27 + 0.36\left(\frac{a}{2h}\right) + 0.02\left(\frac{a}{2h}\right)^2 \right] \quad (48)$$

$$f_{TM_{11\delta}} = \frac{c}{2\pi a\sqrt{\varepsilon+2}} \left[\sqrt{(3.83)^2 + \left(\frac{\pi a}{2h}\right)^2} \right] \quad (49)$$

Métodos utilizando cavidades metálicas são bastante utilizados para determinação da permissividade dielétrica de cerâmicas na região de micro-ondas. O método da cavidade cilíndrica permite que seja possível que seja medida a permissividade dielétrica de um material através do deslocamento dos modos da cavidade estudada, como vimos nas Equações (45), (46), (47), (48) e (49), todos os modos podem ser deslocados por um aumento da permissividade dielétrica do meio, o problema desta metodologia é que para a cavidade ser utilizada como um ressoador, o

meio interno da cavidade deve ser homogêneo, ou seja, ter todas suas características elétricas, dielétricas e geometrias uniformes em toda extensão da cavidade, e como visto anteriormente descontinuidades no interior de um ressonador faz com que os modos ressonantes sejam enfraquecidos por não haver uma interferência construtiva entre estes modos. Para que este método seja utilizado adequadamente sem que a amostra não interfira na homogeneidade da cavidade, as amostras devem possuir tamanhos bastante pequenos.

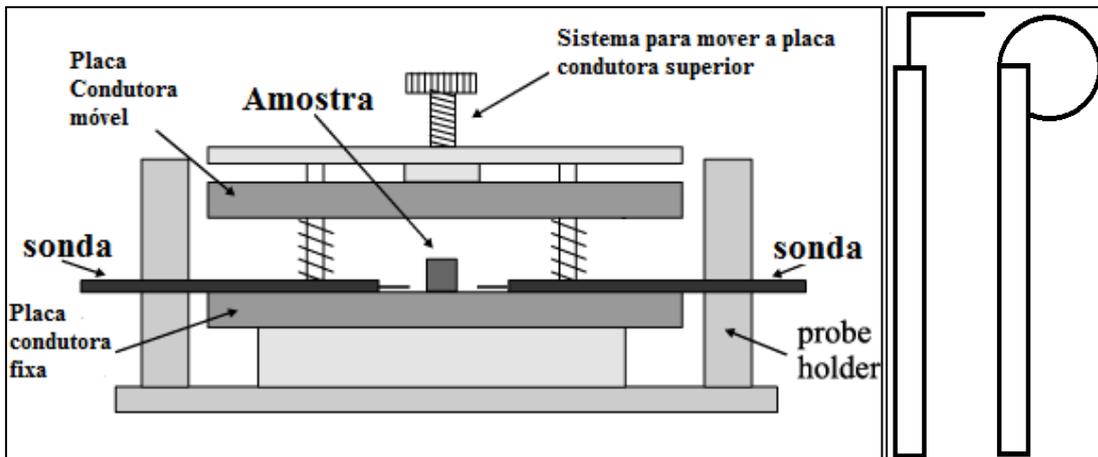
Figura 38 - Diagrama de modos (HE/TE) para um ressonador dielétrico cilíndrico.



Fonte: Próprio Autor.

Baseando no conceito de ressonadores os pesquisadores B. W. Hakki e P. D. Coleman [31] desenvolveram uma metodologia para medir as propriedades dielétricas de um material na região de micro-ondas. A proposta era de usar ressonador dielétrico cilíndrico com duas placas condutoras nas faces superior e inferior do cilindro. Um analisador de rede foi utilizado para enviar um sinal de RF para duas sondas localizadas próximas à amostra e em posições opostas entre si, ver Figura 39. Deve-se observar com bastante atenção a geometria das sondas utilizadas, pois a forma da sonda e como ela está posicionada em relação à amostra são muito importantes para se usar esta metodologia.

Figura 39. Esquema experimental da metodologia de Hakki-Coleman.



Fonte: Próprio Autor

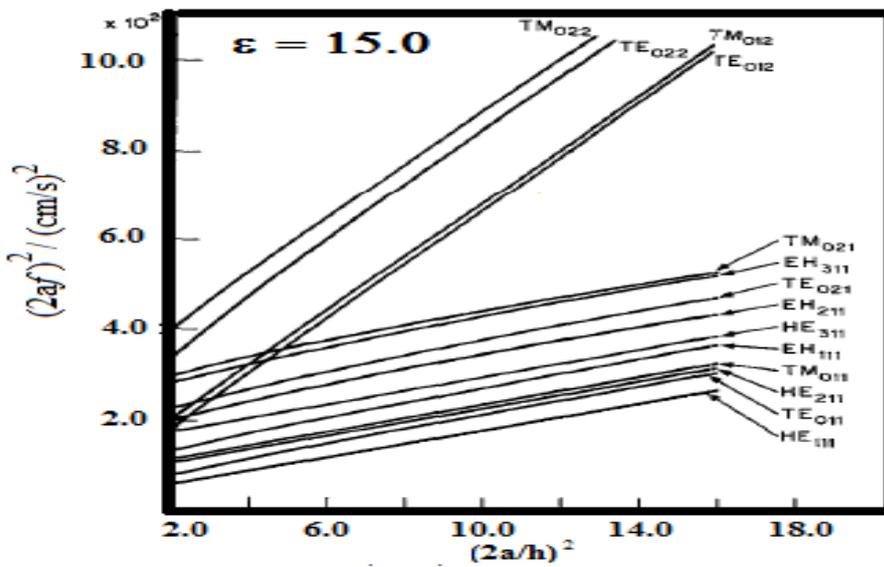
Courtney [61] aprimorou o trabalho de Hakki e Coleman, verificando todos os modos presentes na cavidade dielétrica, bem como que ordem estes modos aparecem. Os modos estão dispostos como visto na Figura 40, nesta figura observa-se que o modo dominante ou de menor frequência é o HE_{111} , tendo que o segundo modo é o TE_{011} para todas as relações de raio/altura. A metodologia modificada por Courtney utiliza o modo TE_{011} por este apresentar como principal característica não sofre influencia de espaços de ar entre a amostra e as placas condutoras, sendo assim um bom modo para análise da permissividade dielétrica. Outra peculiaridade da metodologia é a razão entre o raio com a altura do ressonador, onde um dos requisitos é de que esta relação seja igual ou próxima a um. Esta relação se faz necessário para obter um bom fator de qualidade do modo TE e para amostras de baixa perda dielétrica e para a identificação do modo esta relação se torna uma exigência indispensável.

O fator de qualidade dos modos TE e HE, os principais modos do ressonador cilíndrico, são obtidos pelas expressões abaixo:

$$Q_{HE_{11\delta}} = 0.01007 \varepsilon^{1.3} \frac{a}{h} \left\{ 1 + 100e^{-2.05 \left(\frac{a}{2h} - \frac{1}{80} \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right)} \right\} \quad (50)$$

$$Q_{TE_{01\delta}} = 0.078192 \varepsilon^{1.27} \left\{ 1 + 17.31 \left(\frac{h}{a} \right) - 21.57 \left(\frac{h}{a} \right)^2 + 10.86 \left(\frac{h}{a} \right)^3 - 1.98 \left(\frac{h}{a} \right)^4 \right\} \quad (51)$$

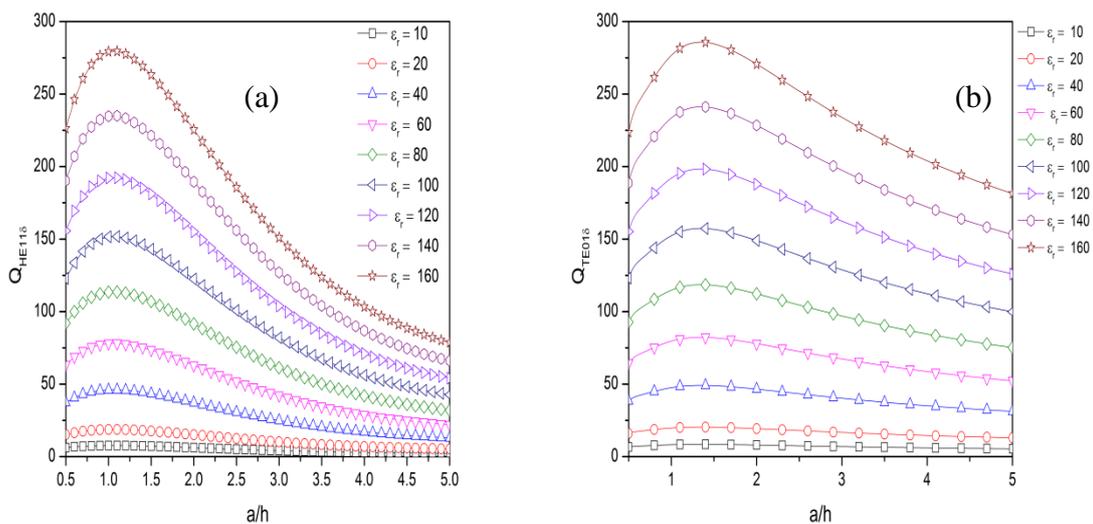
Figura 40. Diagramas dos modos presentes em um ressonador dielétrico.



Fonte: [61]

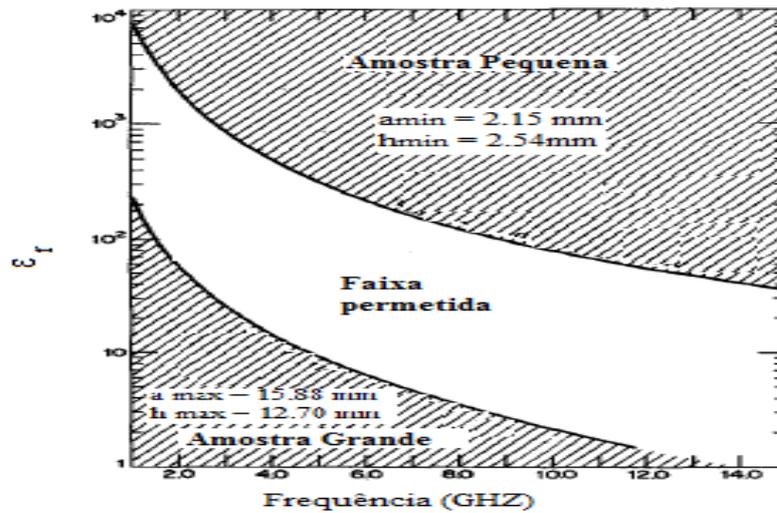
Através das equações (50) e (51) para o fator de qualidade dos modos HE e TE pode-se construir um diagrama para se encontrar em qual a situação o fator de qualidade é melhor para os dois modos, através das figuras (41a) e (41b) pode-se encontrar a situação para o melhor fator de qualidade. Pode-se observar que para todas as permissividades dielétricas testadas encontrar-se a mesma relação de raio/ altura do ressonador, cujo valor desta relação é uma relação próxima a 1.

Figura 41. Fatores de qualidade em função da relação a/h: (a) Modo HE₁₁₈ e (b) Modo TE₀₁₈.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 42. Limites Geometricos para o Método de Courtney.



Fonte: [61]

Outra contribuição do trabalho de Courtney é os tamanhos geométricos permitidos para se utilizar a metodologia, pode-se observar na Figura 42 quais os tamanhos permitidos para utilizar o método com bom nível de segurança. Pode-se observar que os tamanhos mínimos para efetuar a medida são de 2,54 mm tendo a altura máxima cilindros de tamanho máximo de 12,70 mm, para as medidas mínima e máxima para os raios temos 2,15 e 15,88 mm respectivamente [61].

4.4.3 COEFICIENTES DE TEMPERATURA

A estabilidade térmica de um material é de grande importância em ciências aplicadas, isto porque sua aplicabilidade pode ser definida de acordo como este se comporta sob um gradiente de temperatura, como por exemplo, um íon metálico pode facilmente formar complexo a temperatura ambiente e o equilíbrio desta reação pode mudar bruscamente com um leve aumento de temperatura ou por acaso um íon complexo libera ou troca facilmente seus ligante para com o meio (solução) mas novamente o leve aumento da temperatura pode fazer com que este tipo de reação não seja mais favorecida, e em cima deste raciocínio entende-se que um material deva ter as mesmas propriedades observadas in situ e como observadas em outras circunstâncias de temperatura.

Nesta mesma linha de raciocínio, materiais cerâmicos que são aplicados na área de engenharia e circuitaria eletrônica, onde as propriedades que comumente são requeridas (permissividade dielétrica e as impedâncias) do material devam permanecer inalterados durante um gradiente de temperatura. No estudo das propriedades elétricas e dielétricas de materiais cerâmicos é comum observar coeficientes de temperaturas dentre estes se podem citar:

- i. Coeficiente de Temperatura da Capacitância (CTC ou TCC em inglês);
- ii. Coeficiente de Temperatura da Permissividade (CTP ou τ_ϵ);
- iii. Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância (CTFR ou τ_f).

Estes coeficientes de temperatura mostram como variam alguma propriedade de um material dielétrico quando este está sob ação de gradiente de temperatura, no caso de CTC avalia-se como a capacitância de material dielétrico, atuando como a capacitância de um capacitor de placas paralelas varia quando se muda a temperatura em que este material está submetido, o CTP tem como parâmetro avaliado a permissividade dielétrica, onde se observa como esta varia quando a temperatura é modificada em relação à temperatura ambiente, tanto o CTC quanto o CTP são coeficientes obtidos em uma faixa de frequência que compreende a região de radiofrequência. O τ_f é obtido em frequência na região de micro-ondas, este coeficiente avalia o comportamento da frequência do modo ressoante com a mudança de temperatura ao qual o dielétrico esta submetido. Os três coeficientes de temperatura são obtidos através das Equações (52), (53) e (54).

$$TCC = \frac{1}{C_i} * \frac{\Delta C}{\Delta T} * 10^6 \quad (52)$$

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon_i} * \frac{\Delta \epsilon}{\Delta T} * 10^6 \quad (53)$$

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} * \frac{\Delta f}{\Delta T} * 10^6 \quad (54)$$

Os arranjos experimentais para as medidas de CTC e do CTP são de uma pastilha cerâmica tendo em suas faces superior e inferior um filme condutor depositado, formando assim um capacitor cerâmico de placas paralelas, este arranjo é então inserido dentro de uma câmara de aquecimento, tendo as propriedades dielétricas do material

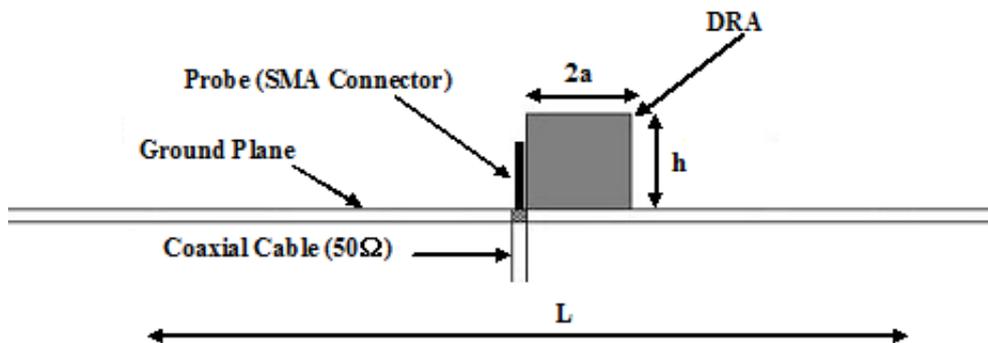
estudas numa faixa de 30 a 100 °C, faixa comumente utilizada. Para a análise do τ_f o arranjo experimental utilizado foi o utilizado para o estudo dielétrico através do método de Hakki-Coleman onde este arranjo foi inserido em uma câmara de aquecimento e seu calculo foi realizado acompanhando o deslocamento do modo TE_{011} com a variação de temperatura, novamente a faixa de temperatura estudada foi de 30 a 100°C [2] [5] [32] [48] [54] [55] [56].

4.5 ANTENAS RESSADORAS DIELÉTRICAS

Uma antena ressoadora dielétrica (DRA) apresenta diversas configurações como pode ser vista na Figura 43. A utilização de ressoadores dielétricos como antenas surgiu com grandes atrativos por apresentar as seguintes características:

- Tamanho reduzido;
- Baixas perdas;
- Largura de banda maior em comparação com uma antena microstrip;
- Fácil fabricação;
- Baixo custo.

Figura 43. Configuração de uma DRA.

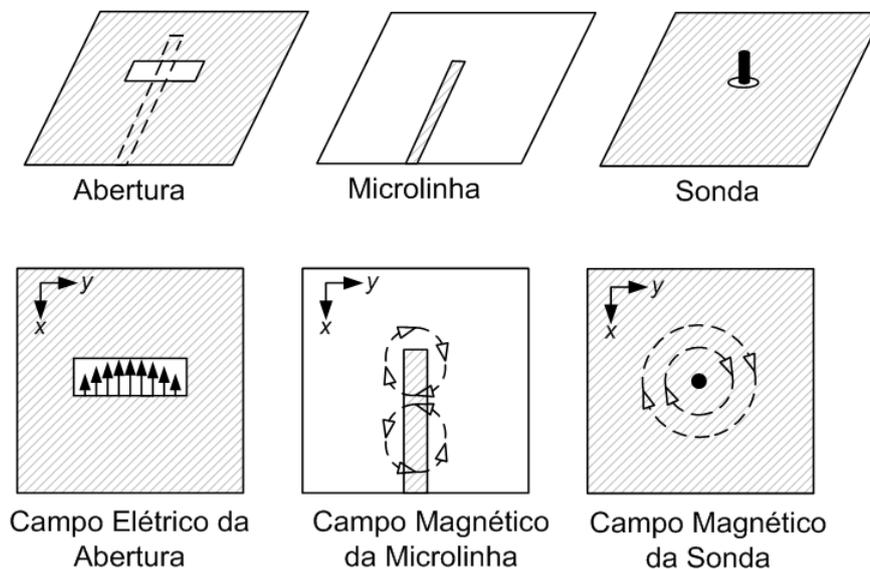


Fonte: Próprio Autor.

As DRAs também tem a versatilidade de ter uma variedade de tipos de alimentação, como visto na Figura 44, podem ver os três principais tipos de alimentação de DRAs, estes diversos tipos de alimentação tem grande influencia no projeto de uma antena, pois dependendo do tipo podem-se excitar determinados modos da DRA, como

por exemplo, uma alimentação através de uma sonda do tipo coaxial pode excitar os modos TE ou HE de uma DRA.

Figura 44. Tipos de alimentação de uma DRA.



Fonte: [54]

Cada geometria deve ser escolhida de acordo a atender os requisitos de projeto de uma antena, como por exemplo, sua fabricação como visto anteriormente. Outros fatores como uma antena ter ou não uma polarização circular, ter sua modelagem matemática bem definida, ou seja, conhecer bem os modos presentes na DRA e quais os dominantes. Uma das mais conhecidas que atendem a um grande número destas exigências é a DRA cilíndrica, que possui uma modelagem bem conhecida e bem discutida na literatura, sua confecção é bem simples e a alimentação dependendo do tipo pode ser feita em qualquer ponto da DRA.

Devido sua simetria a alimentação pode estar localizada em qualquer ponto área lateral da DRA. Diferentemente da metodologia de Courtney, as frequências dos modos ressonantes são bastante sensíveis a espaços de ar entre a antena e o plano de terra. [29] [33] [48] [54].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será abordado os resultados obtidos na caracterização estrutural e dielétrica das cerâmicas feitas neste trabalho. Os resultados serão divididos em quatro blocos. No primeiro bloco um estudo estrutural e dielétrico do CTO e do BTNO para validar as sínteses empregadas e obter os parâmetros dielétricos necessários para a elaboração dos compósitos. No segundo bloco irá se concentrar nos estudos dielétricos dos compósitos. No terceiro bloco será discutida a aplicação destas cerâmicas como antenas ressoadoras dielétricas e no quarto e último bloco serão discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento de uma metodologia de obtenção do τ_f .

As caracterizações (estrutural e elétrica) das cerâmicas de CTO e de BTNO se fez necessário por vários motivos. Como visto nos primeiros capítulos as propriedades finais de um material estão intrinsicamente associados a sua síntese, no caso das sínteses das cerâmicas utilizadas neste trabalho optou-se por fazer algumas mudanças com o intuito de melhorar as propriedades finais das cerâmicas e tentar melhorar o processo de síntese, como por exemplo, diminuir a temperatura de calcinação. As duas cerâmicas propostas foram estudadas pelo LOCEM e suas sínteses são descritas em trabalhos desenvolvidos pelo grupo [55] [48] [36]. A principal característica modificada em relação a estes trabalhos são a do material empregado para confecção dos reatores e esferas que eram constituídos basicamente de aço inox. Para se melhorar as perdas dielétricas das cerâmicas de CTO e BTNO foi realizada a troca do material que compõe as esferas e o reator, trocando por esferas de cerâmicas de óxido de zircônio e um material polimérico conhecido por poliacetal, respectivamente. Com estas modificações esperasse que as propriedades dielétricas sejam melhoradas devido a remoção de uma possível fonte de ferro na síntese e moagem.

Outra consideração a respeito das modificações realizadas no processo de moagem está associada à composição do material do reator, por ser um polímero este não apresenta a mesma dureza do aço inox e ao analisar os impactos das esferas com as paredes do reator pode-se considerar que estes impactos serão amortecidos, ou seja, parte da energia que seria utilizada para promover uma reação ou para diminuir o tamanho de grão dos reagentes seria perdida pelo amortecimento dos impactos das esferas pelas paredes do reator. Outra modificação realizada foi no tamanho das esferas

utilizadas onde se passou a utilizar esferas cerâmicas de 2,5 mm de diâmetro enquanto nos trabalhos R.R. Silva [36], A. D. S.B. Costa [55] e M.R.P. Santos [48] utilizavam esferas de aço inox com diâmetro de 10,0 mm, o fato de se ter esferas de tamanho menores leva a proporcionar uma maior área de contato entre esferas e material a ser moído. A relação de massa de esferas para a massa de reagente utilizada foi a empregada nestes trabalhos.

Devido às modificações realizadas no processo de moagem, outras temperaturas foram testadas em relação às utilizadas por R.R. Silva [36] e M.R.P. Santos [48] para verificar a formação ou não do CTO e do BTNO.

5.1 FASES PURAS

5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

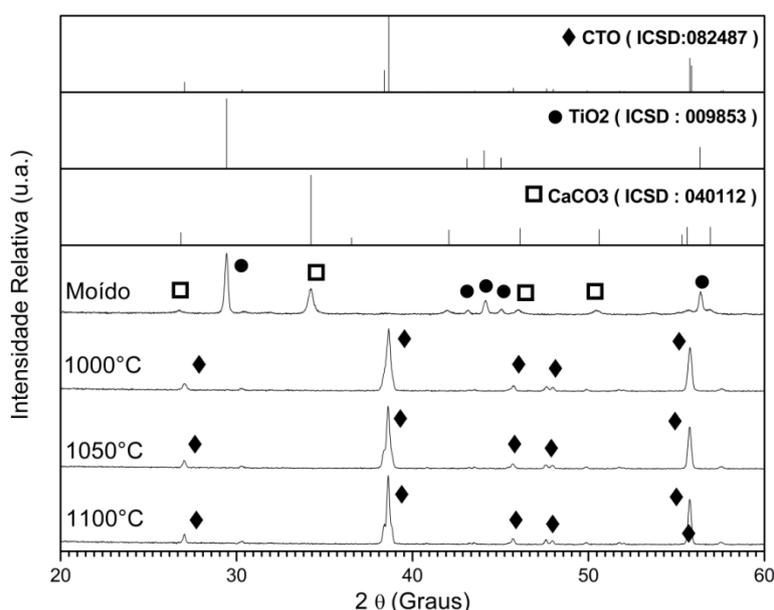
Os produtos obtidos das reações, Equações (10) e (11) propostas para a síntese do CTO e do BTNO foram analisados por Difração de Raios-X. Os produtos obtidos pela moagem e pelo processo de calcinação dos reagentes ativados por moagem foram analisados e os difratogramas obtidos comparados com um banco de dados do ICSD e através do refinamento Rietveld, para confirmação das estruturas sugeridas pela análise através do banco de dados do ICSD.

Os parâmetros observados nesta seção foram os principais picos de difração de cada estrutura cristalina, os parâmetros R_{wp} e S do refinamento Rietveld para acompanhar a evolução do refinamento das estruturas propostas. O tamanho de cristalito também foi analisado tanto pelo método de Scherer e por Williamson-Hall. Outros parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld também foi coletado para efeito de elucidar resultados obtidos por outras técnicas como a densidade do monocristal das estruturas cristalinas refinadas e as porcentagens mássicas e molares caso haja a possibilidade de ter duas ou mais estruturas num mesmo processo de refinamento Rietveld.

5.1.1.1 SÍNTESE DO CTO

Os difratogramas dos produtos obtidos da reação proposta para o CTO nos processos de moagem e de calcinação dos reagentes ativados são mostrados na Figura 45, onde os difratogramas obtidos são comparados com os padrões de difração do CTO, TiO_2 e CaCO_3 para observar qualitativamente a formação do CTO e/ou a presença dos reagentes nos processos de moagem e de calcinação ou a formação de alguma outra estrutura cristalina.

Figura 45. Identificação das fase presentes nas amostra calcinadas e moídas de CTO.



Fonte: Próprio Autor.

A análise dos difratogramas da Figura 45, permite observar que os produtos obtidos no processo de moagem são compostos pelos reagentes, ou seja, o processo de moagem apenas teve a função de homogeneizar e de diminuir o tamanho de grão dos reagentes, ou seja, deixando os reagentes com uma maior área ativa e isto é justificado pela ausência dos picos de difração em $38,5^\circ$ e $56,5^\circ$ que são característicos da estrutura cristalina do CTO. Para os processos de calcinação observa-se que os picos de difração dos reagentes (TiO_2 e CaCO_3) não aparecem como visto no difratograma dos produtos obtidos na moagem, apresentando apenas os picos de difração correspondente ao CTO.

Nesta primeira análise qualitativa dos picos de difração constatou-se que não houve formação no processo de moagem, descartando assim uma possível síntese

através da mecano síntese para o procedimento de moagem adotado, sendo que há a possibilidade de obtenção do CTO através da mecano síntese por um período maior de moagem ou através de uma mudança da modelagem dos reatores (volume, relação massa de esfera, material do reator, velocidade de rotação, etc.), sendo que estas possibilidades não foram testadas neste trabalho.

Identificadas as possíveis estruturas que representam os padrões de difrações apresentados na Figura 45, passou-se ao processo de refinamento através do método Rietveld, nesta etapa optou-se por não tentar fazer o refinamento das estruturas sugeridas para os produtos obtidos no processo de moagem porque a intenção é a síntese do CTO e mesmo que no período de moagem houvesse o início da formação do CTO a quantidade não é perceptível. O processo de refinamento consistiu em obter o arquivo contendo as informações do padrão do CTO (ICSD: 082487) através do banco de dados da Capes e utilizando o programa DBWS e em conjunto com uma interface gráfica DBWtools, do Laboratório de Difração de Raios-X da UFC, foram feitos os refinamentos para as estruturas sugeridas para os produtos obtidos nos processos de calcinação, fazendo os ajustes no parâmetros de rede e as posições atômicas.

Os resultados obtidos no processo de refinamento Rietveld dos parâmetros são mostrados na Tabela 7, nesta observa-se que os valores de R_{wp} para todas as amostras de CTO refinadas apresentam valores abaixo de 10, como visto anteriormente o R_{wp} é uma figura de mérito e quanto menor seu valor e mais próximo do valor unitário melhor será o difratograma calculado pelo programa DBWS, assim a fase proposta para o refinamento está de acordo com o resultado experimental. Alguns trabalhos na literatura citam que os melhores refinamentos devem ter valores de R_{wp} , S e D_{DW} [62] dentro de uma faixa de confiabilidade, assim para o parâmetro R_{wp} seus valores devem estar entre 10 e 20 para (para difratogramas obtidos por Difração de Raios-X), para o parâmetro S os valores devem estar entre 1 e 1,5, o parâmetro D_{DW} deve ter valores próximo de 2. Os resultados do refinamento Rietveld para as amostras da síntese do CTO em três temperaturas diferentes (1000, 1050 e 1100°C) mostraram que a fase proposta (ICSD: 082487) para as medidas de raios-x foram adequadas. Entretanto os valores obtidos para o parâmetro S mostrou um valor abaixo de um, o que é explicado na literatura [62] que para valores de S abaixo de uma unidade existem três causas possíveis que são o ajuste inadequado para a radiação de fundo ou número de parâmetros utilizados maiores do que o necessário ou tempo de contagem insuficiente, visto que o padrão de contagem

(velocidade de medidas) oferecida pelo grupo de Difração de Raios-X é baixo devido a grande demanda do laboratório, uma possível causa do parâmetro ter um valor abaixo do valor ideal é o numero maior de parâmetros ajustados e a velocidade de medida ser muito alta ocasionando um tempo de contagem baixo.

Tabela 7. Parametros obtidos pelo refinamento Rietveld para o CTO.

Parâmetro	Temperatura de calcinação.		
	1000 °C	1050°C	1100°C
R _{wp}	8,30	8,44	8,81
R Bragg	2,81	4,06	3,85
S	0,76	0,79	0,78
D _{DW}	1,21	1,19	1,21
Grupo Espacial	D _{2h}	D _{2h}	D _{2h}
a	5,385	5,384	5,384
b	5,443	5,443	5,442
c	7,645	7,647	7,646
L _c (Scherer)	48,93	56,85	63,15
L _c (Williamson-Hall)	38,17	53,19	74,63
	-	57,14	60,98
Micro Deformação	-6,66x10 ⁻⁴	-1.50x10 ⁻⁴	-1.63x10 ⁻⁴
	-	0,00	2.76x10 ⁻⁴
ρ (g cm ⁻³)	4,032	4,032	4,033

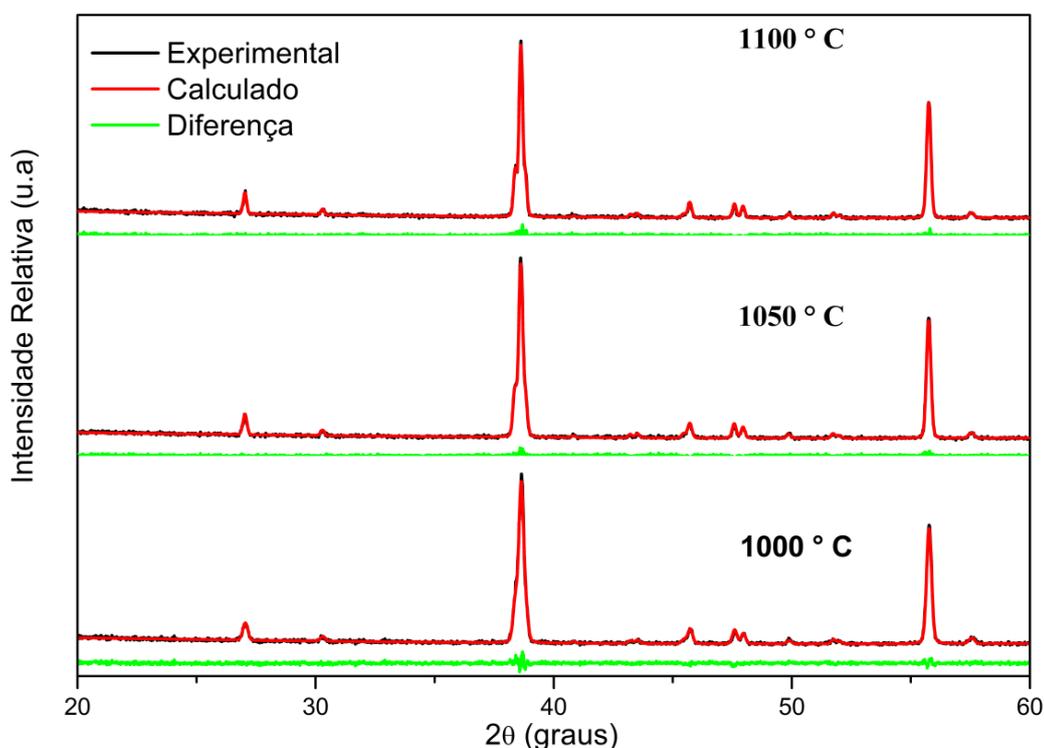
Fonte: Próprio Autor. L_c = tamanho do cristalito (nm).

Os Valores do parâmetro de Durbin-Watson aparecem abaixo de 2, o que pode ter sido causado também pelo baixo tempo de contagem na medida de raios-x o que causa uma grande dispersão dos valores do resíduo, como visto na Figura 46, pode-se observar que devido a velocidade de medida, os resíduos referentes aos anglos dos principais picos de difração das amostras mostram que a contagem não foi suficiente para ter uma melhor resolução dos picos minimizando assim o resíduo. Outro parâmetro analisado é o valor de R_{Bragg} que é utilizado na indicação dos modelos para cada fase, sendo influenciado muito mais por parâmetros estruturais que por parâmetros instrumentais. Valores permissíveis para R_{Bragg} em análises de Rietveld via Difração de

Raios-X chegam aos 9%, mas valores ótimos próximos a 3% são facilmente alcançados para fases majoritárias de perfil simples, o que ratifica a estrutura proposta para os três difratogramas e também os valores S e D_{DW} obtidos.

Os refinamentos realizados com as amostras de CTO calcinadas a 1000, 1050 e 1100°C se mostram bastantes satisfatórios, como são mostrados na Figura 46, onde estão os gráficos relativos aos difratogramas da medida de difração, do difratograma obtido pelo refinamento e o resíduo referente à diferença entre o experimental e o obtido pelo refinamento.

Figura 46: Refinamento Rietveld das medidas experimentais de CTO nas temperaturas de calcinação utilizadas.

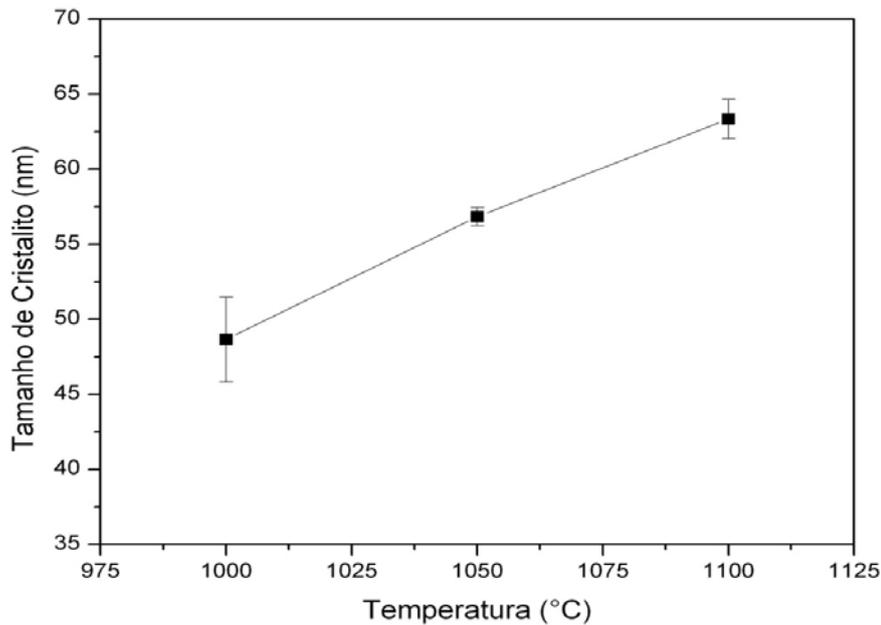


Fonte: Próprio Autor.

Os tamanhos de cristalitos foram obtidos pelo método de Scherer e por Williamson-Hall, as microdeformações também foram calculadas. Observou-se também que o tamanho do cristalito aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, o que é explicado uma vez que quanto maior a energia fornecida pelo aumento da temperatura de calcinação maior será a probabilidade de o grão crescer como pode ser visto na Figura 47. O tamanho de cristalito para as amostras de CTO, calculadas pelo método de Scherer, apresentaram tamanhos nanométricos com valores que variam de 48

a 63 nm. Obter cerâmicas com tamanhos de cristalito muito pequeno é muito importante no processo de fabricação de materiais cerâmicos, uma vez que quanto menor o tamanho de cristalito a compactação destes óxidos se torna mais eficiente.

Figura 47: Tamanho de cristalito das cerâmicas baseadas no CTO para as temperaturas de calcinação testadas.



Fonte: Próprio Autor.

O método de Williamson-Hall foi utilizado para analisar a microdeformação das cerâmicas e com isso calcular o tamanho de cristalito com uma melhor precisão, uma vez que o método de Scherer não leva em consideração qualquer microdeformação que um cristal possa vir a ter.

Para a temperatura de 1000 °C foi observado que o valor do tamanho de cristalito obtido pelo método de Williamson-Hall difere do método de Scherer devido a microdeformação apresentada (Tabela 7), outro fator observado é que através do perfil do gráfico de Williamson-Hall a existência de cristalitos de mesmo tamanho e com a mesma microdeformação, como visto na Figura 48a.

Para a temperatura de 1050 °C foi observado através Tabela 7 e da Figura 48b uma não homogeneidade dos cristalitos como observado na temperatura de 1000 °C,

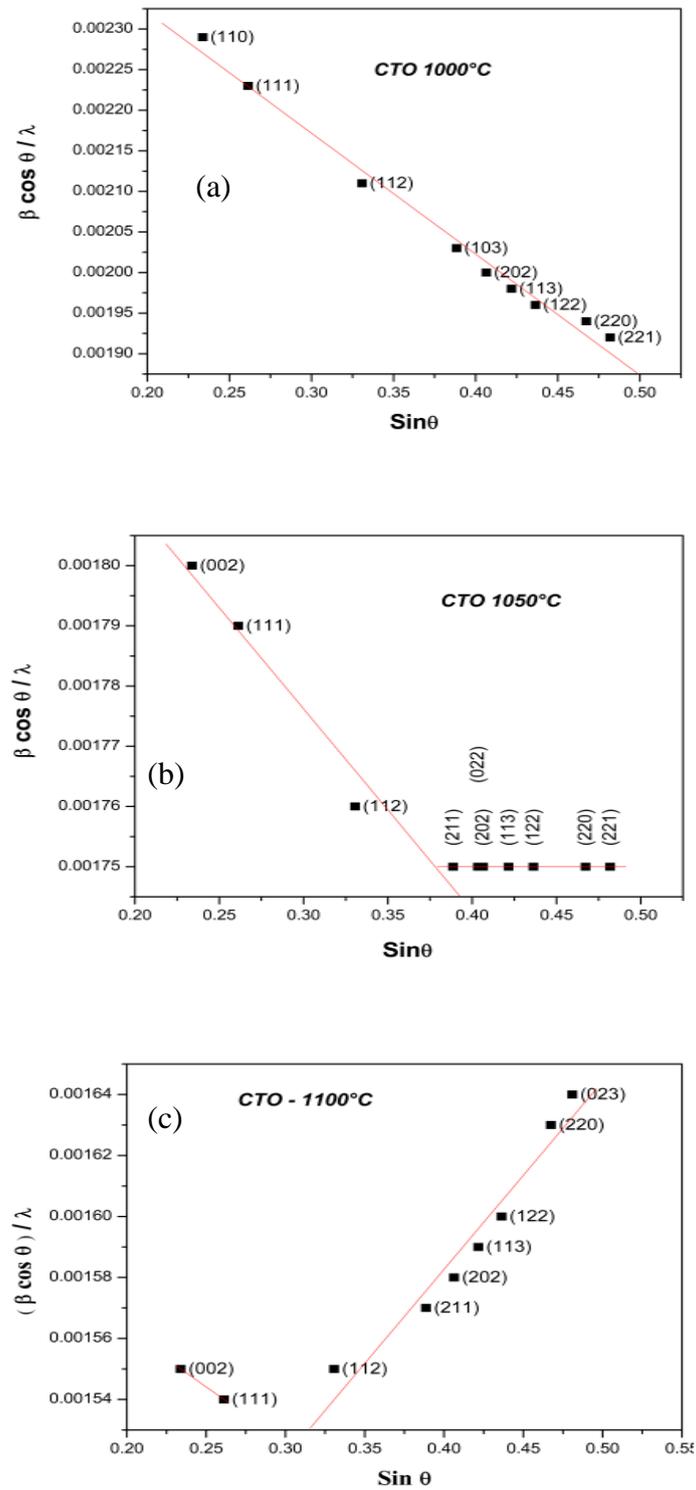
mas sim uma distribuição de dois tamanhos de cristalitos, também diferente do tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherer, onde um apresenta uma microdeformação de ($L_c = 53,19 \text{ nm}$; $\varepsilon = -1,52 \times 10^{-4}$) e outro sem microdeformação ($L_c = 57,14 \text{ nm}$; $\varepsilon = 0,00$).

Para a temperatura 1100°C pode-se observar que não há uma uniformidade de tamanho e de microdeformação, isto poder ser visto na Figura 48c, onde se podem notar dois comportamentos lineares evidenciando dois tipos de microdeformação e dois tamanhos de cristalito para o tamanho de cristalito de $74,63 \text{ nm}$ tem-se uma microdeformação de $-1,63 \times 10^{-4}$ e para o tamanho de cristalito $60,98 \text{ nm}$ tem-se uma microdeformação de $2,76 \times 10^{-4}$.

Observou-se também que os valores de tamanho de cristalito, assim como observado no estudo pela equação de Scherer que os tamanhos de cristalitos crescem com o aumento da temperatura de calcinação.

Após análise da síntese do CTO por Difração de Raios-X observou-se que a formação do titanato de cálcio na primeira temperatura de calcinação (1000°C) testada não sendo observada a presença de nenhuma outra fase além CTO na etapa de calcinação, também se observou a formação da fase pretendida com tamanhos nanométricos para todas as temperaturas testadas, tal observação é confirmada com a análise dos difratogramas pela metodologia de Scherer e Williamson - Hall. Não houve evidência de formação do CTO através da moagem dos reagentes, mesmo utilizando a configuração dos reatores utilizados em trabalhos envolvendo mecanosíntese, mas isto não quer dizer que o CTO não possa ser formado por tal rota sintética. Através dos estudos de Difração de Raios-X de todas as amostras testadas pode-se concluir que a melhor temperatura de calcinação a ser adotada é a temperatura de 1000°C por ser a menor temperatura empregada já com a formação completa do CTO, por possuir melhor uniformidade dos grãos e por apresentar menor tamanho de cristalito.

Figura 48. Gráficos de Williamson-Hall para amostras de CTO : (a) 1000°C, (b).1050°C e (c) 1100°C.



Fonte: Próprio Autor.

5.1.1.2 SÍNTESE DO BTNO

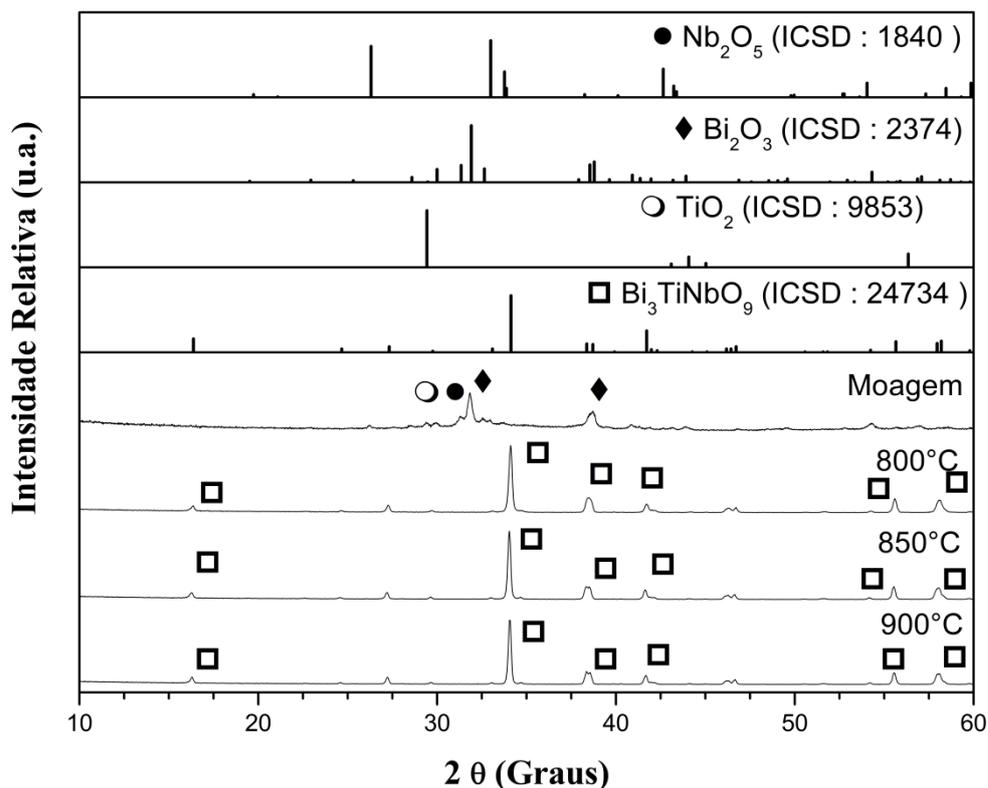
Na síntese do BTNO, reação proposta na equação (11), os produtos obtidos através da moagem e do processo de calcinação dos reagentes ativados por moagem em três diferentes temperaturas de calcinação foram analisados por Difração de Raios-X para se verificar a formação da estrutura cristalina do BTNO e verificar em que temperatura de calcinação há ou não a formação do BTNO. Numa primeira etapa foram analisados os picos de difração dos difratogramas experimentais para verificar se estes picos correspondem aos da estrutura cristalina do BTNO ou dos reagentes ou de alguma outra estrutura cristalina formada durante o processo de calcinação ou de moagem.

Pode-se observar que no processo de moagem dos reagentes não há evidência da formação do BTNO, uma vez que os principais picos de difração do BTNO ($16,4^\circ$; $27,3^\circ$; $34,1^\circ$ e $46,7^\circ$) não estão presentes no difratograma mostrado na Figura 49 para o difratograma dos produtos obtidos após o processo de moagem, através da comparação dos picos existentes no difratograma verifica-se que os possíveis candidatos para representar o padrão de difração são os reagentes utilizados, ou seja, Bi_2O_3 , TiO_2 e Nb_2O_5 .

Visto que o processo de moagem serviu apenas para homogeneizar e diminuir o tamanho de cristalito dos reagentes deixando-os com uma maior área ativa podendo facilitar a síntese por calcinação. Para os difratogramas dos produtos obtidos para as temperaturas de calcinação testadas (800 , 850 e 900°C) observa-se que as linhas de difração correspondem às linhas de difração da estrutura do BTNO, também se observa a ausência dos principais picos de difração dos reagentes o que leva a interpretar que a síntese aconteceu com completo consumo dos reagentes.

Apesar dos difratogramas para as amostras moídas (Figura 49) mostrar apenas picos referentes basicamente aos picos de difração do óxido de bismuto, pode-se ver que na região do pico de maior intensidade (em torno de $2\theta = 32^\circ$) que há também coincidências com os picos de difração dos óxidos de nióbio e com os do óxido de titânio. Devido ao peso e o tamanho dos átomos de bismuto as intensidades dos picos de difração do óxido de bismuto se sobressaem dos demais óxidos reagentes e observa-se também que se trata de um pico bastante largo fazendo com que se compreenda que seja uma convolução dos picos dos reagentes.

Figura 49. Identificação das fases presentes nas amostras calcinadas e moídas de BTNO.



Fonte: Próprio Autor.

Para o refinamento utilizou-se apenas os difratogramas dos produtos obtidos do processo de calcinação, como no processo de moagem não há evidência de formação do BTNO, o difratograma obtido será omitido do processo de refinamento. Para o refinamento utilizou-se o padrão cristalográfico obtido do ICSD (ICSD: 24734) acompanhando a evolução dos parâmetros R_{wp} , S , D_{DW} e R_{Bragg} para confirmar se a estrutura cristalina sugerida através da análise qualitativa dos picos de difração é a correta.

Pode-se observar que os refinamentos foram bastante satisfatórios onde analisando os gráficos da Figura 50, nota-se que a diferença entre o difratograma experimental e o difratograma simulado é muito pequena, também se evidencia que os refinamentos realizados foram satisfatórios pela análise dos parâmetros obtidos ao final de cada refinamento, como é mostrado na Tabela 8, onde os valores de R_{wp} apresentaram valores entre 12,93 e 13,32 que está dentro do limite onde se considera um bom refinamento. O parâmetro S também mostraram valores dentro do limite aceitável entre 1,33 e 1,36. O R_{Bragg} mostrou valores abaixo de 9, compreendendo entre 5,44 e

6,37, novamente mostrando que os parâmetros de rede estão em boa concordância entre o difratograma experimental e o simulado. Novamente os desvios dos valores de S e de D_{DW} podem ser associados à velocidade de medida, como visto anteriormente, entretanto isso não compromete a validação das fases propostas uma vez que os parâmetros R_{wp} e R_{Bragg} estão dentro dos limites para se considerar um bom refinamento.

Tabela 8. Parametros do refinamento Rietveld para amostras de BTNO calcinadas.

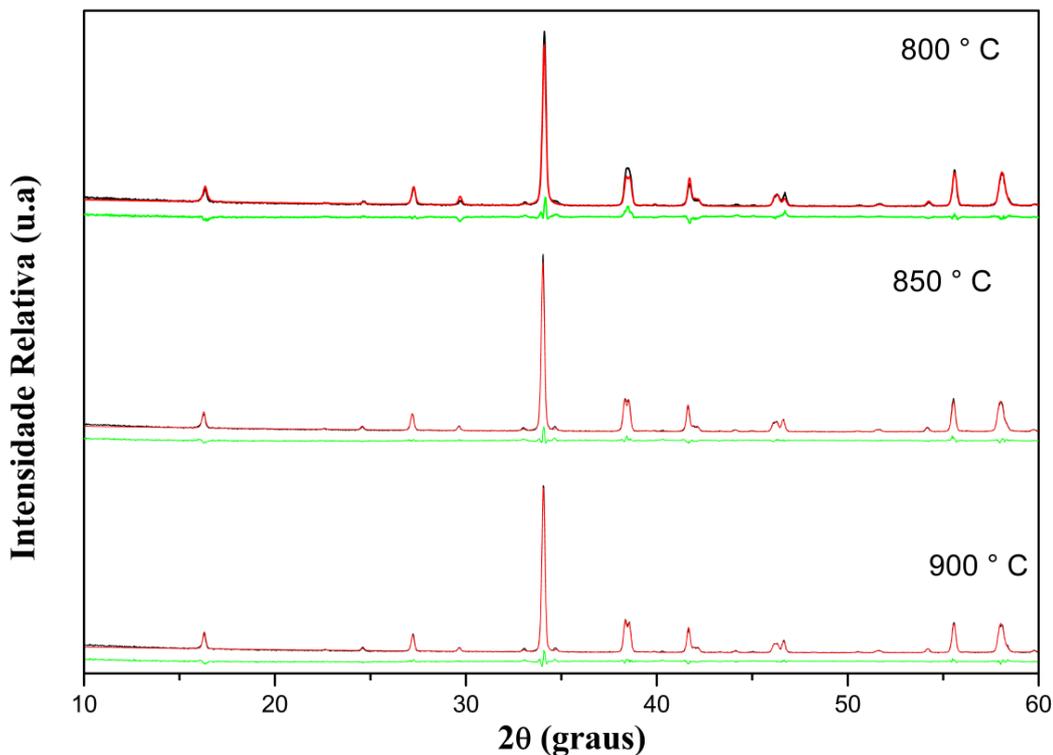
Parâmetro	Temperatura de calcinação.		
	800 °C	850°C	900°C
R_{wp}	13,25	12,93	13,32
R Bragg	6,13	6,37	5,44
S	1,33	1,33	1,36
D_{DW}	0,30	0,28	0,38
Grupo Espacial	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
a	5,435	5,435	5,435
b	5,407	5,406	5,406
c	25,097	25,103	25,103
L_c (Scherer)	48,09	52,85	53,55
L_c (Williamson-Hall)	41,84	46,73	52,63
	59,52	86,96	79,37
Micro Deformação	$-5,59 \times 10^{-4}$	$-5,81 \times 10^{-4}$	$-2,52 \times 10^{-4}$
	$4,25 \times 10^{-4}$	$8,45 \times 10^{-4}$	$7,29 \times 10^{-4}$
ρ (g cm ⁻³)	8,214	8,214	8,214

Fonte: Próprio Autor. L_c = tamanho de cristalito (nm).

O tamanho de cristalito foi calculado para todas as amostras calcinadas pelos dois métodos, Scherer e Williamson-Hall, os tamanhos são apresentados na Tabela 8 que mostra todos os valores calculados estão abaixo de 100 nm e assim apresentando tamanhos nanométricos. O aumento da temperatura de calcinação favoreceu o aumento do tamanho de cristalito, isto pode ser observado na Tabela 8 e na Figura 51. Tal comportamento é visto tanto no método de Scherer (tamanhos variando de 48 a 53 nm) como no método de Williamson-Hall (tamanhos variando de 41 a 86). Uma distribuição de tamanhos de cristalitos e de microdeformação foi observada nos produtos obtidos no processo de calcinação, como é visto na Figura 52 e na Tabela 8. As microdeformações apresentaram uma variação com o aumento de temperatura como é observado na Tabela

8. Observa-se também que o crescimento dos cristalitos é menos acentuado depois de 850°C, como é visto nos dois métodos, Figura 51e Tabela 8.

Figura 50. Refinamentos Rietveld para as amostras calcinadas de BTNO.



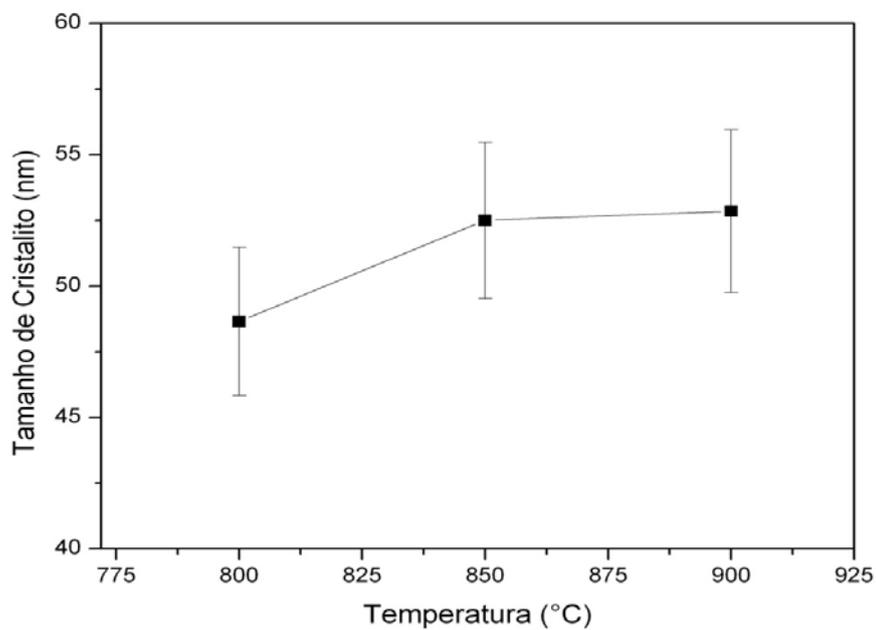
Fonte: Próprio Autor.

Após análise da síntese do BTNO por Difração de Raios-X pode-se observar que a formação do niobato de bismuto e titânio na primeira temperatura de calcinação (800°C) testada, não sendo observada nenhuma formação de outra estrutura cristalina na etapa de calcinação, também observou a formação da fase pretendida com tamanhos nanométricos para todas as temperaturas testadas, tal observação é confirmada com a análise dos difratogramas pela metodologia de Scherer e Williamson - Hall. Não houve evidência de formação do BTNO no processo de moagem dos reagentes, mesmo utilizando a configuração dos reatores utilizados em trabalhos envolvendo mecanossíntese, o que sugere que a modelagem e ou tempo de moagem não são os mais adequados para a formação do BTNO por mecanossíntese.

O fato de não haver formação do BTNO na etapa de moagem sugere que se fosse alterado alguns parâmetros da modelagem utilizada neste trabalho poderia ser obtida a fase do BTNO por mecanossíntese. Através dos estudos de Difração de Raios-X de todas as amostras testadas pode-se concluir que a melhor temperatura de calcinação a

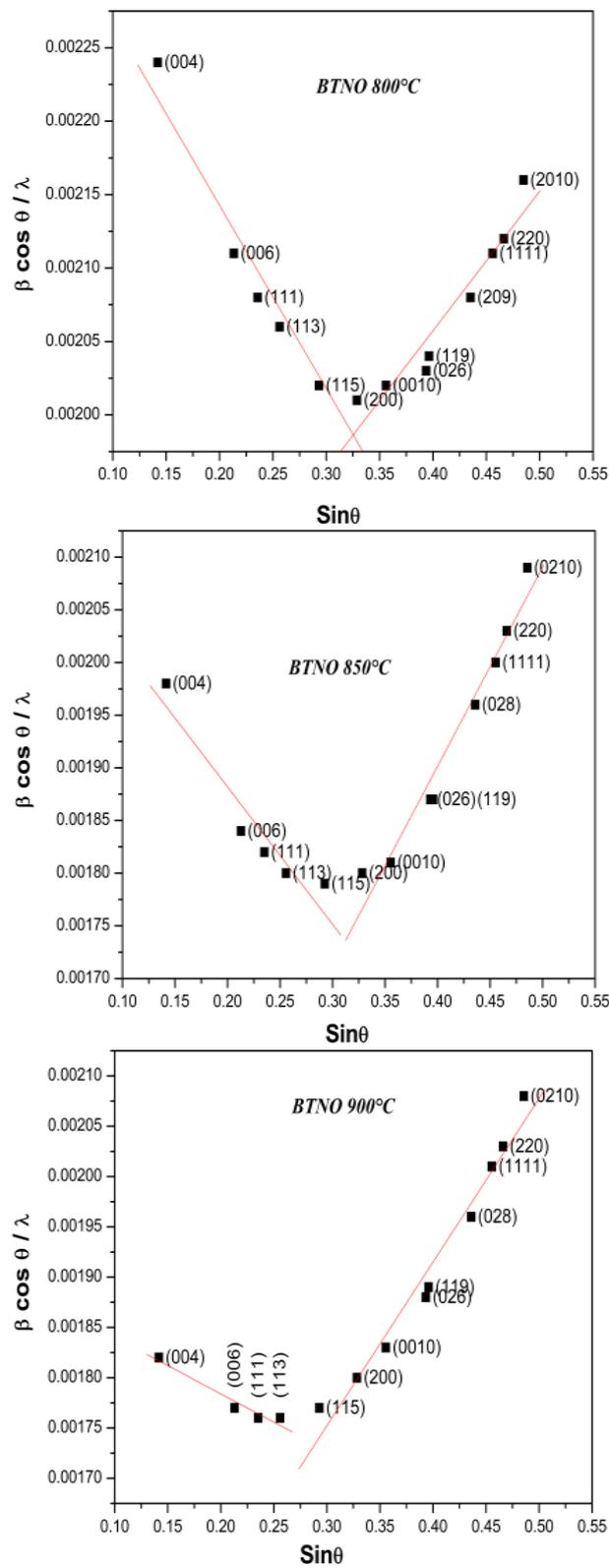
ser adotada é a temperatura de 800°C por ser a menor temperatura empregada já com a formação completa do BTNO e por apresentar menor tamanho de cristalito.

Figura 51. Tamanho de cristalitos para as amostras de BTNO calcinadas.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 52. Graficos de Williamson-Hall para as amostras de BTNO calcinadas.



Fonte: Próprio Autor.

5.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Com as estruturas cristalinas definidas através da Difração de Raios-X, outra técnica foi utilizada para confirmar as estruturas cristalinas presentes nos produtos obtidos nos processos de calcinação. As amostras utilizadas para a análise das estruturas presentes por Espectroscopia Raman foram os discos cerâmicos de CTO e de BTNO que sofreram ou processo de sinterização a 1200°C e 950°C, respectivamente. Este procedimento de analisar os discos cerâmicos serve para verificar a estabilidade da estrutura cristalina do disco e para observar a possível formação de um novo(s) óxido(s) devido ao processo de sinterização.

5.1.2.1 ANÁLISE DO CTO

A análise do espectro Raman para o CTO se faz através do estudo do grupo espacial ou da simetria do cristal, pelos resultados obtidos nos estudos de Difração de Raios-X pode-se iniciar a análise do CTO através da simetria ortorrômbica do monocristal, com a aplicação dos elementos de simetria para o grupo espacial do CTO obtêm-se a Tabela 9, onde constam as representações irredutíveis:

Analisando a Tabela 9 pode-se dizer que existe 24 modos Raman ativos ($7A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+5B_{3g}$) e 25 modos ativos no infravermelho ($9B_{1u}+7b_{2u}+9B_{3u}$). Ao analisar o espectro Raman para o CTO obtido neste trabalho, Figura 53, espera-se que a presença de 24 modos Raman, entretanto ao analisar o espectro encontram-se apenas seis modos Raman. Alguns trabalhos [38] [37] [42] na literatura relatam que a medida experimental do CTO apresenta oito modos ativos todos representando vibrações do tipo estiramento Ti-O (641 cm^{-1}), modo do tipo flexões Ti-O (339 cm^{-1} , 288 cm^{-1} , 247 cm^{-1} , 227 cm^{-1} e 183 cm^{-1}) e modos do tipo torção (470 cm^{-1} e 490 cm^{-1}).

No espectro obtido quase todos os modos do CTO foram identificado com exceção dos modos $\delta_{\text{O-Ti-O}}$ (227 cm^{-1}) e $\tau_{\text{Ti-O}}$ (494 cm^{-1}) podendo estar subpostos aos modos mais próximos a eles (253 e 469 cm^{-1}), Tabela 10.

Tabela 9. Análise do fator de grupo para o CTO.

Átomo	Notação de Wyckoff	Simetria do sítio	Representações irredutíveis dos modos
Sistema ortorrômbico			
Ca	4(c)	C_s	$2A_g+B_{1g}+2B_{2g}+B_{3g}+A_u+2B_{1u}+B_{2u}+2B_{3u}$
Ti	4(a)	C_i	$3A_u+3B_{1u}+2B_{2u}+3B_{3u}$
O1	4(c)	C_s	$2A_g+B_{1g}+2B_{2g}+B_{3g}+A_u+2B_{1u}+B_{2u}+2B_{3u}$
O2	8(d)	C_1	$3A_g+3B_{1g}+3B_{2g}+3B_{3g}+3A_u+3B_{1u}+3B_{2u}+3B_{3u}$

Fonte: [38] [37] [42]

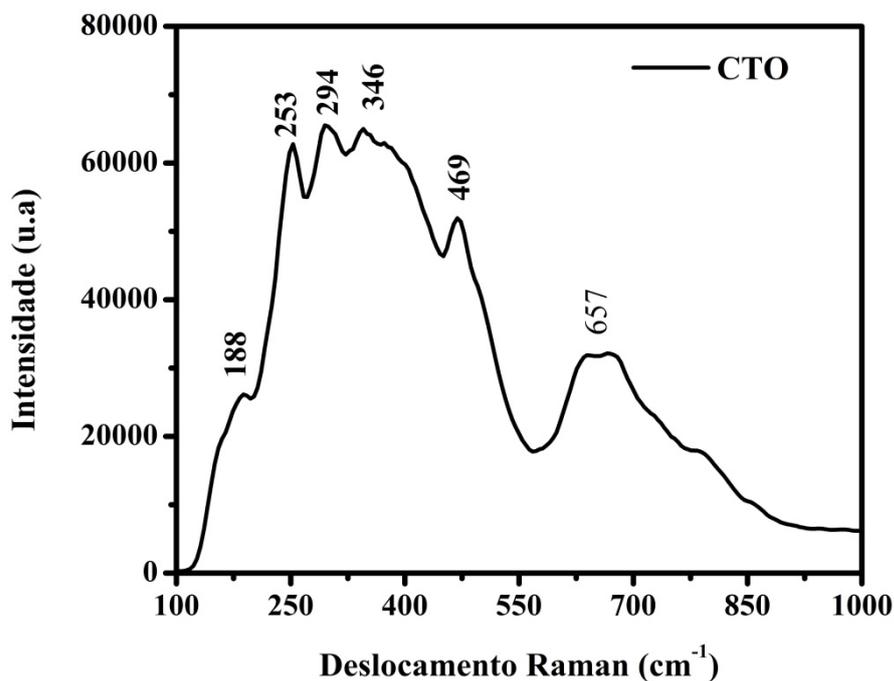
Tabela 10: modos vibracionais do CTO.

Modo	Frequência	Frequência observada
ν Ti-O	641	657
τ Ti-O	494	-
τ Ti-O	470	469
δ O-Ti-O	339	346
δ O-Ti-O	288	294
δ O-Ti-O	247	253
δ O-Ti-O	227	-
δ O-Ti-O	183	188

Fonte: Próprio Autor.

Pode-se concluir que a estrutura do CTO está presente na cerâmica fabricada não sofrendo alterações pelo processo de sinterização, lembrando que os modos vibracionais obtidos foram para uma geometria ortorrômbica prevista pelos resultados do refinamento Rietveld.

Figura 53. Espectro Raman do CTO.



Fonte: Próprio Autor.

5.1.2.2 ANÁLISE DO BTNO

Os modos vibracionais para o óxido $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ativos no espectro Raman são apresentados na Tabela 11 e na Tabela 12. Os modos ativos no Raman e no Infravermelho foram derivados de uma análise da teoria de grupos para uma simetria ortorrômbica (grupo espacial C_{2v}) para a um cristal de BTNO. A tabela de caracteres do grupo espacial do BTNO é apresentada na Tabela 11.

Ao realizar as operações de simetria conclui-se que é esperado para o BTNO 12 modos Raman ($4A_{1g} + 2B_{1g} + 6E_g$) e 16 modos ativos no Infravermelho ($7A_{2u} + B_{2u} + 8E_u$).

No trabalho de Graves [11] apesar de o BTNO ter 12 modos ativos no Raman, foram encontrados 8 modos os quais estão associados a vibrações do tipo estiramento Ti-O ($675, 563$ e 529 cm^{-1}), estiramento do grupo BO_6 ($828, 352$ e 304 cm^{-1}) e do tipo flexão do grupo O-Ti-O (238 e 221 cm^{-1}).

Tabela 11. Tabela de caracteres para o cristal de BTNO

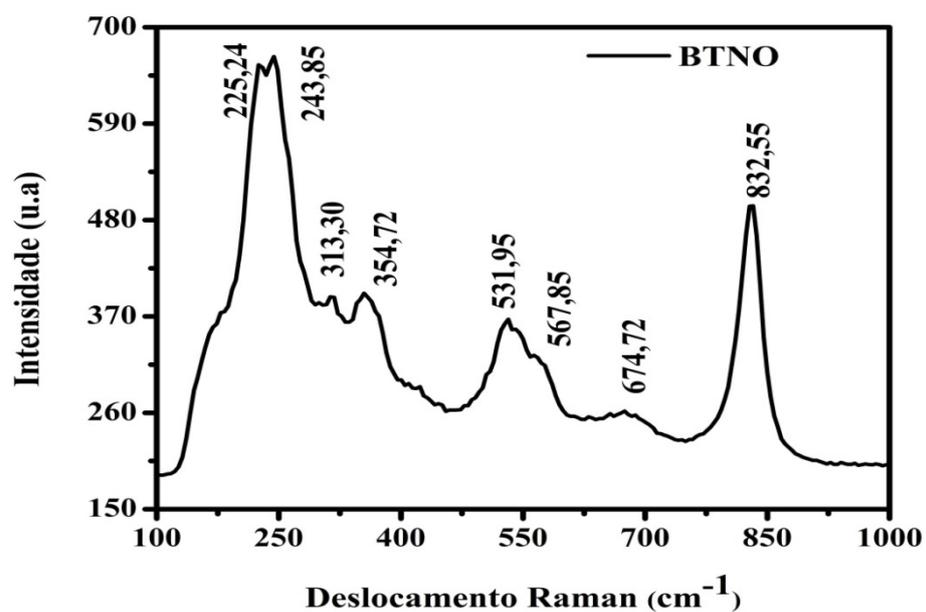
Espécie	Ti ₁ ,Ti ₂	O	O ₂₁ ,O ₂₂	O ₄₁ ,O ₄₂ ,O ₄₃ ,O ₄₄	Bi ₂₁ ,Bi ₂₂	O ₃₁ ,O ₃₂	Bi	Raman
A _{1g}	z ₁ -z ₂		z ₁ -z ₂	z ₁ +z ₂ -z ₃ -z ₄	z ₁ -z ₂			X ² +y ² ,z ²
B _{1g}				z ₁ +z ₂ -z ₃ -z ₄		z ₁ -z ₂		x ² -y ²
E _g	x ₁ -x ₂			x ₁ -x ₃ ,x ₂ -x ₄	x ₁ -x ₂	x ₁ -x ₂		(xz,yz)
	y ₁ -y ₂			y ₁ -y ₃ ,y ₂ -y ₄	y ₁ -y ₂	y ₁ -y ₂		
A _{2u}	z ₁ +z ₂	z		z ₁ +z ₂ +z ₃ +z ₄	z ₁ +z ₂	z ₁ +z ₂	z	
B _{2u}				z ₁ -z ₂ +z ₃ -z ₄				
E _u	x ₁ +x ₂	x	x ₁ +x ₂	x ₁ +x ₃ ,x ₂ +x ₄	x ₁ +x ₂	x ₁ +x ₂	x	
	y ₁ +y ₂	y	y ₁ +y ₂	y ₁ +y ₃ ,y ₂ +y ₄	y ₁ +y ₂	y ₁ +y ₂	y	

Fonte: [11]

Ao analisar o espectro Raman obtido para a cerâmica de BTNO pode-se observar oito modos como pode ser visto na Tabela 12e na Figura 54, uma vez que era esperado para o BTNO.

A confirmação da presença de todos os modos Raman para o BTNO pode-se concluir que o processo de sinterização realizado para a fabricação da cerâmica de BTNO, mantendo a mesma estrutura prevista pelo refinamento Rietveld realizado na caracterização por Difração de Raios-X, ou seja, a mesma simetria ortorrômbica, esta utilizada para identificar os possíveis modos Raman presente na estrutura.

Figura 54. Espectro Raman do BTNO.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 12. Modos Vibracionais do BTNO.

Modo	Frequência (cm ⁻¹)	Frequência observada (cm ⁻¹)
ν_{BO_6}	828	832
$\nu_{\text{Ti-O}}$	675	674
$\nu_{\text{Ti-O}}$	563	567
$\nu_{\text{Ti-O}}$	529	531
ν_{BO_6}	352	354
ν_{BO_6}	304	313
$\delta_{\text{O-Ti-O}}$	238	243
$\delta_{\text{O-Ti-O}}$	221	225

Fonte: Próprio Autor.

5.1.3 PICNOMETRIA

Uma cerâmica com uma baixa densidade relativa ao seu monocristal tem grande influência nas propriedades físicas finais da cerâmica, como por exemplo, suas propriedades dielétricas e sua dureza, o que dependendo destas características pode comprometer sua aplicação. Assim a técnica da Picnometria foi realizada para verificar o grau de densificação dos processos de sinterização usados na fabricação das cerâmicas de CTO e BTNO. As medidas ocorreram em temperatura ambiente (26°C) e o fluido utilizado foi água destilada. Um picnômetro aferido foi utilizado em conjunto com uma balança digital analítica com precisão de 0,1mg para obter os valores das densidades aparentes das cerâmicas.

As cerâmicas utilizadas foram cilindros cerâmicos de dimensões próximas a 15,0mm de diâmetro e 7,5 mm de altura, a escolha destas dimensões foi para garantir um bom deslocamento de líquido, garantindo assim que o erro da medida seja reduzido, uma vez que a massa de água deslocada será maior e conseqüentemente a massa de água deslocada estará distante do erro da balança.

Tabela 13. Densidades aparente e relativas do CTO e do BTNO.

Cerâmica	$\rho_{\text{TEÓRICA}} (\text{g cm}^{-3})$	$\rho_{\text{APARENTE}} (\text{g cm}^{-3})$	ρ_{RELATIVA}
CTO	4,032	3,837	0,952
BTNO	8,214	6,061	0,738

Fonte: Próprio Autor.

Para a cerâmica de CTO obteve-se uma densidade aparente de 3,836 g cm⁻³ cuja comparação com o valor da densidade de um monocristal, valor obtido por análise Rietveld nos difratograma visto na seção 5.1.1.1., pode-se verificar que o processo de sinterização utilizado se mostrou bastante eficiente uma vez sua densidade relativa ficou em 0,952 (Tabela 13) ficando muito próxima da densidade do monocristal. Isto ratifica que o tamanho nanométrico do cristalito obtido ajuda na compactação da cerâmica. Para a cerâmica de BTNO o que se pode observar é diferentemente do CTO onde o processo de sinterização não se mostrou tão efetivo, a densidade relativa mostrada na Tabela 13 foi evidenciado, ou seja, a densidade aparente obtida para a cerâmica de BTNO (6,061 g

cm^{-1}) ficou muito distante da densidade do monocristal ($8,214 \text{ g cm}^{-1}$) apresentando uma densidade relativa de 0,738.

A baixa densidade relativa apresentada pela cerâmica de BTNO pode ser atribuída a uma temperatura de sinterização muito abaixo da temperatura de fusão e/ou um tempo muito curto de sinterização, apesar do tamanho de cristalito está muito pequeno como no caso do CTO.

Para ambos os casos seria possível melhorar o processo de densificação com o aumento da temperatura de sinterização como, por exemplo, o CTO suportaria uma temperatura de 1450°C ou com a adição de um fundente, entretanto a adição de um fundente foi descartada, pois como será visto mais adiante se supôs que a adição de outro componente poderia aumentar as perdas dielétricas do composto afetando algumas medidas elétricas como a medição das propriedades dielétricas na região de micro-ondas ou ainda afetar o valor de τ_f .

5.1.4 MEDIDAS ELÉTRICAS:

Após a identificação das fases através da Difração de Raios-X e do refinamento Rietveld, foram confeccionadas as cerâmicas para o estudo de suas propriedades dielétricas. Como o objetivo do trabalho é obter cerâmicas termicamente estáveis na região de micro-ondas, iniciaram-se os estudos das propriedades dielétricas nas regiões de frequência que compreende a micro-ondas e radiofrequências. As características dielétricas com temperatura foram obtidas apenas para a região de micro-ondas para poder saber o valor do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) das duas cerâmicas e assim formular uma série de compostos para se obter uma cerâmica de τ_f próximo à zero.

5.1.4.1 MEDIDAS NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

A caracterização dielétrica na região de micro-ondas foi realizada utilizando a metodologia de Hakki-Coleman, assim para usar a metodologia foram fabricados dois cilindros cerâmicos tentando-se manter uma relação de raio e altura de 1:1, onde como foi visto anteriormente esta relação propicia uma melhor visualização do modo TE_{011} .

Ao analisar os resultados das cerâmicas obtidas pode-se observar que o valor da permissividade dielétrica do CTO ficou abaixo dos obtidos pela literatura (Tabela 14) tendo um valor de 92,26 enquanto os valores encontrados na literatura estão acima de 100 [5] isto pode ser explicado pelo fato da temperatura de sinterização utilizada do CTO estar abaixo da temperatura de comumente utilizada ($>1200^{\circ}C$). Entretanto o valor da perda dielétrica obtida para a cerâmica de CTO pela metodologia empregada nesta tese apresentou valores interessantes na ordem de $5,8 \times 10^{-4}$, que estão muito abaixo dos encontrados na literatura.

Tabela 14: Parametros dieletricos obtidos pelo metodo de Haki-Coleman e os valores de τ_f para as amostras de CTO e BTNO.

Amostra	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	ϵ_R	$\tan \delta$	$\tau_f(\text{ppm}^{\circ}C^{-1})$
CTO	14,95	8,04	92,26	$5,8 \times 10^{-4}$	625,01
BTNO	16,37	8,40	44,10	$4,9 \times 10^{-2}$	-177,04

Fonte: Próprio Autor. ϵ_R = permissividade dielétrica relativa, $\tan \delta$ = perda dielétrica; τ_f = coeficiente de temperatura da frequência ressonante.

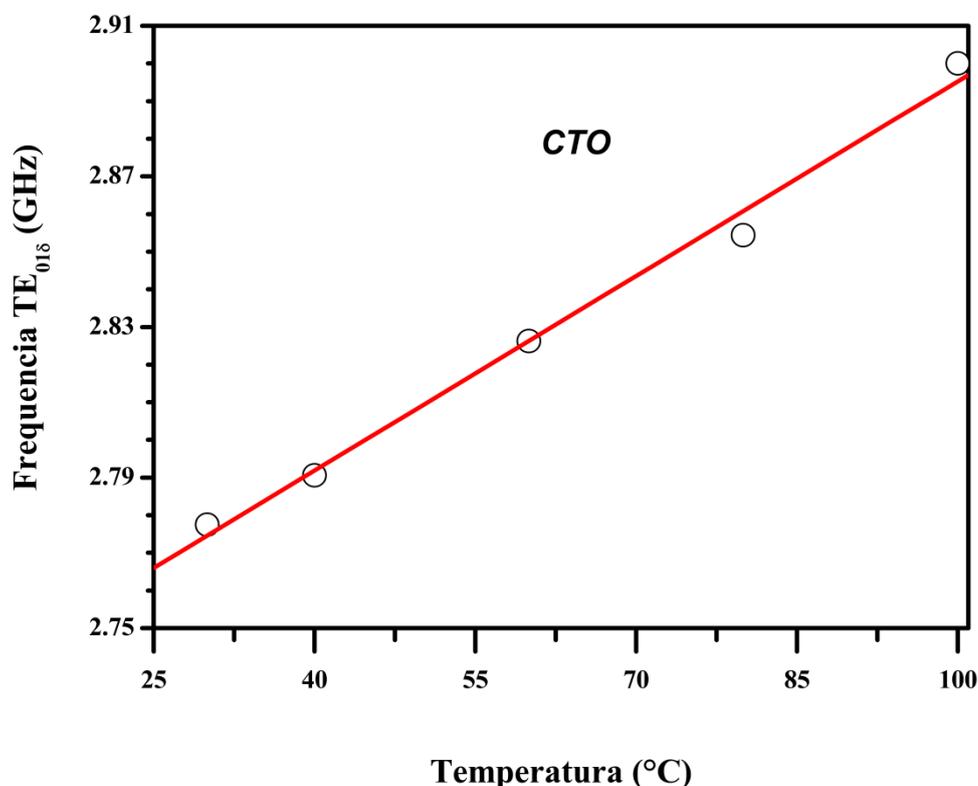
Os resultados para a cerâmica de BTNO mostraram valores de permissividade e perda dielétricas iguais ao obtidos por R.R. Silva [36], ou seja, a permissividade dielétrica apresentou elevados valores ($\epsilon_r=44,10$) e alta perda dielétrica ($4,9 \times 10^{-2}$), mostrando que a modificação do processo de obtenção do BTNO não influenciou as propriedades dielétricas.

Devido a sua baixa perda dielétrica do CTO, o modo TE_{011} foi facilmente identificado, mostrando-se bem definido e isolado, no caso do BTNO o modo TE_{011} não foi identificado com muita facilidade, devido a mesma possuir uma perda dielétrica muita alta e o seu modo TE_{011} mostrou-se bastante largo e muito próximo aos outros

modos próximos (HE_{111} e o HE_{211}). Para a obtenção do τ_f das cerâmicas de CTO e de BTNO, monitorou-se o deslocamento do modo TE_{011} com o acréscimo de temperatura. O estudo da estabilidade térmica foi realizado utilizando o arranjo experimental da metodologia de Hakki-Coleman inserido dentro de uma estufa controlada externamente por um controlador digital da Novus com precisão de temperatura de $0,1^\circ\text{C}$.

A obtenção do τ_f se deu através da análise do gráfico de frequência do modo TE_{011} contra temperatura, onde através do valor do coeficiente angular da reta pode-se obter o valor de τ_f em conjunto com a Equação (54).

Figura 55. Medida de τ_f do CTO.



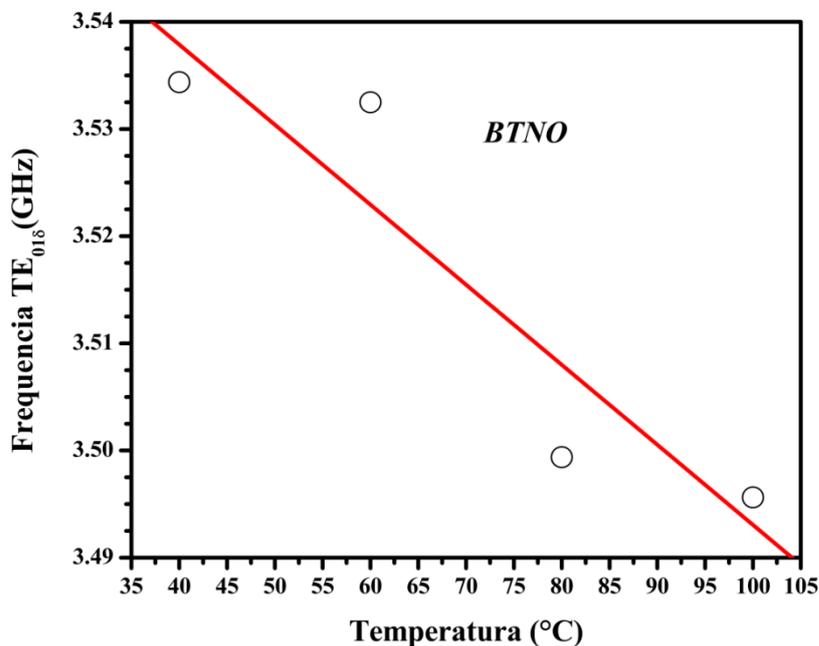
Fonte: Próprio Autor.

Pode-se observar através do gráfico da Figura 55 que a medida de τ_f do CTO apresentou uma boa linearidade ($r = 0,996$) com todos os pontos experimentais muito próximos a uma reta teórica (ajuste linear), através desta reta teórica obteve-se o coeficiente angular e com a aplicação da Equação (54) calculou-se o τ_f do CTO, cujo valor encontrado foi de $625,01 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ (Tabela 14), entretanto o valor encontrado na literatura mostra um valor de τ_f de aproximadamente de $800 \text{ pp}^\circ\text{C}^{-1}$. A justificativa para não concordância entre o valor obtido e o valor encontrado na literatura é o fato de que

as sínteses são diferentes, tanto as temperaturas de calcinação e de sinterização, bem como os demais procedimentos pré-calcinação e pré-sinterização.

A medida de τ_f para a cerâmica de BTNO apresentou comportamento inverso aos obtido pelo CTO, devido sua perda dielétrica ser muito alta e a visualização do modo TE_{011} ficar comprometida, o monitoramento do modo ficou bastante comprometido, como é bem ilustrado na Figura 56, onde ao contrário da Figura 55 onde os pontos experimentais estavam muito próximos da reta teórica, os pontos experimentais para o BTNO mostraram-se bastante dispersos ($r: -0,902$). O valor de τ_f para o BTNO foi calculado em cima do coeficiente angular da reta teórica em conjunto com a equação (54) e apresentou um valor de τ_f de $-177,04 \text{ ppm}^\circ \text{C}^{-1}$, inversamente ao CTO, não é possível comparar o valor de τ_f obtido com os da literatura, esta falta de informação é resultado da dificuldade de se medir o valor de τ_f de amostras que tem grandes perdas dielétricas pela metodologia que usa o arranjo experimental de Courtney.

Figura 56. Medida de τ_f do BTNO.



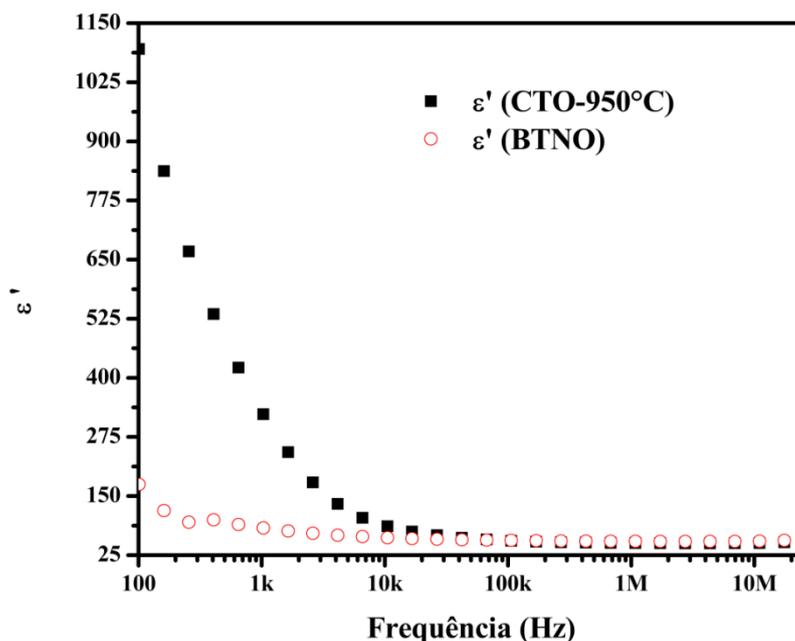
Fonte: Próprio Autor.

5.1.4.2 MEDIDAS NA REGIÃO DE RF

A caracterização dielétrica na região de radiofrequência se faz necessário para observar como é o comportamento da permissividade e da perda dielétrica com a frequência e por também existir uma grande quantidade de dispositivos que operam nesta região de frequência.

Para estes estudos foram fabricadas pastilhas cerâmicas circulares s das cerâmicas de CTO e BTNO. Para o estudo foram utilizados dois analisadores de impedância da Agilent cujos modelos se diferenciam pelas faixas de frequência que ambos abrangem. O modelo 4291A abrange uma faixa de 40 a 110 MHz enquanto o E4991A abrange uma faixa de frequência que compreende de 1 MHz a 3GHz.

Figura 57. Medidas da ϵ_r para CTO e para BTNO (100Hz-10MHz).



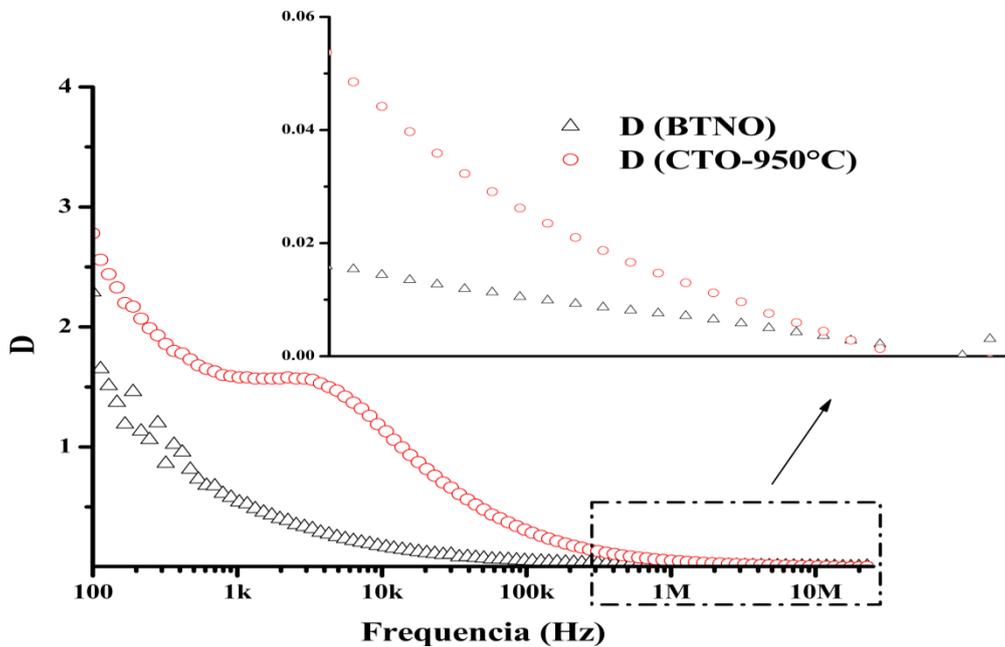
Fonte: Próprio Autor.

As medidas dielétricas feitas no impedancímetro 4291A do CTO são mostrados nos gráficos da Figura 57e da Figura 58. O comportamento da permissividade dielétrica mostra uma queda brusca de valores de ϵ_r de 1100 para 75 (na faixa de 100 Hz até 10 kHz) e de $\text{tg}\delta$ de 3 para 0,05 (na faixa de 100 Hz até 500 kHz) mantendo-se constante depois desta queda, as medidas de ϵ_r para o CTO no modelo E4491A são mostrada no

gráfico da Figura 59 onde os valores iniciais mostraram-se bastante coerente com o valores de ϵ_r do CTO apresentado na Figura 57.

As medidas dielétricas feitas no impedancímetro 4291A do BTNO são mostrados nos gráficos da Figura 57e da Figura 58. O comportamento da permissividade dielétrica mostra, assim como o CTO, uma queda brusca de valores de ϵ_r de 180 para 55 (na faixa de 100 Hz até 10 kHz) e de $\text{tg}\delta$ de 2 para 0,05 (na faixa de 100 Hz até 500 kHz) mantendo-se constante depois desta queda, as medidas de ϵ_r para o CTO no modelo E4491A são mostrada no gráfico da Figura 59 onde os valores iniciais mostraram-se bastante coerente com o valores de ϵ_r do BTNO apresentado na Figura 57

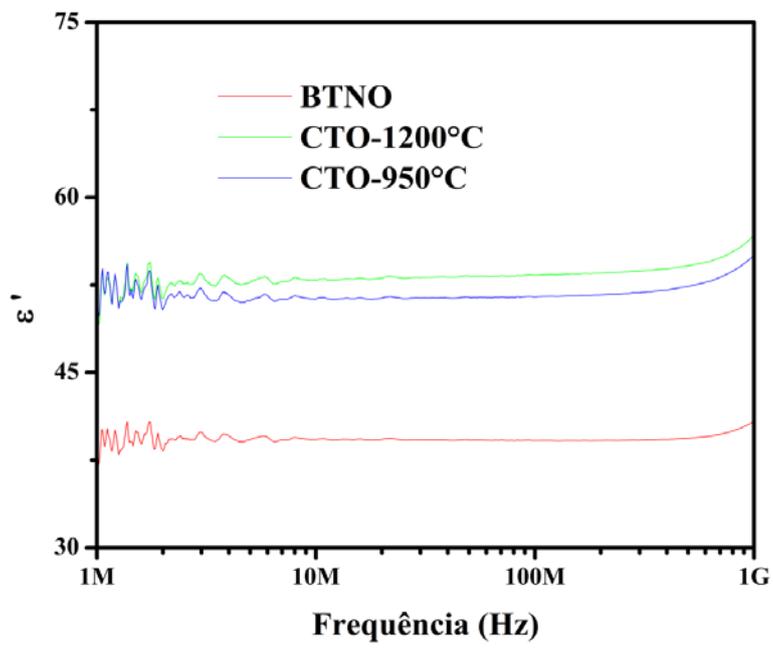
Figura 58. Perda dielétricas do CTO e do BTNO(100Hz-10MHz).



Fonte: Próprio Autor.

Devido aos limites de erro dos equipamentos não foi possível usar toda faixa de frequência disponível pelos equipamentos e calcular a perda dielétrica para o CTO e BNO no modelo E4991A.

Figura 59. Medidas de ϵ_r para CTO (sinterizados em 950°C e 1200°C) e para o BTNO (1MHz -1GHz).



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 15: Valores de constante dielétrica e perda dielétrica obtidas para faixa de frequência de rádio frequência para as amostras de CTO e BTNO.

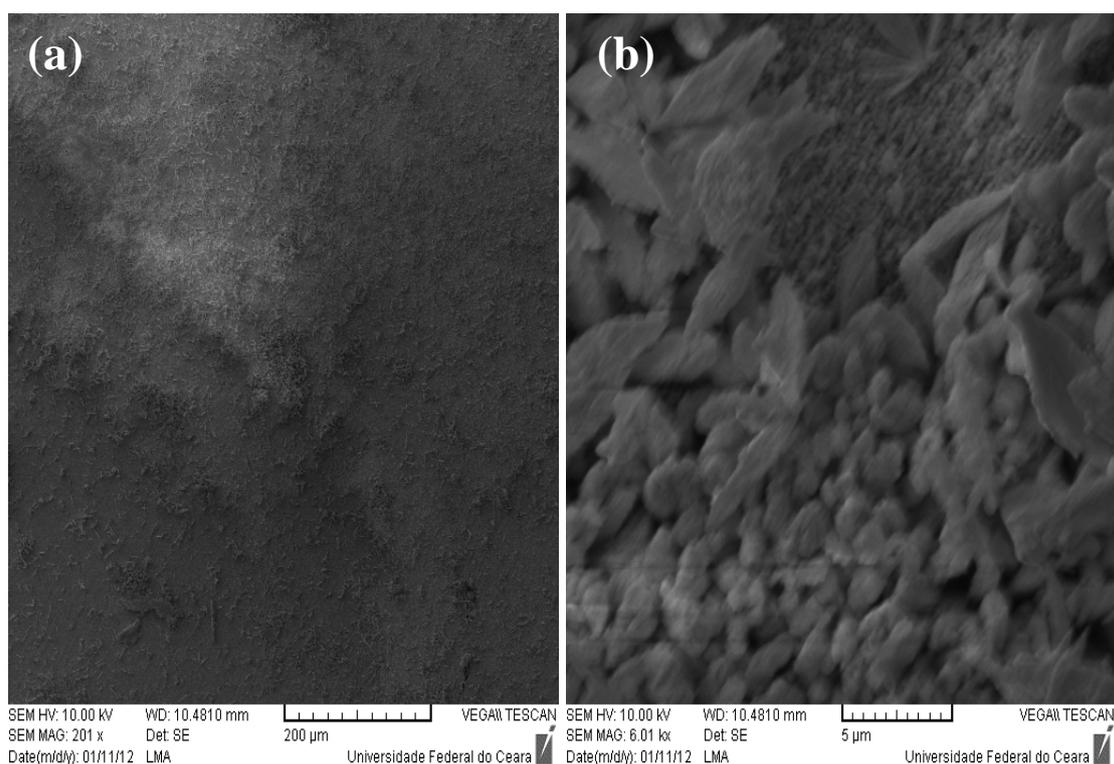
Frequência.	CTO		BTNO	
	ϵ'	Tg δ	ϵ'	Tg δ
100 Hz	1095,46	2,59	126,11	2,29
1 KHz	331,38	1,58	82,43	$5,66 \times 10^{-1}$
100 KHz	87,82	1,17	62,32	$1,73 \times 10^{-1}$
1 MHz	55,59	$3,08 \times 10^{-1}$	56,30	$5,30 \times 10^{-2}$
10 MHz	50,57	$5,37 \times 10^{-2}$	54,40	$1,59 \times 10^{-2}$
100 MHz	50,39	$4,71 \times 10^{-3}$	54,49	$3,69 \times 10^{-3}$
500 MHz	52,38	-	63,91	-
1 GHz	55,14	-	68,42	-

Fonte: Próprio Autor.

5.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada para se observar a morfologia superficial das cerâmicas, onde se pretende correlacionar com os dados obtidos pela Picnometria e dos estudos das propriedades dielétricas.

Figura 60. Micrografias obtidas para as cerâmicas de CTO sinterizadas a 950°C: (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 6000x



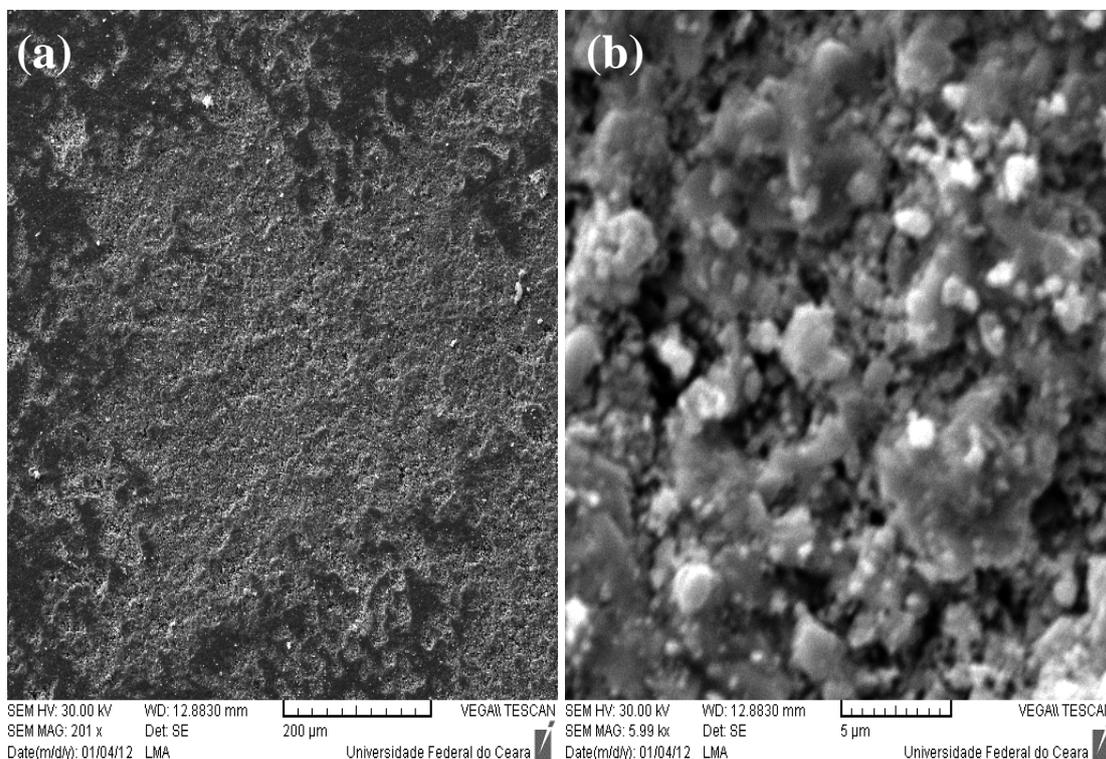
Fonte: Próprio Autor.

Através das micrografias apresentadas na Figura 60 pode-se observar que a superfície da cerâmica apresenta-se bastante uniforme e sem a presença de poros. Através de uma ampliação de 6000 vezes, Figura 60b, pode-se notar a presença de alguns cristais, logo abaixo destes cristais pode observar uma superfície continua sem poros aparentes comprovando que a densidade relativa obtida através da Picnometria é bastante válida.

As micrografias para as cerâmicas de BTNO apresentadas nas ampliações de 200 e 6000 vezes (Figura 61a e Figura 61b), também mostram uma superfície homogênea porem mais porosa do que a vista para o CTO, numa ampliação maior

podem-se observar alguns grãos e logo abaixo deles muitos poros, o que justificaria a densidade relativa obtida para o BTNO.

Figura 61. Micrografias obtidas para as cerâmicas de BTNO sinterizadas a 950°C: (a) ampliação de 200x e (b) ampliação de 6000x.



Fonte: Próprio Autor.

5.2 COMPÓSITOS

Com a confirmação das fases cerâmicas devidas por Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman e das caracterizações dielétricas das cerâmicas de CTO e do BTNO, iniciou-se o processo de elaboração de um compósito que tenha como principal característica um τ_f próximo de zero. Com a medida de τ_f do CTO e do BTNO feitas e após confirmação que ambos possuem características opostas, ou seja, um tem τ_f positivo (CTO) e o outro negativo (BTNO) elaborou-se uma série de candidatos de compósitos com composições diferentes de CTO e BTNO.

A proposta inicial do trabalho foi supor que a mistura dos dois dielétricos seguiria um comportamento linear, tal qual descrito na equação abaixo.

$$\tau_f = (1-x)\tau_{f_{BTNO}} + x\tau_{f_{CTO}} \quad (55)$$

Onde x é a porcentagem molar do CTO na composição.

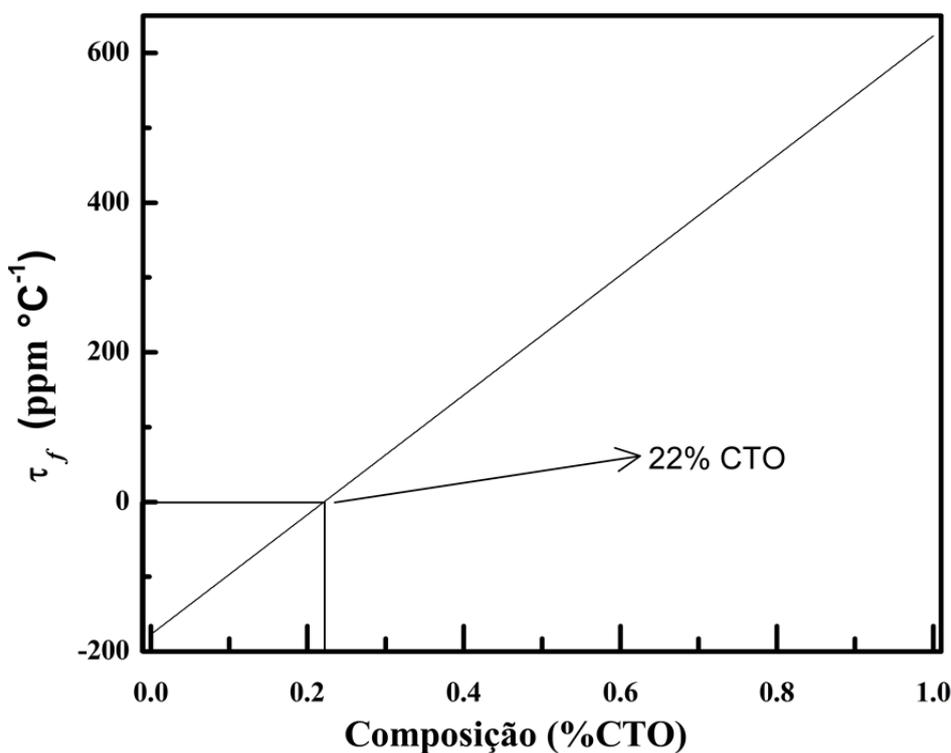
Rearranjando os termos da equação (55) pode-se calcular o percentual das fases para o τ_f desejado, desta forma obteremos a Equação (56):

$$x = \frac{\tau_f - \tau_{f_{BTNO}}}{\tau_{f_{BTNO}} + \tau_{f_{CTO}}} \quad (56)$$

Onde $1-x$ irá fornecer a concentração molar do BTNO na composição.

Através da Equação (56) ou por extrapolação do gráfico da Figura 1 é possível encontrar qualquer valor de τ_f desde que o comportamento da mistura dielétrica se comporte de forma linear.

Figura 1. Comportamento linear do τ_f com aumento de CTO no compósito.



Fonte: Próprio Autor.

Por extrapolação encontra-se o valor de CTO na composição dos compósitos para que o valor de τ_f seja igual à zero, este valor como assinalado no gráfico da Figura 1 é de 22% de CTO e 78% de BTNO, em porcentagem molar. Para se observar como evolui o valor de τ_f do compósito BTNO-CTO foram projetadas três composições (12%,

22% e 32% de CTO) e posteriormente fabricados. A temperatura de sinterização utilizada para os compósitos foi temperatura utilizada no processo de sinterização do BTNO, ou seja, 950°C, uma vez que a fase majoritária é formada por BTNO, sendo assim a temperatura de controle irá ser a temperatura de sinterização do mesmo.

5.2.1 MEDIDAS DIELÉTRICAS DOS COMPÓSITOS

Após a caracterização estrutural e dielétrica das fases puras de CTO e BTNO, foram confeccionados compósitos cujas concentrações já foram citadas na seção anterior. Como o objetivo do trabalho é de se obter cerâmicas com τ_f próximo à zero, o foco principal das medidas dielétricas dos compósitos foram os testes de estabilidade térmica (τ_f) e sua caracterização dielétrica na região de frequência de radiofrequência e micro-ondas uma vez que caracterizações estruturais não serão mais necessárias devido a confirmação da presença das fases de CTO e de BTNO nos processos de sinterização por Espectroscopia Raman.

5.2.1.1 ESTABILIDADE TÉRMICA NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

Como mencionado anteriormente era esperado um comportamento linear para o τ_f dos compósitos com o aumento da concentração de CTO no compósito, como mostrado na Figura 62. Através da Equação (56) projetaram-se os compósitos cerâmicos, entretanto os resultados obtidos são mostrados no gráfico da Figura 63e na Tabela 16 mostram que o comportamento foi diferente do esperado.

Tabela 16: Valores de τ_f para os compósitos de CTO-BTNO.

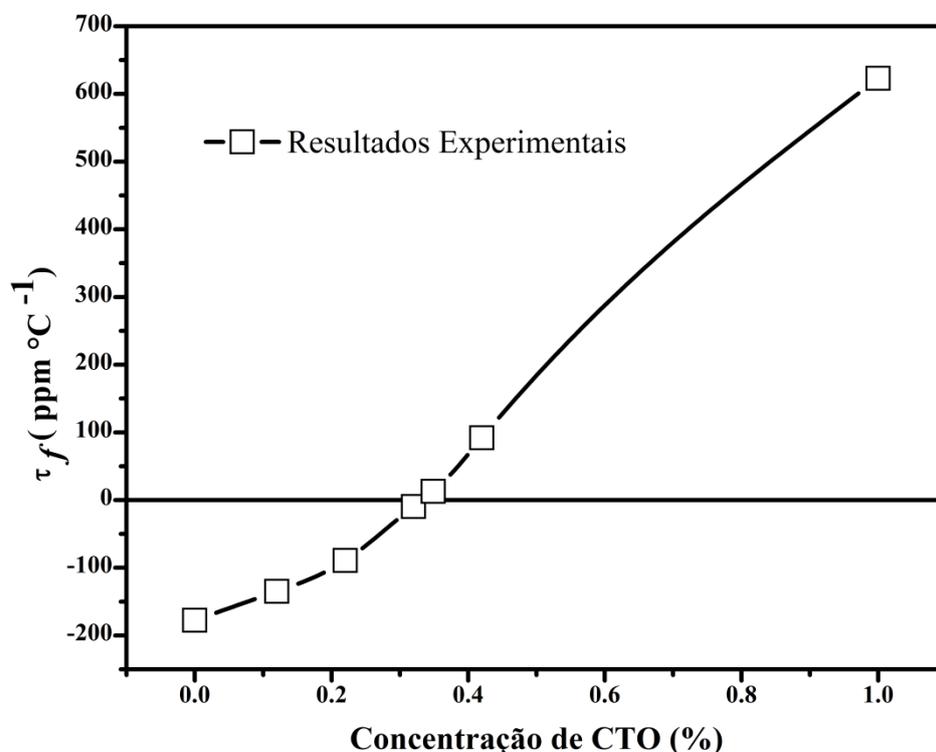
Compósitos								
$\tau_{f \text{ ppm}^\circ\text{C}}^{-1}$	BTNO	CTO12	CTO22	CTO32	CTO32,9	CTO34,9	CTO42	CTO
1	-177,06	-134,91	-89,22	-9,67	20,12	12,73	92,02	623,04

Fonte: Próprio Autor.

Na Tabela 16 pode-se observar que para o compósito de τ_f próximo de zero esperado, ou seja, a concentração de 22% de CTO, o valor encontrado de τ_f foi de -89,22 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$, valor diferente do esperado que era zero. Também se observa que nos acréscimos lineares de 10% de CTO resulta em um comportamento quase linear do τ_f dos compósitos, tendo como valor mais próximo de zero a concentração de 32 % de CTO com o valor de τ_f de -9,67 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Para se ilustrar o efeito da adição do CTO sobre o valor de τ_f em cerâmicas de BTNO fazendo compósitos com τ_f positivos e negativos para assim evidenciar este efeito, fabricou-se outro compósito com 42% de CTO, cujo valor de τ_f medido mostrou um valor positivo de 12,73 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Para efeitos de estabilidade térmica de uma cerâmica, é definida uma faixa de τ_f onde se considera que a cerâmica é termicamente estável, esta faixa compreende de valores de -10 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ a 10 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ [55], o que leva a considera que o compósito que apresenta 32% de CTO em sua composição pode ser classificado como uma cerâmica termicamente estável e que pode ser empregado em dispositivos eletrônicos onde uma boa estabilidade térmica seja requerida.

Figura 63. Grafico de τ_f com a concentração de CTO.



Fonte: Próprio Autor.

O comportamento de uma mistura de dielétricos é bem discutido na literatura para o estudo da permissividade do compósito formado, várias regras são propostas para prever o comportamento de uma mistura de dois ou mais materiais, dentre estas regras pode-se exemplificar a mistura de dielétricos onde estes são postos em paralela dentro, Equação (57).

Outra forma de expressar a mesma mistura é tratando os mesmos materiais mas estes estando dispostos como em série, equação (58). Outras regras também são bastante usadas para descrever o comportamento de uma mistura dielétrica como a regra da mistura de Maxwell, equação (59), de Lichtenecker, equação (60) e de Clausius-Mossotti, equação (61). Todas as regras das misturas citadas foram adaptadas para observar o comportamento do τ_f dos compósitos [2].

$$\tau_f = (1-x)\tau_{f_{BTNO}} + x\tau_{f_{CTO}} \quad (57)$$

$$\tau_f^{-1} = \left((1-x)\tau_{f_{BTNO}} \right)^{-1} + \left(x\tau_{f_{CTO}} \right)^{-1} \quad (58)$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 \left\{ 1 + \frac{3V_f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - V_f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \right\} \quad (59)$$

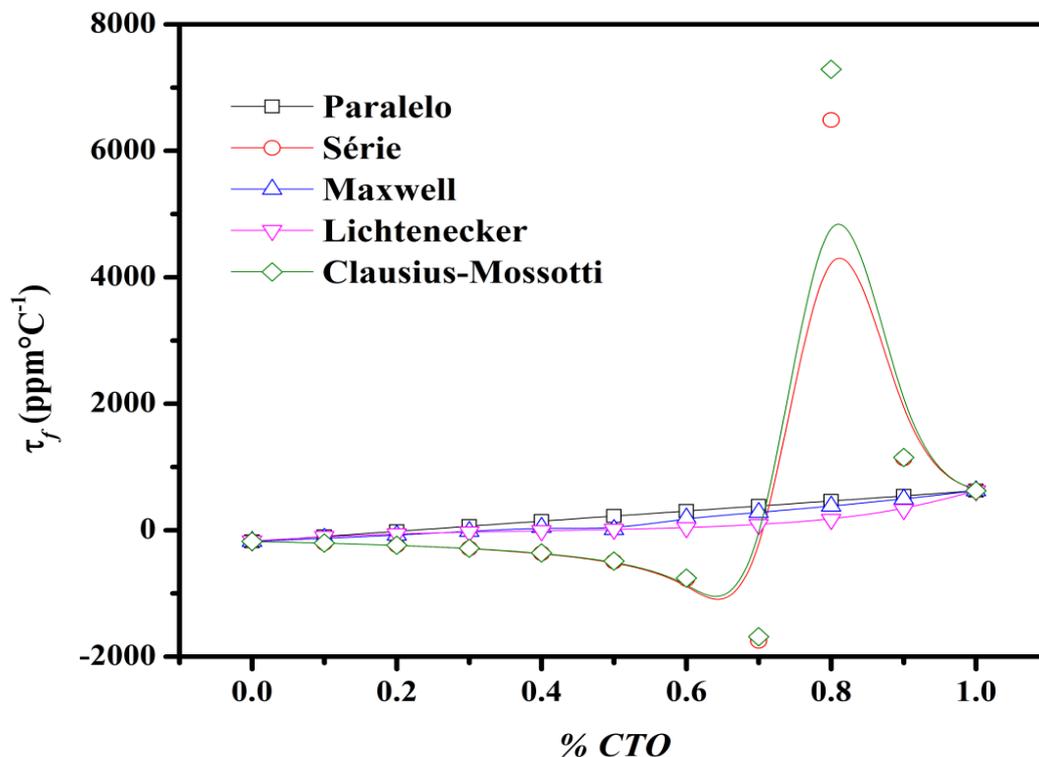
$$\tau_f = \left(\frac{\tau_{f_{BTNO}} - 1}{\tau_{f_{BTNO}} + 2} \right) * (1-x) + \left(\frac{\tau_{f_{CTO}} - 1}{\tau_{f_{CTO}} + 2} \right) * x \quad (60)$$

$$\tau_f = \left(\tau_{f_{BTNO}} \right)^{(1-x)} + \left(\tau_{f_{CTO}} \right)^x \quad (61)$$

Observando as Equações (57), (58), (59), (60) e (61) e os gráficos da Figura 64 pode-se observar que para os comportamentos previstos pelas Equações (58) e (61) o comportamento é de uma inflexão dos valores do τ_f em um determinado valor de concentração de CTO ($\cong 70\%$). Comparando os gráficos da Figura 64 com os dados experimentais (Figura 65) pode-se afirmar que o comportamento observado não pode ser aplicado à regra da mistura previsto por Clausius-Mossotti e por uma mistura de

dielétricos dispostos em série, devido à variação do τ_f com o aumento da concentração de CTO não possuir um perfil de curva previsto por estas regras [2].

Figura 64. Regras da misturas para τ_f .



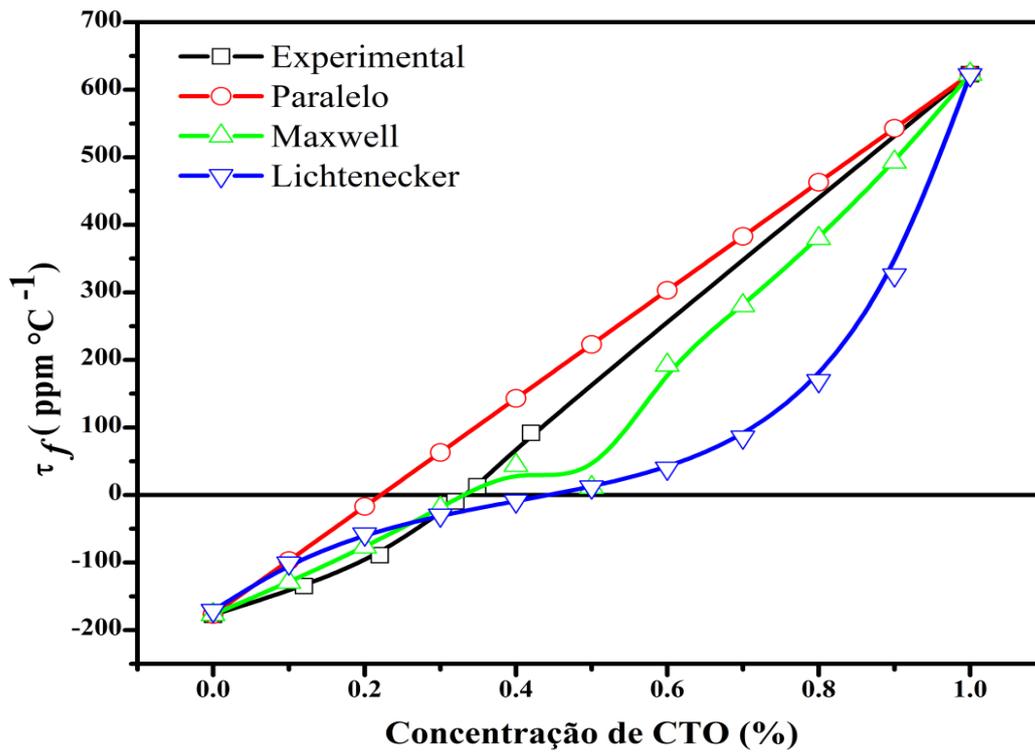
Fonte: Próprio Autor.

Nos gráficos da Figura 65 pode-se comparar que as demais regras da mistura se aproximam dos resultados obtidos, entretanto dentre estas a que se aproxima dos dados experimentais é a regra de Maxwell, mas a equação que expressa esta regra não possui parâmetros que ajuste a curva teórica com os resultados experimentais.

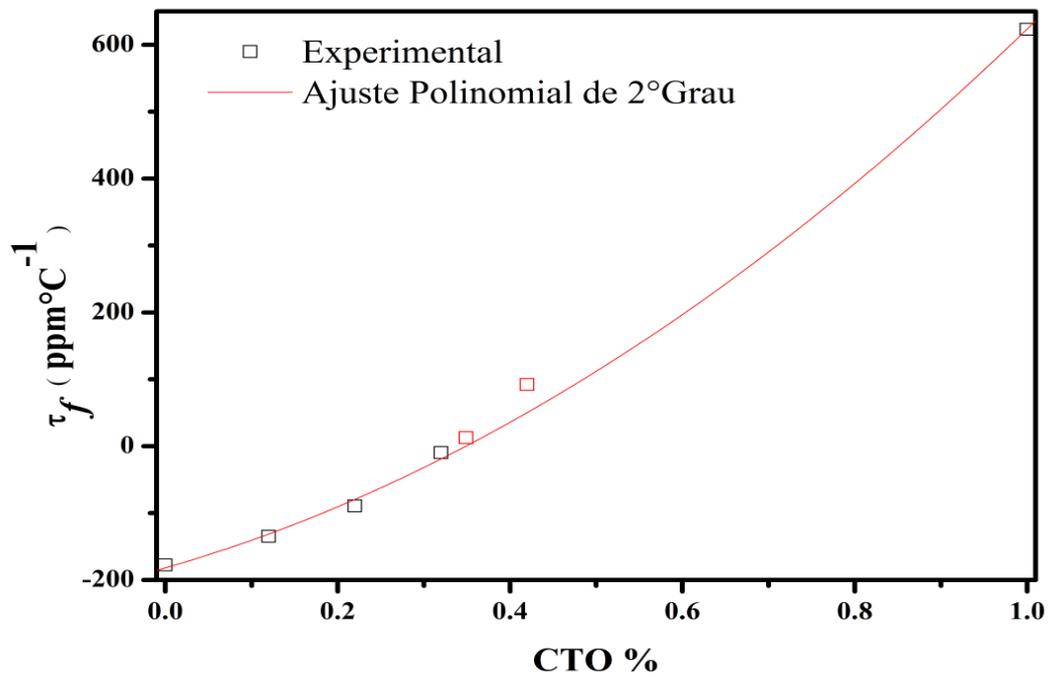
Na tentativa de se buscar um compósito com valor de τ_f mais próximo de zero e de não possuir uma regra que se aproxime dos resultados experimentais de forma satisfatória, foi realizado um ajuste matemático para encontrar uma curva que se aproximasse dos resultados obtidos. Para o ajuste foi utilizado uma equação de 2º grau, onde a curva obtida é mostrada no gráfico da Figura 66, pode-se ver logo abaixo a equação utilizada para o ajuste da curva:

$$\tau_f = -181,93 + 3,70x + 0,04x^2 \quad (62)$$

Figura 65. Gráfico comparativo da medida experimental com as regra da mistura.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 66. Ajuste Teórico para curva de τ_f com concentração de CTO.

Fonte: Próprio Autor.

Para o ajuste feito pode-se observar dois fatos: o primeiro apesar da concordância entre os resultados experimentais com a curva experimental obtida da Equação (62), pode-se notar que há uma pequena dispersão dos resultados experimentais com os obtidos pelo ajuste teórico (por volta de 42% de CTO), o segundo fato reside que a expressão não consta nenhum parâmetro relativo aos componentes do compósito que não impede de usá-la, visto estes fatos o valor encontrado para um τ_f de valor igual a zero através deste ajuste foi para a concentração de CTO correspondente a 34,9% no compósito.

Na Figura 66 pode-se notar através dos pontos destacado para as duas novas concentrações testadas (34,9 e 42 % de CTO) que o valor de τ_f medido para ambas estão um pouco fora da curva ajustada para os valores de τ_f para as concentrações de CTO correspondente a 0, 12, 22, 32 e 100% de CTO.

Devido à dispersão dos dados experimentais relativo ao ajuste realizado e o valor de τ_f não estarem próximos de zero, optou-se em procurar outra função para modelar os resultados obtidos e a partir de então encontrar o compósito de τ_f mais próximo de zero. Com mais pontos (0,00; 12,00; 22,00; 32,00; 34,9; 42,00 e 100,00% de CTO) novamente testou-se um ajuste polinomial dos dados obtidos e chegou-se a concentração de 32,9 % de CTO para o compósito desejado, mesmo com mais pontos na curva de τ_f versus concentração de CTO os pontos ainda mostraram uma pequena dispersão.

Outra função testada foi uma função de Boltzman, cuja equação devidamente modificada é vista na expressão abaixo:

$$\tau_f = \frac{\tau_{f BTNO} - \tau_{f CTO}}{1 + e^{\frac{(x-x_0)}{dx}}} + \tau_{f CTO} \quad (63)$$

Onde:

X= é concentração de CTO;

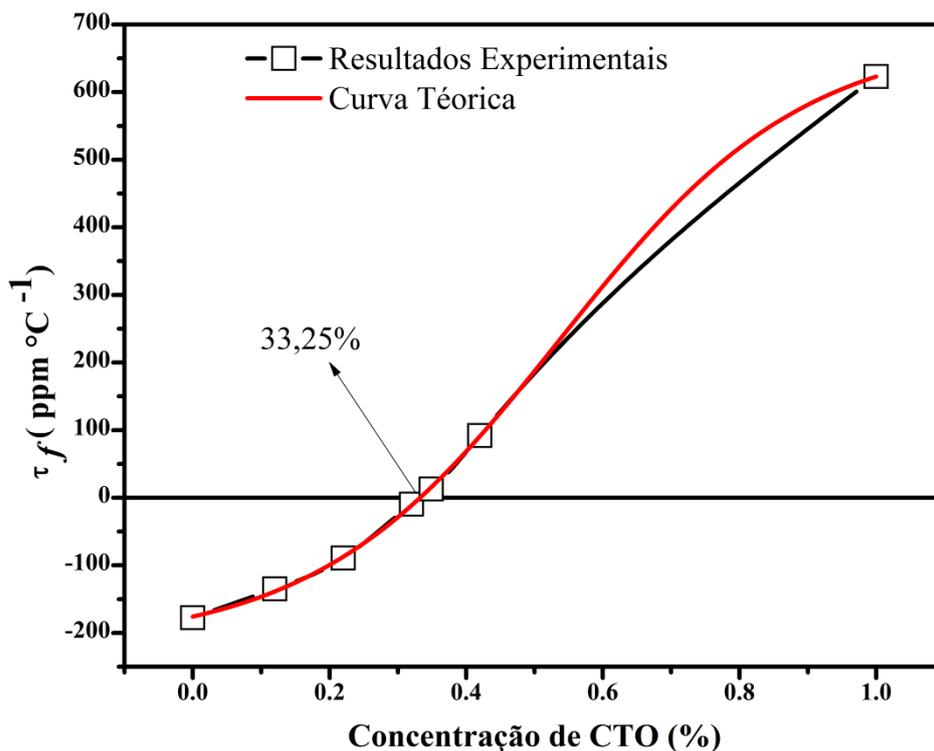
X₀= é o valor médio da curva;

dX= é fator de linearidade.

Ao aplicar a equação (63) para realizar o ajuste da curva experimental nota-se que o ajuste teórico obteve uma boa concordância com os resultados experimentais (Figura 67), muito melhor que o ajuste feito através de uma função polinomial ou pelas regras de mistura, a pequena dispersão vista na Figura 67 para concentrações de CTO acima de 50% deve-se a falta de pontos experimentais naquela região de concentração de CTO.

Observa-se uma diferença entre os valores calculados para o compósito de τ_f igual a zero pelos dois ajustes testados, o primeiro obtido pelo ajuste polinomial com 32,9 % de CTO apresentou um valor de τ_f que foge o comportamento previsto, tal comportamento pode ser atribuído a alguns fatores como erro na medição do τ_f ou na fabricação do compósito da peça cerâmica ou propriamente na função escolhida para ajustar à curva experimental, já o segundo obtido pela função modificada de Boltzman apresentou uma concentração de 33,25 % de CTO para o compósito de τ_f zero.

Figura 67. Ajuste da curva experimental através de uma função de Boltzman.



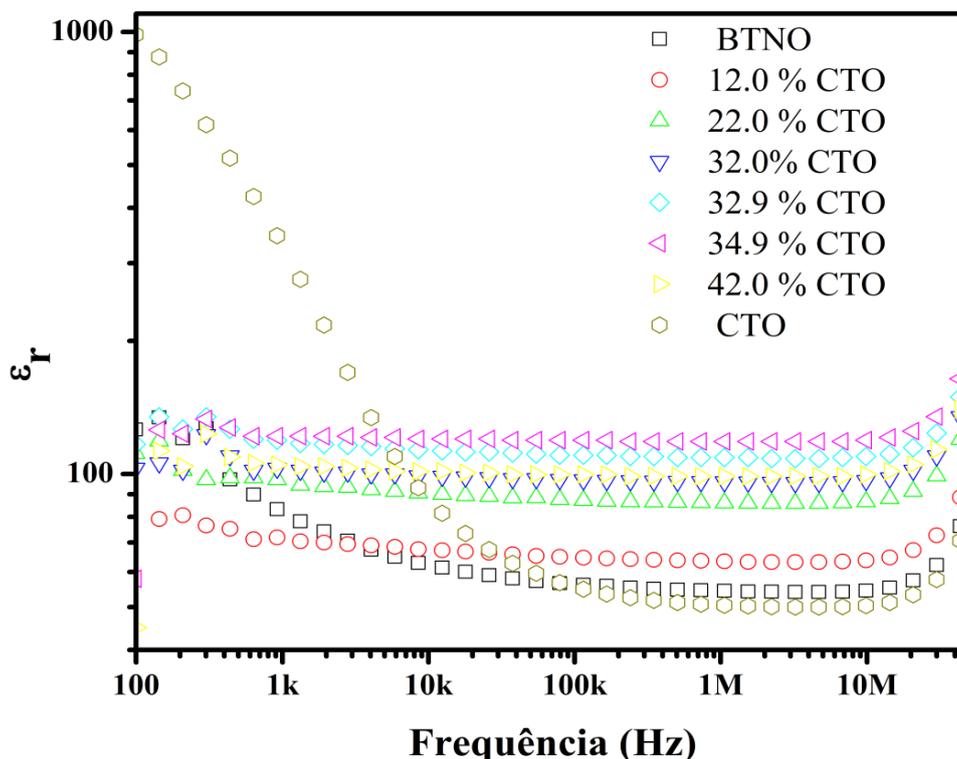
Fonte: Próprio Autor.

5.2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA NA REGIÃO DE RF

A caracterização dielétrica dos compósitos na região de radiofrequência foi realizada por meio de analisadores de impedância com amostras em forma de pastilhas cerâmicas tendo em sua face superior e inferior foi depositada um filme condutor, para que se pudesse formar um capacitor cerâmico. Para as medidas dielétricas para a faixa de frequências de 1 MHz até 3 GHz foram utilizadas amostras em forma de pastilhas cerâmicas, mas sem o filme condutor com diâmetros acima de 10 mm de diâmetro. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

Os compósitos apresentaram permissividade dielétrica praticamente constante na faixa de 100 Hz a 20 MHz, como observado através dos gráficos da Figura 72 e da Tabela 18, cujos valores de permissividade dielétrica aumentam com o aumento da concentração de CTO no compósito.

Figura 68. Permissividade dieletrica para os compositos obtidos no Agilent 4294a.



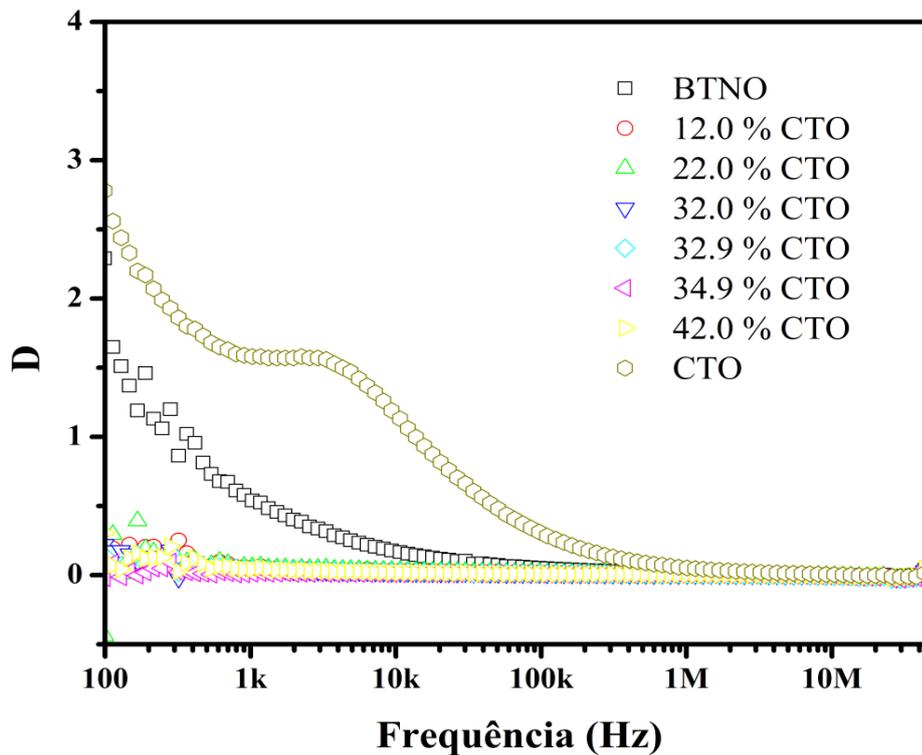
Fonte:

Próprio Autor.

Este comportamento era esperado uma vez que o valor da permissividade dielétrica do CTO é superior a do BTNO. Nos compósitos, diferentemente das fases

puras os valores de permissividade dielétrica diminuem de forma menos brusca. Analisando Tabela 18, todos os compósitos apresentam valores de ϵ_r constante em quase toda faixa de frequência analisada apresentando os mais valores de permissividade para o compósito com 34,9 % de CTO, onde esta composição apresentou os maiores valores de ϵ_r , também observa-se que quando a concentração de CTO vai aumentando as quedas de permissividade dielétrica vão se tornando mais bruscas como observado na fase pura de CTO.

Figura 69. Perdas dielétricas para os compósitos obtidos no Impedancímetro 4294A.



Fonte: Próprio Autor.

Para frequências acima de 100 MHz, pode-se notar que os maiores valores de permissividade dielétrica são para as menores concentrações de CTO (12 % e 22%) e para as concentrações acima de 32% apresentando valores entre 50 e 65 de permissividade dielétrica.

Para as perdas dielétricas dos compósitos em baixa frequência não é observada nenhuma correlação com a concentração de CTO. Para frequência acima de 1MHz observa-se uma correlação entre a perda dielétrica e a concentração de CTO, onde o aumento da concentração apresenta uma diminuição da perda dielétrica.

O melhor valor de perda dielétrica foi obtido para a concentração de 12 % de CTO e na frequência de 10 MHz ($\text{tg } \delta = 9,71 \times 10^{-5}$), e apresentando valores de perda dielétrica na ordem de 1×10^{-3} para todas as concentrações na região de 1 MHz a 100MHz (Figura 73 e Tabela 18).

Para frequência acima de 100 MHz não foi possível a medida da perda dielétrica dos compósitos.

Tabela 17. Valores de ϵ_r e $\text{tg}\delta$ para os compostos na região de radiofrequência.

	CTO12		CTO22		CTO32		CTO34.9		CTO42	
	ϵ'	$\text{Tg } \delta$	ϵ'	$\text{Tg } \delta$	ϵ'	$\text{Tg } \delta$	ϵ'	$\text{Tg } \delta$	ϵ'	$\text{Tg } \delta$
100 Hz	143,37	$3,52 \times 10^{-1}$	91,40	$6,540 \times 10^{-1}$	102,94	$2,21 \times 10^{-1}$	176,47	$6,79 \times 10^{-2}$	162,65	$1,15 \times 10^{-1}$
1 kHz	71,29	$6,08 \times 10^{-2}$	95,27	$6,45 \times 10^{-2}$	101,96	$4,74 \times 10^{-2}$	122,55	$1,38 \times 10^{-2}$	105,81	$4,30 \times 10^{-2}$
10 kHz	67,53	$3,45 \times 10^{-2}$	90,46	$3,38 \times 10^{-2}$	98,99	$2,20 \times 10^{-2}$	120,10	$8,80 \times 10^{-3}$	101,44	$1,94 \times 10^{-2}$
100 kHz	64,79	$2,13 \times 10^{-2}$	87,34	$1,68 \times 10^{-2}$	97,01	$1,14 \times 10^{-2}$	119,28	$5,90 \times 10^{-3}$	99,69	$8,30 \times 10^{-3}$
1 MHz	63,46	$9,10 \times 10^{-3}$	86,02	$6,00 \times 10^{-3}$	95,92	$4,90 \times 10^{-3}$	118,47	$3,00 \times 10^{-3}$	98,81	$3,40 \times 10^{-3}$
10 MHz	63,77	$9,71 \times 10^{-5}$	86,68	$3,30 \times 10^{-3}$	96,61	$4,00 \times 10^{-3}$	119,28	$9,00 \times 10^{-3}$	99,69	$4,90 \times 10^{-3}$
100 MHz	90,88	$1,60 \times 10^{-1}$	104,70	$2,42 \times 10^{-1}$	65,73	$3,81 \times 10^{-1}$	50,49	$3,19 \times 10^{-1}$	50,37	$3,15 \times 10^{-1}$
500 MHz	92,92	-	41,55	-	35,37	-	25,12	-	29,28	-
1 GHz	105,86	-	42,72	-	36,02	-	25,35	-	30,30	-

Fonte: Próprio Autor.

5.5.2 MEDIDAS DE DENSIDADE

As densidades dos compósitos cerâmicos fabricados foram medidas por Picnometria em cilindros cerâmicos de dimensões aproximadas de 7,5 mm de altura com diâmetro de 15 mm. Também se verificou as densidades relativas dos compósitos para estudar a eficiência do processo de sinterização utilizado. As densidades teóricas dos compósitos foram obtidas através da Equação (70) em conjunto com as densidades dos monocristais de CTO e de BTNO obtidas pelo refinamento Rietveld.

$$\rho_{\text{compósito}} = \frac{100}{\frac{\%_{CTO}}{\rho_{CTO}} + \frac{\%_{BTNO}}{\rho_{BTNO}}} \quad (64)$$

Onde:

$\rho_{\text{compósito}}$: Densidade teórica do monocristal do compósito (g cm^{-3});

$\%_{CTO}$: Porcentagem em massa do CTO no compósito;

$\%_{BTNO}$: Porcentagem em massa do BTNO no compósito;

ρ_{CTO} : Densidade teórica do monocristal do CTO (g cm^{-3});

ρ_{BTNO} : Densidade teórica do monocristal do BTNO (g cm^{-3}).

Os valores de densidade do monocristal do CTO e do BTNO foram obtidos através dos refinamentos Rietveld das medidas de Difração de Raios-X das fases puras. As porcentagens em massas dos compósitos foram obtidas através da equação abaixo:

$$\%m_{CTO} = \frac{xMM_{CTO}}{(xMM_{CTO} + (1-x)MM_{BTNO})} \quad (65)$$

$$\%m_{BTNO} = \frac{(1-x)MM_{BTNO}}{(xMM_{CTO} + (1-x)MM_{BTNO})} \quad (66)$$

Onde:

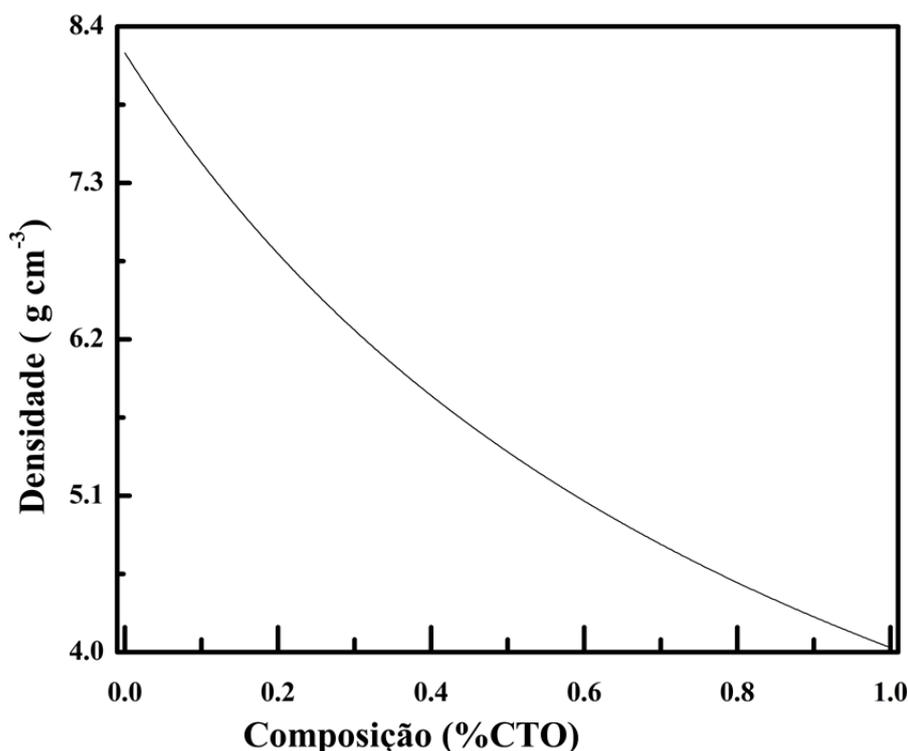
MM_{CTO} : Massa Molar do CTO;

MM_{BTNO} : Massa Molar do BTNO;

x: Porcentagem molar de CTO no compósito.

O comportamento esperado para as densidades dos compósitos é mostrado na Figura 1, onde os valores das densidades mostrada no gráfico foram obtidos pela equação (70).

Figura 1. Comportamento teórico das densidades dos compósitos.



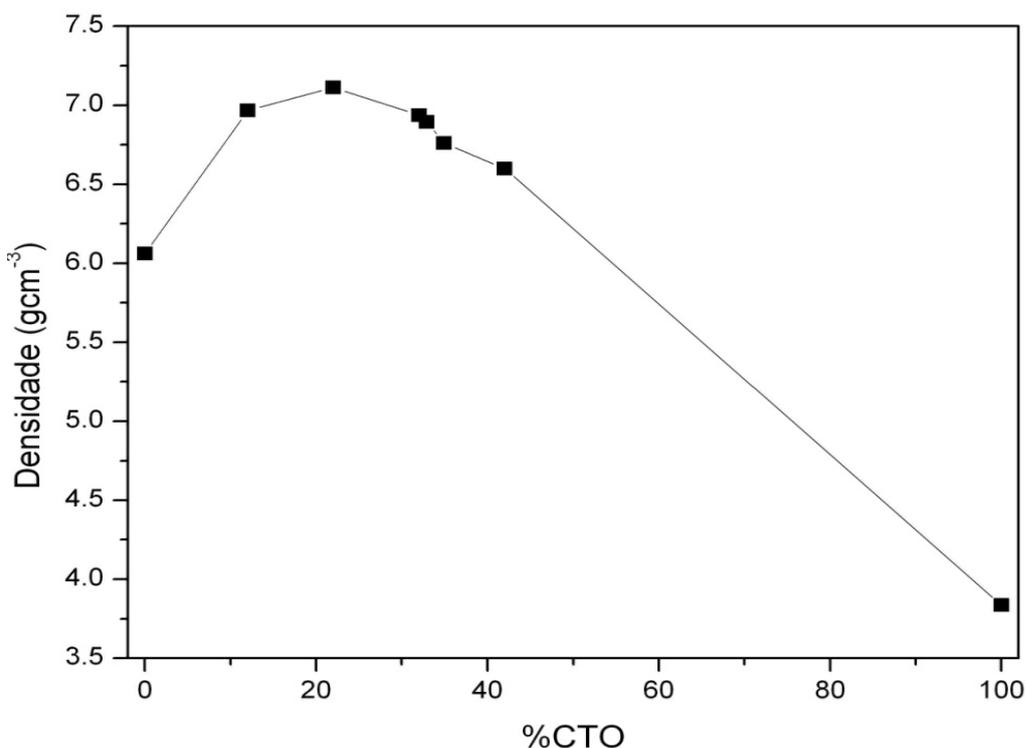
Fonte: Próprio Autor.

Observa-se que no gráfico da Figura 1 que era esperado uma diminuição da densidade dos compósitos com o aumento da concentração de CTO no compósito, uma vez que a densidade do CTO é menor do que a densidade do BTNO. Porém ao analisar os valores da densidade obtidos para os compósitos através da Picnometria observou-se um aumento da densidade dos compósitos até a concentração de 22% de CTO e logo após observa-se o decréscimo da densidade dos compósitos.

Ao analisar as densidades relativas das fases puras, ou seja, do CTO e do BTNO observa-se que estas não estão próximas ao valor unitário, ou seja, diferentes da densidade dos monocristais das fases puras, assim observa-se que a densidade relativa do CTO é maior do que a densidade relativa do BTNO, este fato justificaria o

comportamento anômalo das densidades dos compósitos, uma vez que como a densidade relativa do CTO é maior do que a do BTNO isto faria com que as densidades relativas dos compósitos aumentassem.

Figura 71: Densidade dos compósitos de BTNO-CTO.



Fonte: Próprio Autor.

Para melhor ilustra tal comportamento, o gráfico da Figura 76 mostra o crescimento da densidade relativa dos compósitos com o aumento da concentração de CTO. Pode-se notar que as densidades relativas dos compósitos vão melhorando quando se aumenta a concentração de CTO, algumas concentrações mostraram um desvio do comportamento esperado, o que pode se aplicado ao um possível sinergismo entre o CTO com o BTNO, tal comportamento destoante também é observado em outras técnicas experimentais para as concentrações entre 30 e 40 % de CTO.

Observa-se que como as densidades relativas dos compósitos ficaram abaixo do valor unitário, ou seja, diferente do valor da densidade do monocristal, isto leva a conclusão de que o processo de sinterização utilizado não foi o suficiente para alcançar cerâmicas com densidades relativas iguais a um, isto sugere que modificações no

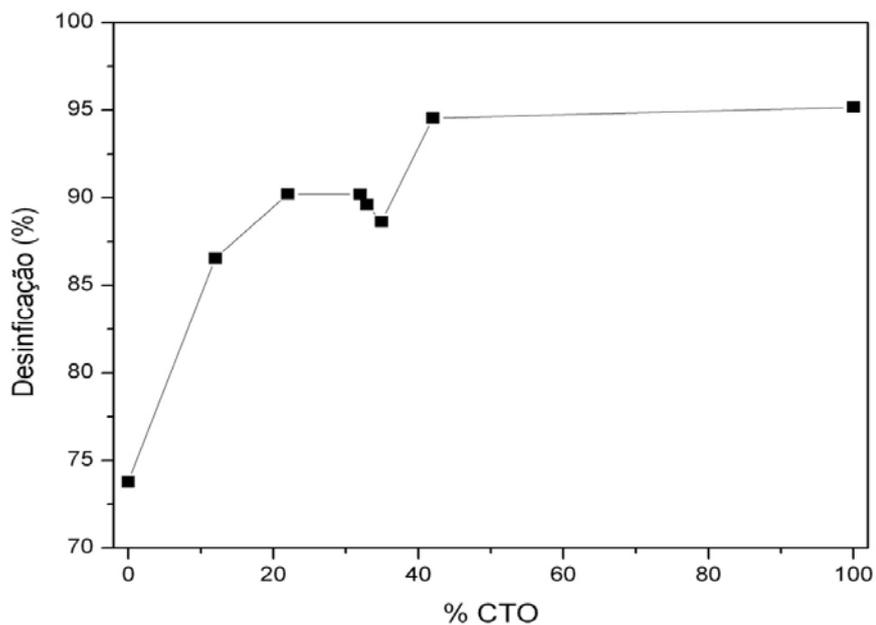
processo de sinterização sejam adotados como aumento de temperatura de sinterização, tempo de exposição térmica ou uso de fundentes.

Tabela 18: Densidades dos compósitos de CTO-BTNO.

Amostra	ρ monocristal	ρ experimental	ρ relativa
	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
BTNO	8,214	6,061	0,738
CTO12	8,048	6,967	0,866
CTO22	7,884	7,112	0,902
CTO32	7,691	6,937	0,902
CTO42	6,978	6,598	0,946
CTO-1200(A)	4,032	3,837	0,952
CTO-950(B)	4,032	3,696	0,917

Fonte: Próprio Autor.

Figura 72: Densidade relativa dos compósitos de BTNO-CTO.

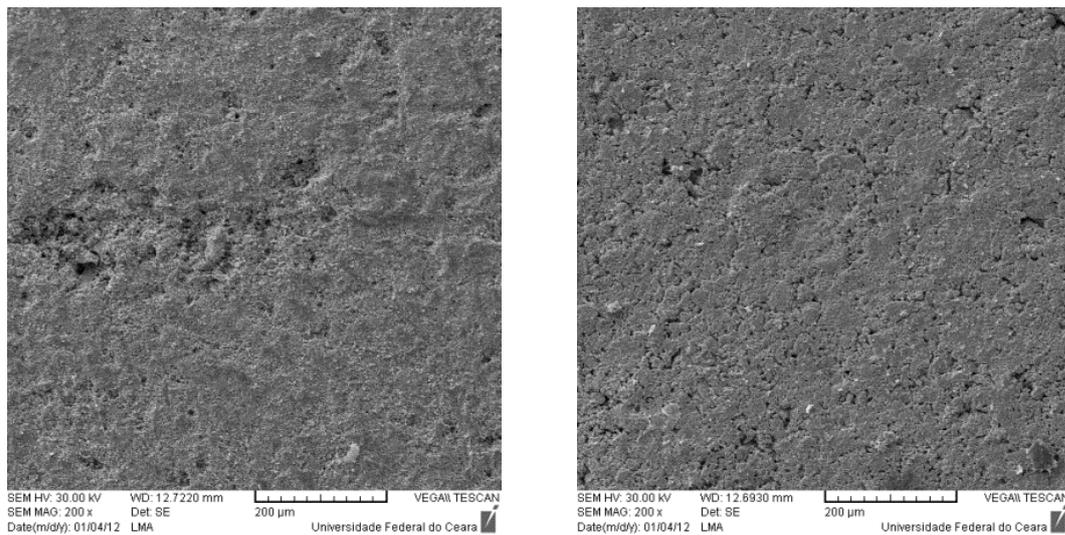


Fonte: Próprio Autor.

5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

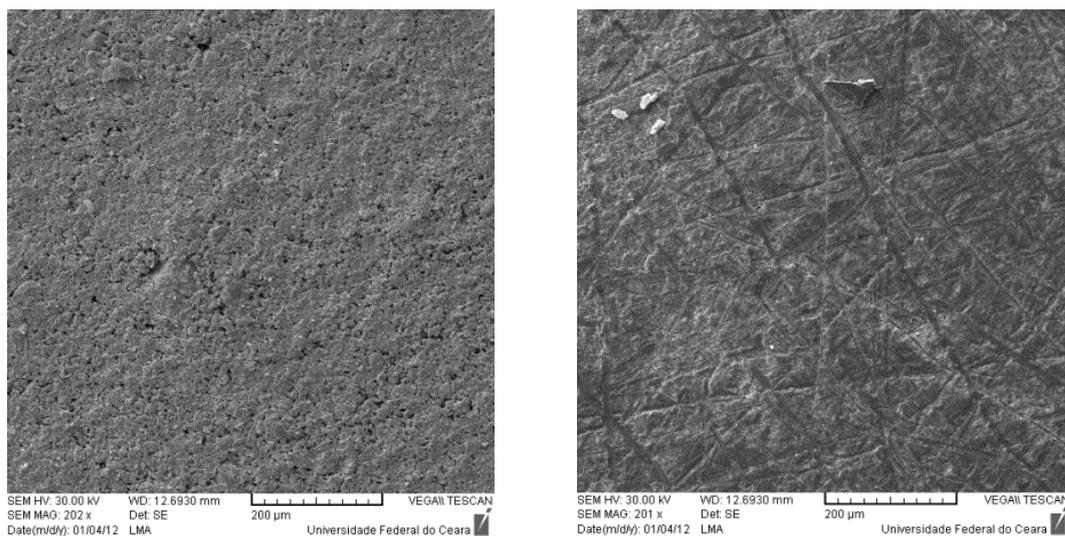
A análise da morfologia superficial através da microscopia eletrônica de varredura foi realizado nos compósitos. A análise superficial dos compósitos mostra que as observações feitas através das medidas de Picnometria e as medida dielétricas realizadas nos compósitos, estão em conformidades entre si.

Figura 73. micrografias dos compositos CTO12, CTO22 com ampliação de 200x.



Fonte: Próprio Autor.

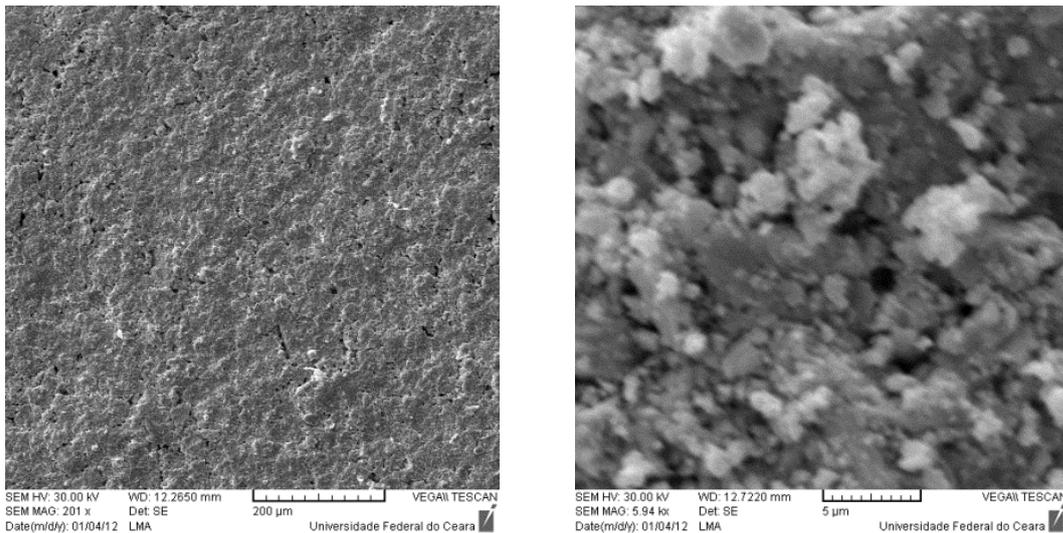
Figura 74. micrografias dos compositos CTO 32 e CTO34.9 com ampliação de 200x.



Fonte: Próprio Autor.

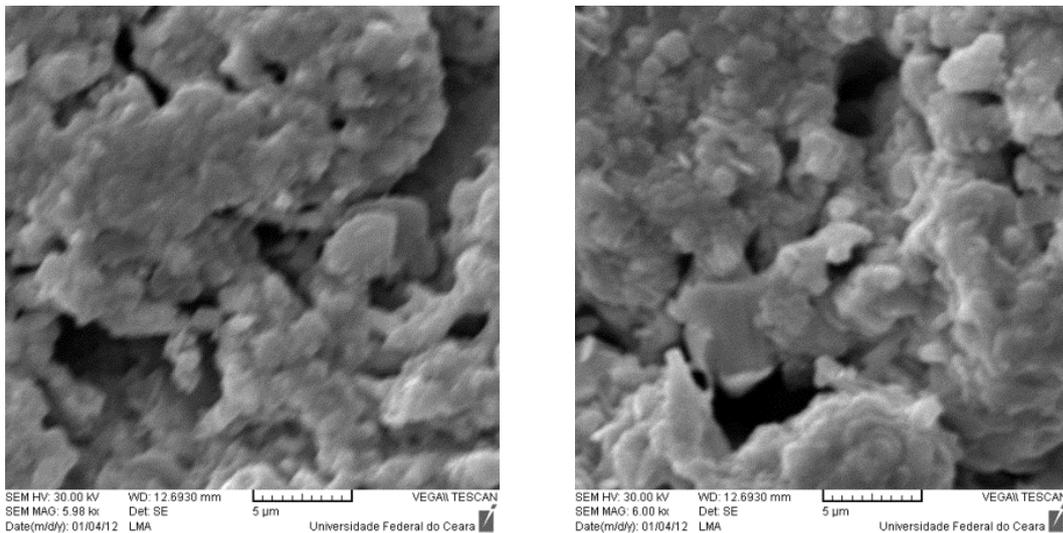
Na análise das micrografias apresentadas nas Figuras 77, 78, 79, 80 e 81 foi observada a mudança da morfologia da superfície dos compósitos, onde é perceptível a diminuição da quantidade de buracos presentes na superfície e o crescimento do grão dos compósitos.

Figura 75. micrografias dos compósitos CTO 42 com ampliação 200x e CTO12, com ampliação de 6000X.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 76 - CTO22 e CTO32 com ampliação de 6000X.

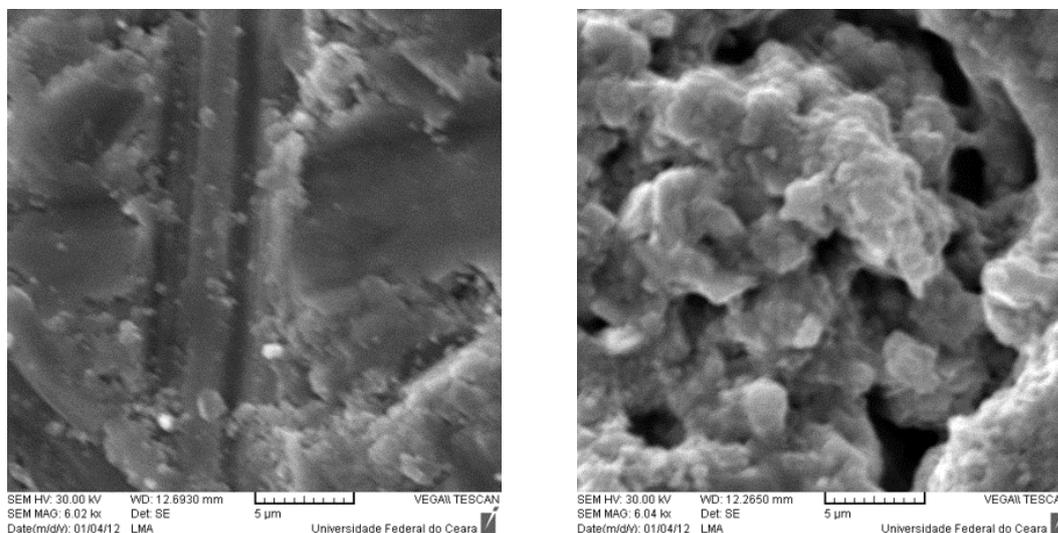


Fonte: Próprio Autor.

Como foi observado nas medidas de densidade e da permissividade dielétrica os maiores valores observados para estes parâmetros estão associados às maiores concentrações de CTO nos compósitos, nas micrografias para as concentrações de

34,9% e 42% mostram as superfícies com as menores quantidade de poros e os maiores tamanhos de grão.

Figura 77. micrografias dos compósitos CTO34.9 e CTO42 com ampliação de 6000X.



Fonte: Próprio Autor.

5.3 SIMULAÇÃO NUMÉRICA

As cerâmicas fabricadas neste trabalho foram caracterizadas estrutural e dielectricamente, entretanto um dos focos em ciências de materiais é buscar uma finalidade para o material recém-desenvolvido, principalmente devido ao fato, explicado anteriormente, que ciências de materiais quer seja química, física ou engenharia é desenvolver materiais para uma determinada função.

Nesta seção será discutida a aplicação das cerâmicas dielétricas quer de fase simples ou na forma de compósito como uma antena ressoadora dielétrica. Para esta etapa iremos utilizar um ressoador dielétrico cilíndrico como uma antena e medir a perda de retorno da DRA ajustando experimentalmente para que a antena opere sempre abaixo de -10 dB de perda de retorno, também será realizada a aquisição das impedâncias de entrada da antena.

Uma simulação numérica no software HFSS® foi realizada para validar a aplicação da cerâmica como uma DRA e para obter parâmetros de campos distantes

como ganho, directividade, diagrama de radiação e a eficiência da antena. A simulação numérica é feita através dos parâmetros dielétricos (ϵ_r e $\text{tg}\delta$) e geométricos da DRA, além de gaps de ar gerados pelas imperfeições do cilindro cerâmico, plano de terra e da sonda.

A validação do modelo numérico será feita através das medidas de perda de retorno e das impedâncias de entrada das DRAs estudadas. As antenas estudadas foram as DRAs de CTO, de BTNO por se tratarem das fases puras e serão os referenciais para o estudo do comportamento dos compósitos, duas DRA foram escolhidas a que DRA com 32% de CTO, foi escolhida por esta ser o material que possui o menor τ_f (em módulo) e por isso esta antena ter a maior probabilidade de aplicação devido sua melhor estabilidade térmica e a DRA de 42% de CTO fornecer mais informações sobre o comportamento do aumento da concentração de CTO nas propriedades da antena.

A análise das perdas de retornos para todas as DRAs são mostradas na Figura 81, na Figura 82, na Figura 83, na Figura 84e na Tabela 20. Pode-se observar que as simulações para as quatro DRA demonstram uma boa concordância com as perdas de retorno experimentais, os maiores erros encontrados são para o parâmetro S11 das DRAs, entretanto as frequência de operação das antenas se mostraram com baixos erros entre as medidas experimental e simuladas, assim como as largura de banda a -10dB, entretanto a DRA de CTO apresentou o maior erro dentre todas as DRA simuladas, este erro pode ser atribuído a escolha dos parâmetros de simulação inadequados e que ainda podem ser melhorados.

As impedâncias de entrada obtidas pela simulação numérica mostram boa concordância com os resultados experimentais, como mostrado na Tabela 20, os erros apresentados pela simulação numérica apresentaram erros muito pequenos, ratificando os resultados da simulação da perda de retorno das DRAs.

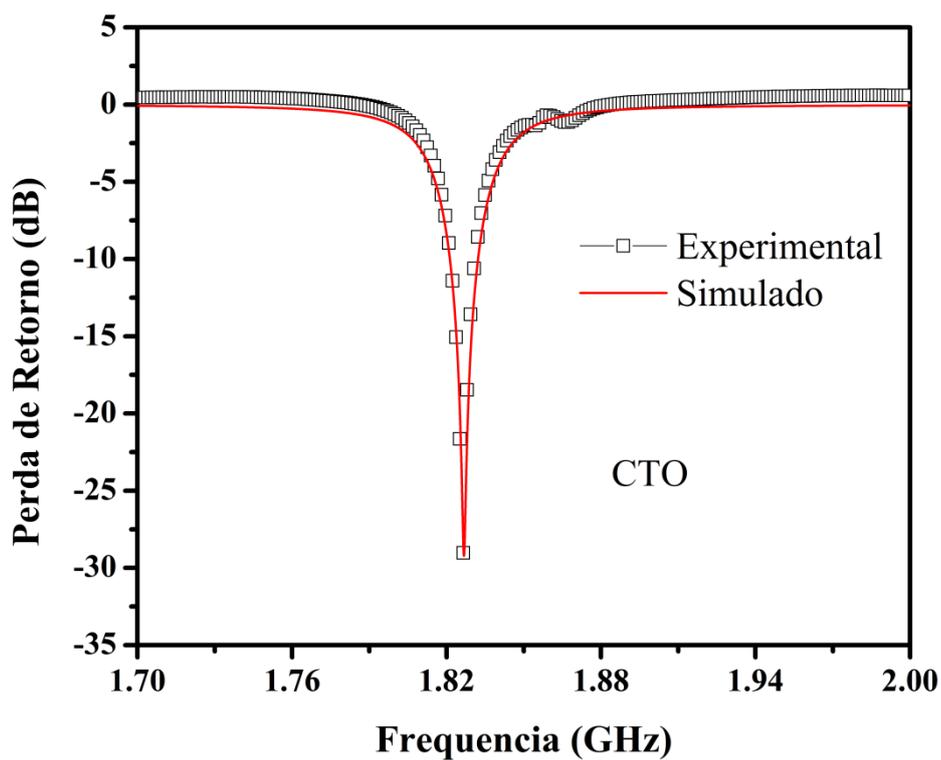
A eficiência da DRA de BTNO apresentou um valor de apenas 45,95 %, uma eficiência muito baixa, entretanto a eficiência de DRA de CTO apresentou uma eficiência de 87,48%, como aconteceu nas propriedades dielétricas. A adição e o aumento da concentração de CTO na composição do compósito, a adição de CTO melhora a eficiência das DRA dos compósitos.

Outras propriedades obtidas das DRAs como directividade, por exemplo, aumentou com a diminuição da concentração de CTO no compósito, o ganho das antenas mostrou um comportamento inverso, onde o ganho vai crescendo deste a DRA de BTNO (Ganho = 1,42 dBi) até chegar ao valor máximo para a DRA de CTO (Ganho = 2,56 dBi), ou seja, o ganho aumenta com a concentração de CTO no compósito. Apesar de apresentar ganhos pequenos em relação ao que se espera de uma DRA, ajustes podem ser feitos para melhorar os ganhos obtidos, como por exemplo, modificar as dimensões geométricas ou até mesmo uma mudança na forma geométrica da DRA.

A largura de banda apresentadas pelas DRAs mostram valores que compreende de 0,52 % para a DRA de CTO e alcançando o valor máximo de banda para a DRA de BTNO que apresentou um valor de 1,69 % de banda, as demais DRAs estudadas apresentaram larguras de banda crescendo de acordo com a diminuição da concentração de CTO no compósito. Tal comportamento pode estar associado com o aumento da perda dielétrica do compósito com o aumento da concentração de BTNO, entretanto não é apenas a perda dielétrica que irá contribuir com o alargamento da banda, outros fatores como dimensões e constante também afetam a largura de banda, mas como as constantes dielétricas para o CTO, CTO32 e CTO43 apresentaram próximas entre si, assim como suas dimensões o parâmetro perda dielétrica deve ter contribuído de forma mais efetiva para o crescimento da largura de banda.

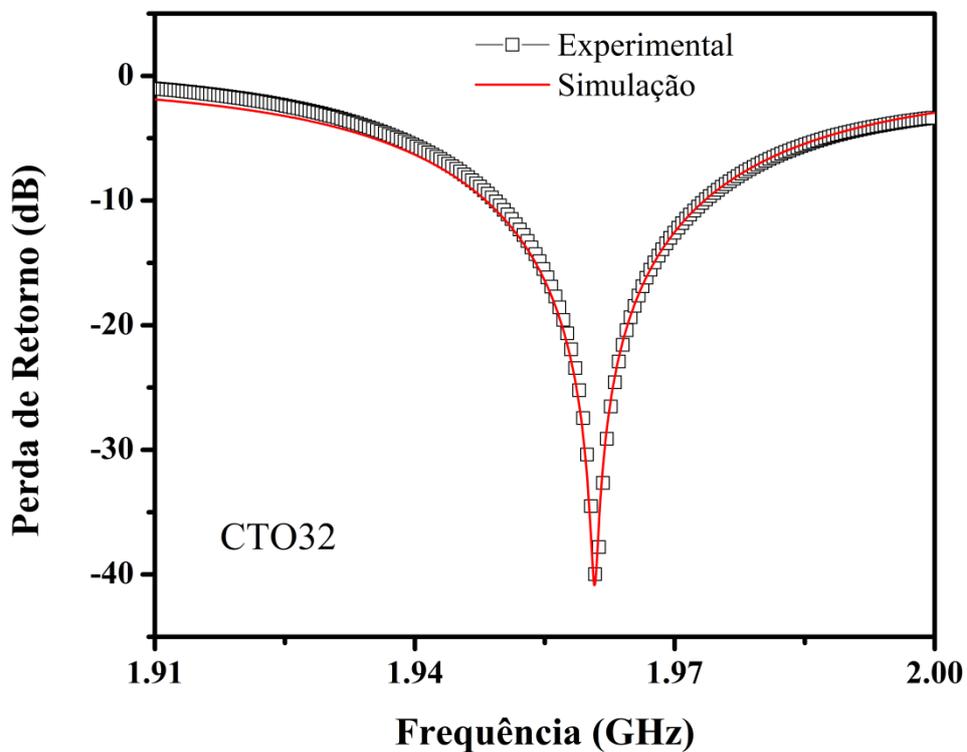
Os diagramas de radiação irão demonstra como uma antena está irradiando, qual(ais) a(s) direção(ões) a antena está irradiando, através das Figuras 90, 91, 92 e 93 podemos dizer que as DRAs estudadas apresentam o mesmo perfil de radiação, sendo todas direcionais com o máximo de radiação foi obtido para o ângulo θ igual zero. Todos os diagramas de radiação foram obtidos para as frequências de operação das antenas.

Figura 78. Perda de retorno para DRA de CTO e sua simulação numérica.



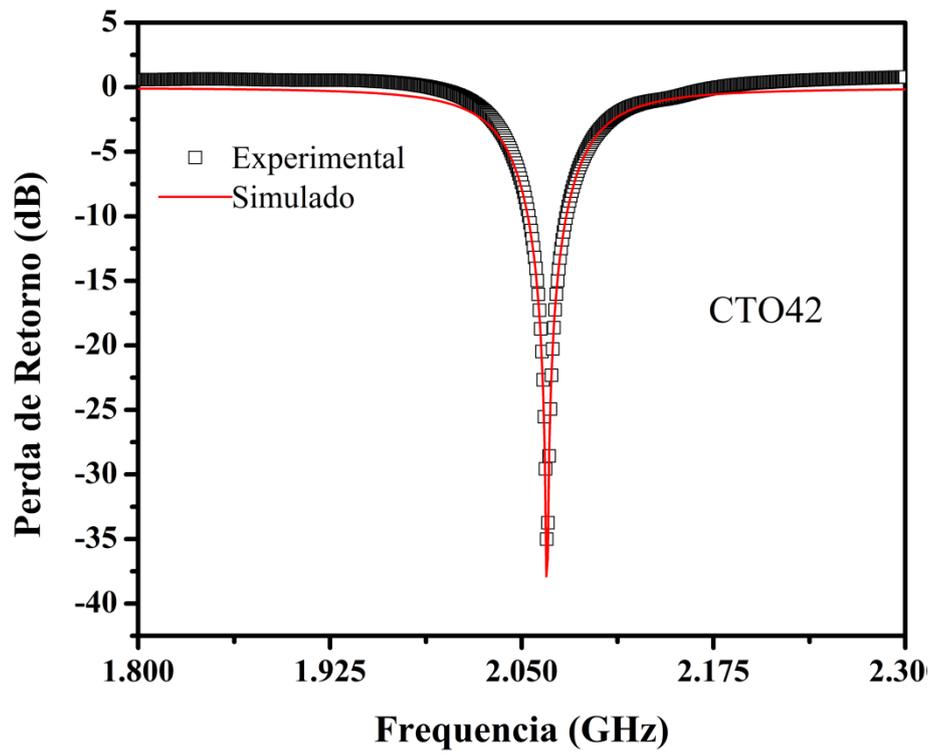
Fonte: Próprio Autor.

Figura 79. Perda de retorno para DRA de CTO32 e sua simulação numérica.



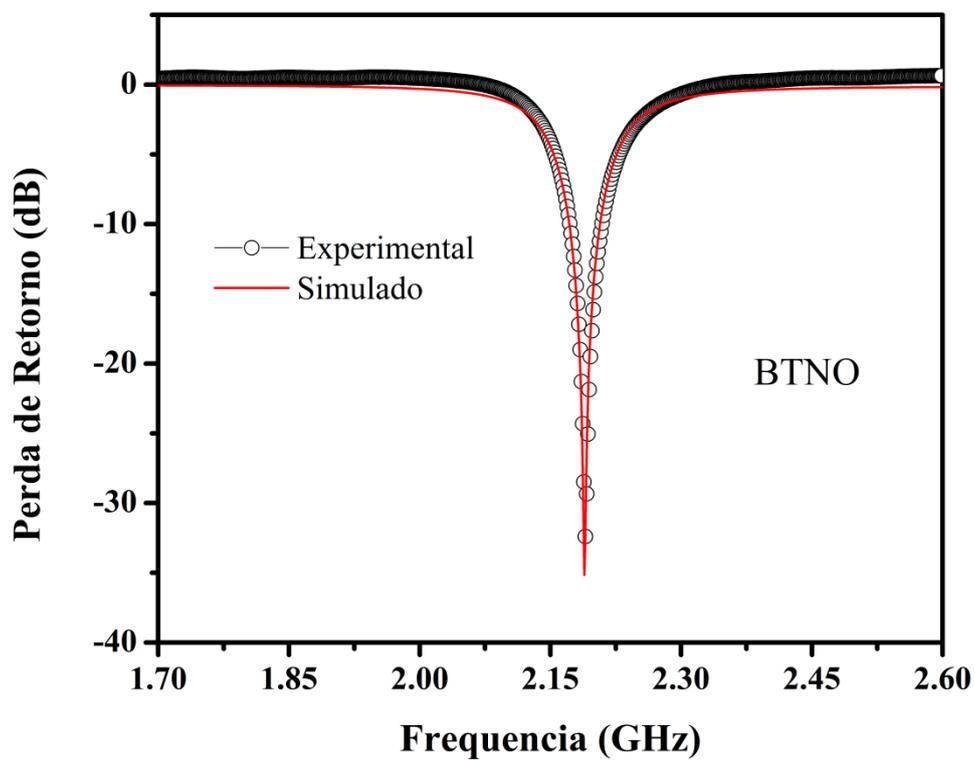
Fonte: Próprio Autor.

Figura 80. Perda de retorno para DRA de CTO42 e sua simulação numérica.



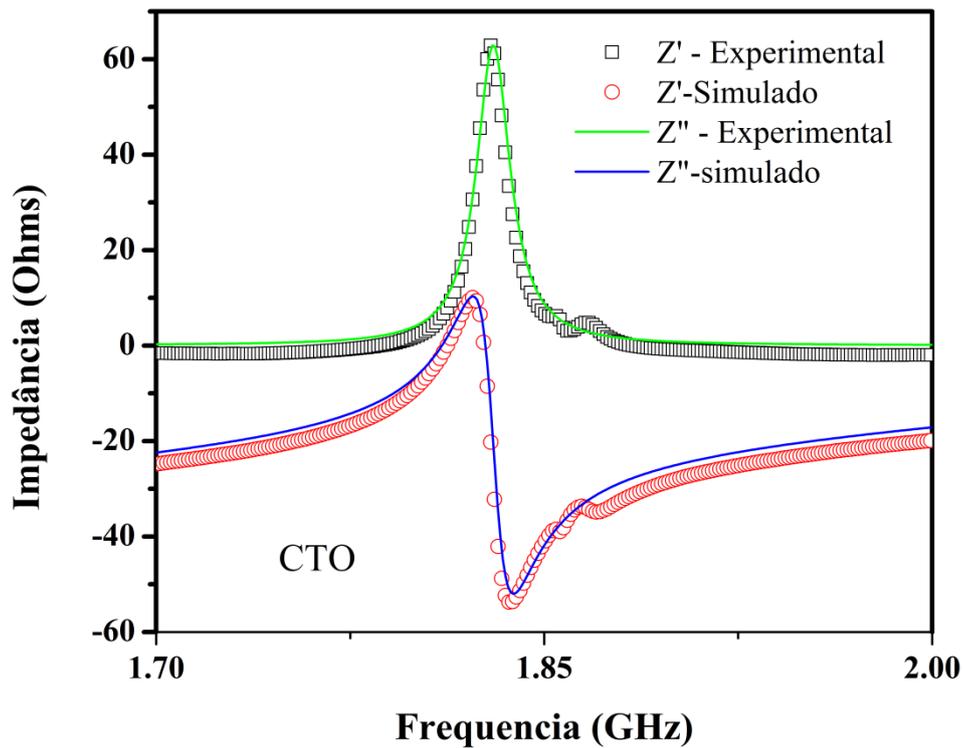
Fonte: Próprio Autor.

Figura 81. Perda de retorno para DRA de BTNO e sua simulação numérica.



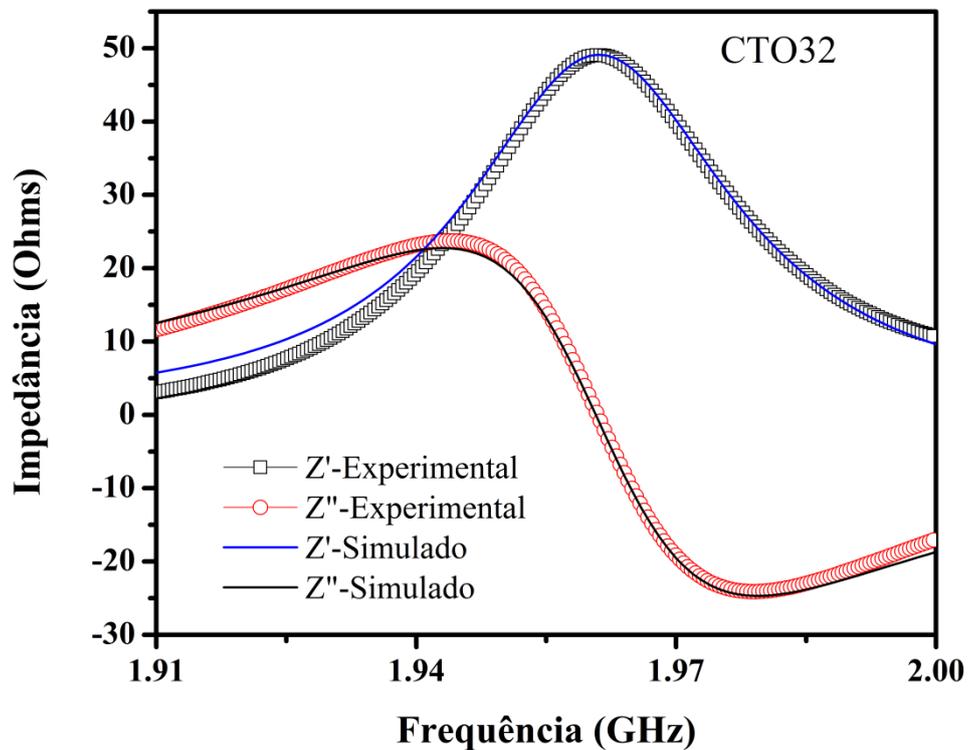
Fonte: Próprio Autor.

Figura 82. Impedâncias de Entrada experimental e simulada do CTO.



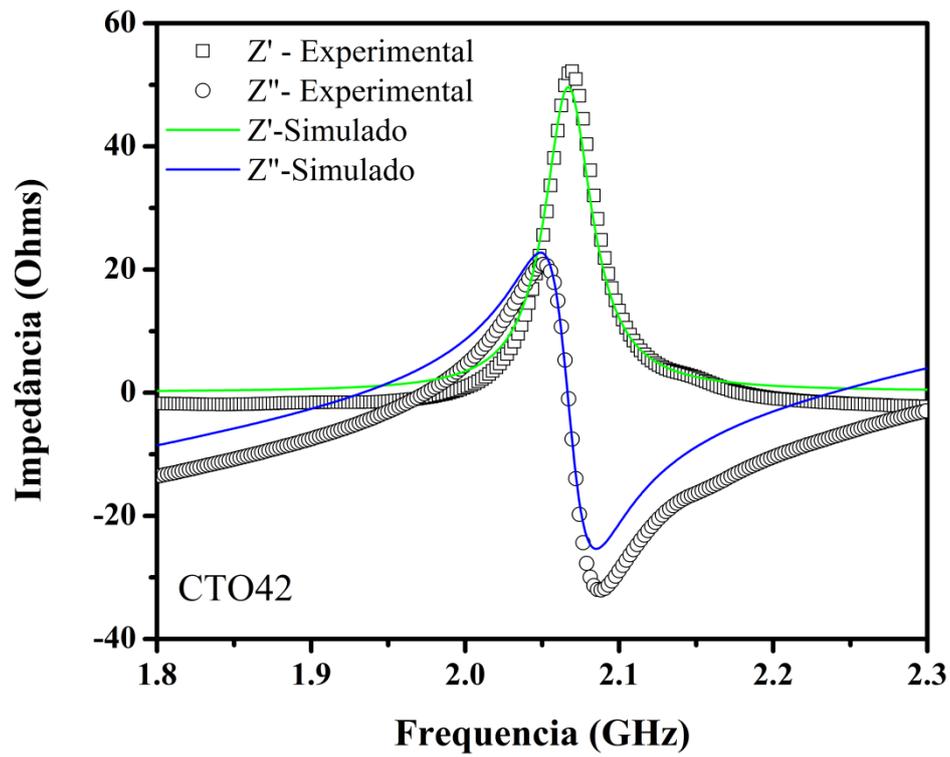
Fonte: Próprio Autor.

Figura 83. Impedâncias de Entrada experimental e simulada do CTO32.



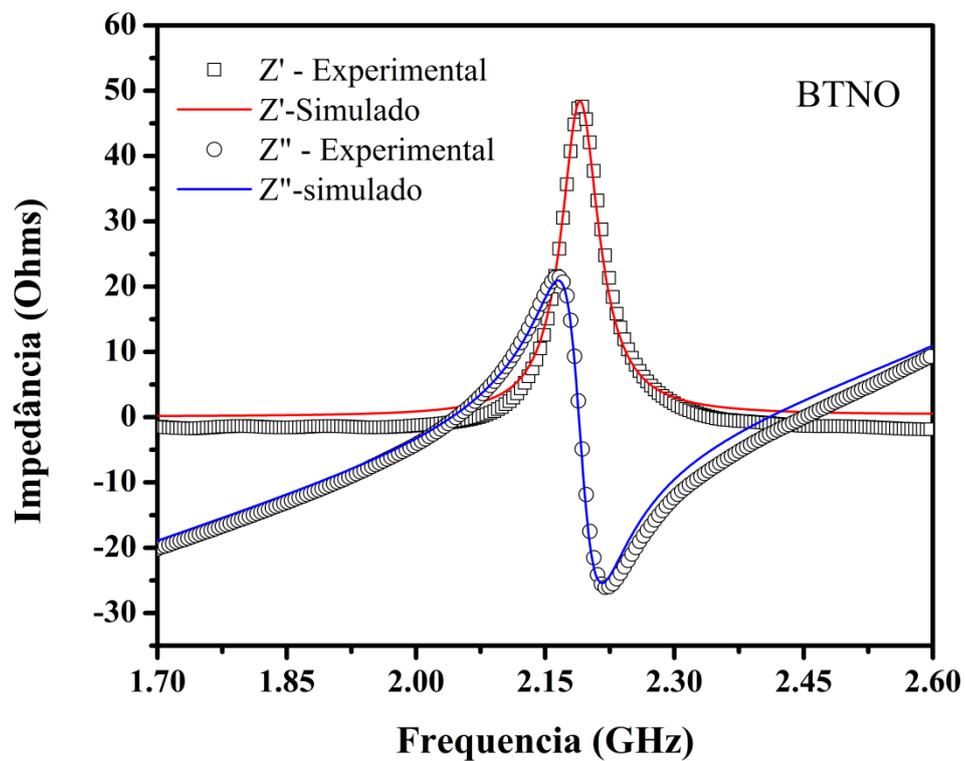
Fonte: Próprio Autor.

Figura 84. Impedâncias de Entrada experimental e simulada do CTO42.



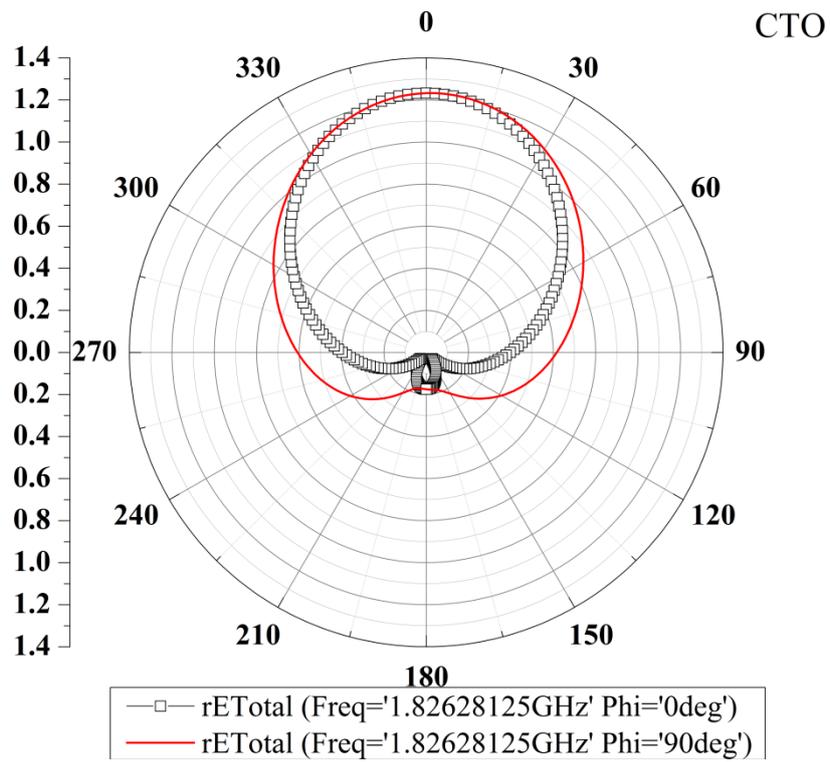
Fonte: Próprio Autor.

Figura 85. Impedâncias de Entrada experimental e simulada do BTNO.



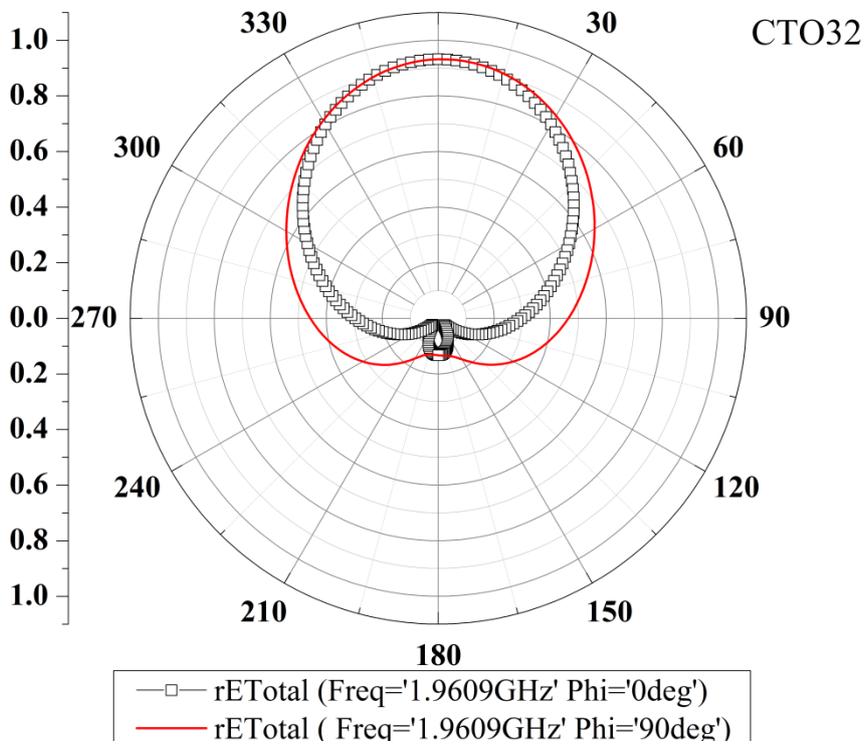
Fonte: Próprio Autor.

Figura 86. Digrama de radiação do CTO.



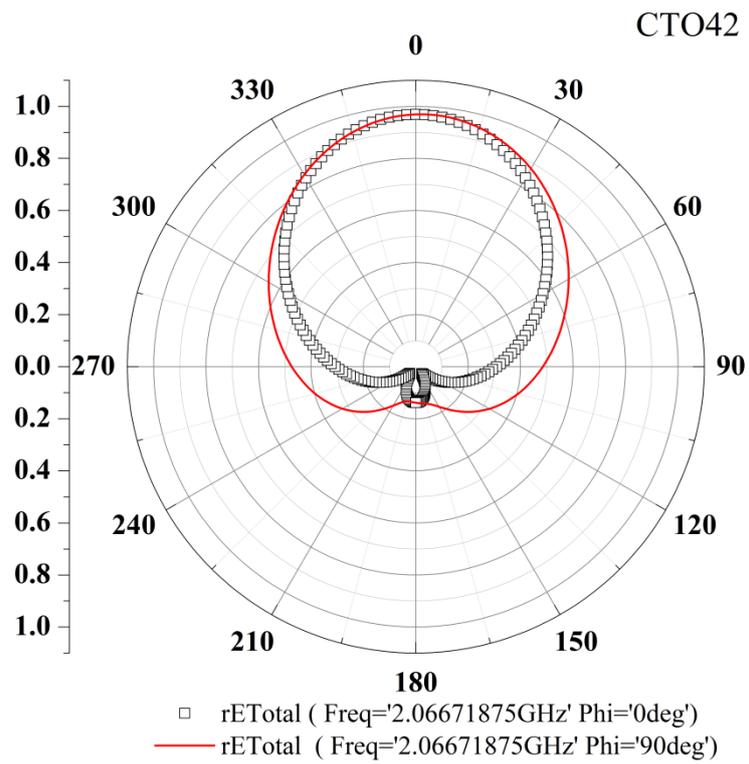
Fonte: Próprio Autor.

Figura 87. Digrama de radiação do CTO32.



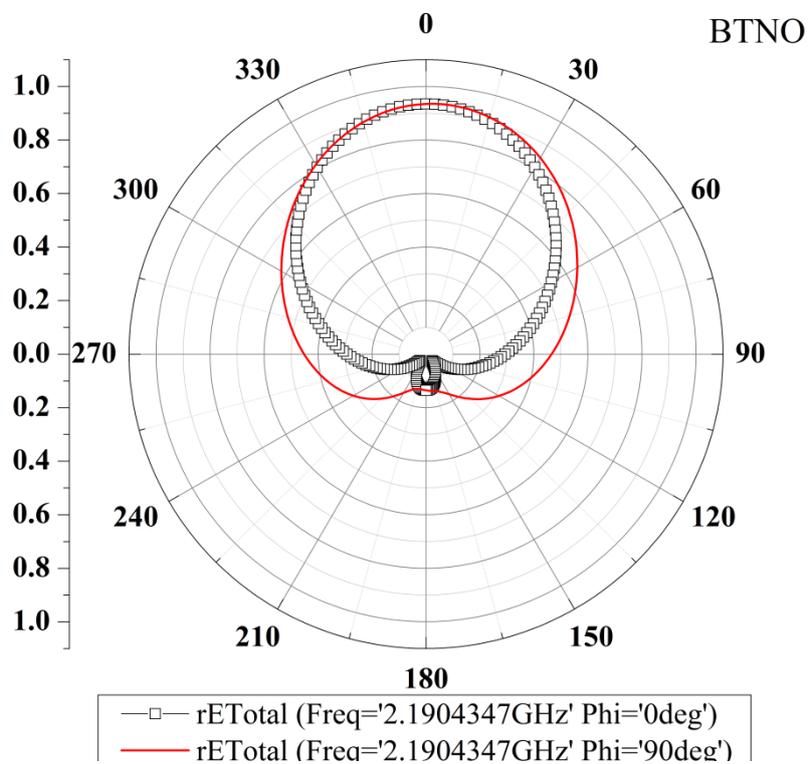
Fonte: Próprio Autor.

Figura 88. Digrama de radiação do CTO42.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 89..Digrama de radiação do BTNO.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 19. Parametros da medida de antena das DRA estudadas.

Parâmetro	CTO	CTO42	CTO32	BTNO
a (mm)	7,48	7,65	7,90	8,19
h (mm)	8,04	7,31	7,30	8,40
ϵ_r	92,26	108,48	74,97	44,10
tg δ	$5,8 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-2}$	$2,19 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-2}$
Eficiência	87,48	52,44	48,02	45,95
Ganho(dBi)	2,56	1,56	1,42	1,42
Directividade (dBi)	2,92	2,96	2,97	3,08
BW _{experimental}	0,52%	1,24%	1,19%	1,69%
BW _{simulado}	0,60%	1,29%	1,21%	1,60%
Erro(%)	14,38	3,87	1,95	5,39
$f_{experimental}$ (GHz)	1,826281	1,960928	2,066719	2,190435
$f_{simulado}$ (GHz)	1,826760	1,960700	2,066000	2,189000
Erro(%)	0,03	0,01	0,03	0,07
$Z_{experimental}$ (Ohms)	62,90	49,07	52,27	47,76
$Z_{simulado}$ (Ohms)	62,92	49,13	49,66	48,41
Erro (%)	0,02	0,12	5,00	1,37
S11 _{experimental} (dB)	-30,77	-40,54	-36,04	-32,40
S11 _{simulado} (dB)	-29,21	-40,84	-37,89	-35,15
Erro(%)	5,05	0,74	5,12	8,50

Fonte: Próprio Autor.

5.4 NOVA METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DO τ_f

A obtenção do valor do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para a região de micro-ondas é um dos principais estudos para as pesquisa de eletro-cerâmicas aplicadas, pois a falta deste parâmetro faz com que uma cerâmica com propriedades dielétricas interessantes (propriedades estes que variam de acordo com o projeto) possam ser descartadas ou utilizadas de forma aleatória podendo comprometer todo um projeto.

Vale ressaltar quando se diz propriedades dielétricas interessantes estas dependem muito do projeto desenvolvido, como por exemplo, num projeto de filtro uma cerâmica deve ter como característica principal uma perda dielétrica muito baixa na ordem de 10^{-4} ou menor, candidatos para este tipo de dispositivo são os óxidos MgTiO_3 e Al_2O_3 por apresentarem perdas na ordem de 10^{-5} e 10^{-4} , respectivamente. Entretanto se as configurações deste projeto não permitir flutuações da permissividade dielétrica da cerâmica escolhida, estas duas cerâmicas não podem ser aplicadas pois estas apresentam valores de τ_f na ordem de 60 (em módulo).

O método de obtenção do valor de τ_f para materiais cerâmicos mais comumente utilizados é através do monitoramento do modo TE_{011} de um ressoador dielétrico cilíndrico, onde se utiliza o arranjo experimental do método de Courtney acoplado com um forno para controlar a temperatura de medida, ou seja, um ressoador dielétrico cilíndrico curto circuitado nas faces superior e inferior por duas placas metálicas polidas e alta condutividade, sendo excitado por duas sondas coaxiais acopladas em um analisador de rede.

A grande limitação desta metodologia se reside no fato de que o modo TE_{011} ser bastante influenciado pela perda dielétrica do material, como é visto na equação (73).

$$\tan \delta = \frac{A}{Q_o} - B \quad (67)$$

Onde:

$$A = 1 + \frac{1}{\varepsilon_r} * F(\alpha_1)G(\beta_1) \quad (68)$$

$$B = \frac{R_s}{2\pi f_{TE_{011}}^3 \mu_0 \varepsilon_0 h^3 \varepsilon_r} [1 + F(\alpha_1)G(\beta_1)] \quad (69)$$

$$F(\alpha_1) = \frac{J_1^2(\alpha_1)}{J_1^2(\alpha_1) - J_0(\alpha_1)J_2(\alpha_1)} \quad (70)$$

$$G(\beta_1) = \frac{(K_0(\beta_1)K_2(\beta_1) - K_1^2(\beta_1))}{K_1^2(\beta_1)} \quad (71)$$

$$\alpha_1 = \frac{\pi 2a}{\lambda} \sqrt{\left(\varepsilon_r - \left(\frac{\lambda}{2h}\right)^2\right)} \quad (72)$$

$$\beta_1 = \frac{\pi 2a}{\lambda} \sqrt{\left(\left(\frac{\lambda}{2h}\right)^2 - 1\right)} \quad (73)$$

$$R_s = \sqrt{\frac{\pi f_1 \mu}{\sigma}} \quad (74)$$

μ = permeabilidade magnética;

μ_0 = permeabilidade magnética no vácuo;

ε_0 = permissividade dielétrica no vácuo;

λ =comprimento de onda;

σ = condutividade das placas metálica que curta circuita o ressoador;

$\tan \delta$ = perda dielétrica;

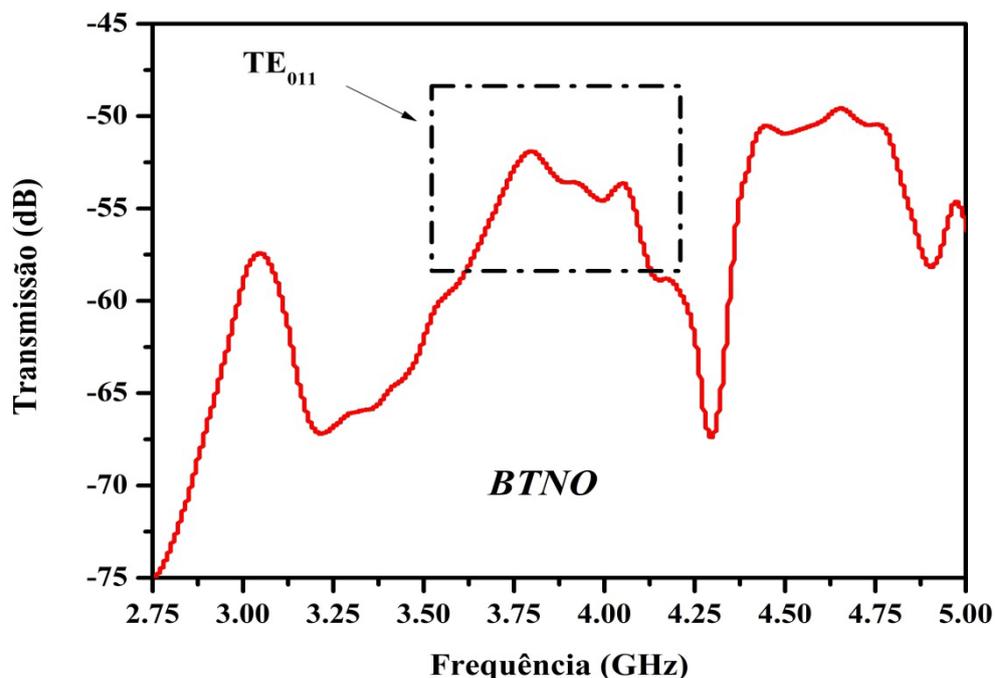
Q_0 = Fator de qualidade do modo.

h = Altura do ressoador.

a = raio do ressoador.

Assim quanto maior for a perda dielétrica menor será o fator de qualidade do modo e mais largo será este modo, dificultando sua identificação e posteriormente o monitoramento do deslocamento da frequência com a temperatura. Nesta condição de um material dielétrico apresentar uma perda dielétrica a medição do τ_f fica muito comprometida assim como visto na Figura 56 e na Figura 94, nestas figuras pode-se notar que devido à alta perda dielétrica do BTNO a identificação do modo ficou bastante comprometida e mesmo encontrando o modo no sistema de medição do τ_f seu monitoramento fica muito impreciso como foi mostrado na Figura 56 onde os pontos experimentais ficaram bastante dispersos.

Figura 90: Modo TE_{011} do BTNO.



Fonte: Próprio Autor.

Buscando outras metodologias na literatura para se medir o τ_f de materiais dielétricos encontrou-se outras metodologias como as proposta logo abaixo:

- Metodologia de T. Nishikava ; no trabalho desenvolvido por T. Nishikava [63] e grupo foi utilizado uma cavidade metálica ressoante para se obter o τ_f de um material dielétrico, a metodologia é bastante precisa entretanto a técnica mostra alguns pontos que dificultam sua utilização, como ter uma cavidade metálica

completamente conhecida, tendo seus modos conhecidos bem com suas frequência de ressonâncias, outro fator que dificulta a aplicação da técnica é o fato da cavidade ser constituída por um metal e este se dilata com o aumento de temperatura. Como visto anteriormente as dimensões do ressoador são essenciais para se definir suas frequências de ressonância assim o emprego de um material de baixo coeficiente de dilatação é requerido para construção do ressoador. Outro fator a se levado em conta é o fato da amostra a ser medida ter dimensões reduzidas, como já foi discutido um ressoador deve ter um meio homogêneo e a amostras com volumes e altas permissividades dielétricas podem interferir nos modos da cavidade.

- Obtenção do valor de τ_f empiricamente [5] [64] [65]: Alguns trabalhos sugerem o calculo do τ_f através de expressões matemáticas baseadas em modelos. Como visto na equação (81) é possível obter o valor de τ_f sem a necessidade de realizar a medida experimental, entretanto deve-se conhece os parâmetros contidos na equação com grande confiabilidade para que este valor de τ_f tenha também confiabilidade.

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (75)$$

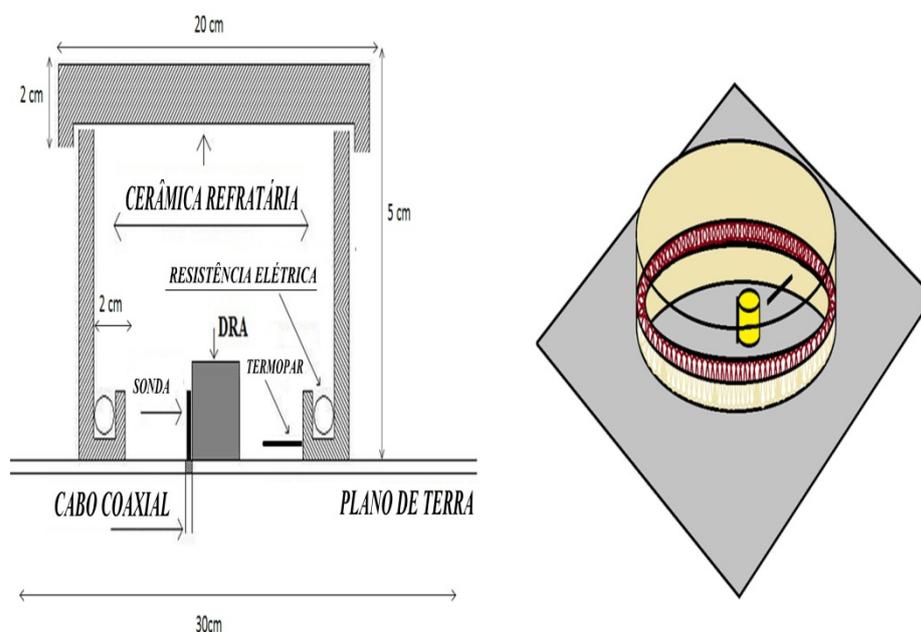
Observando as disponibilidades de métodos na literatura, foi proposta a elaboração de uma nova metodologia de obtenção do valor de τ_f que oferecesse praticidade, confiabilidade e não tivesse a restrição ao parâmetro de perda dielétrica.

A proposta para o desenvolvimento de uma nova metodologia se baseou na medida de uma antena ressoadora dielétrica, onde estudos anteriores [66] [67] [68] sempre mostraram que as medidas dos materiais dielétricos e magnéticos sempre apresentavam o mesmo perfil de medida, um modo isolado e bem definido sem interferência de modos adjacentes.

Outra facilidade é que sempre é analisado o modo dominante, ou de menor frequência, diferentemente do método de Courtney onde sempre se procura o segundo modo ressoante o que pode ser dificultado devido ao alargamento do modo com a perda dielétrica. Também pode-se citar que diferentemente do método de Courtney, não é necessário ter uma relação de raio/altura de 1:1 na medida de DRA, onde este pré-

requisito não é necessário e tudo isso independentemente da perda dielétrica do material sob estudo.

Figura 91. Sistema de medição de τ_f através de uma DRA.



Fonte: Próprio Autor.

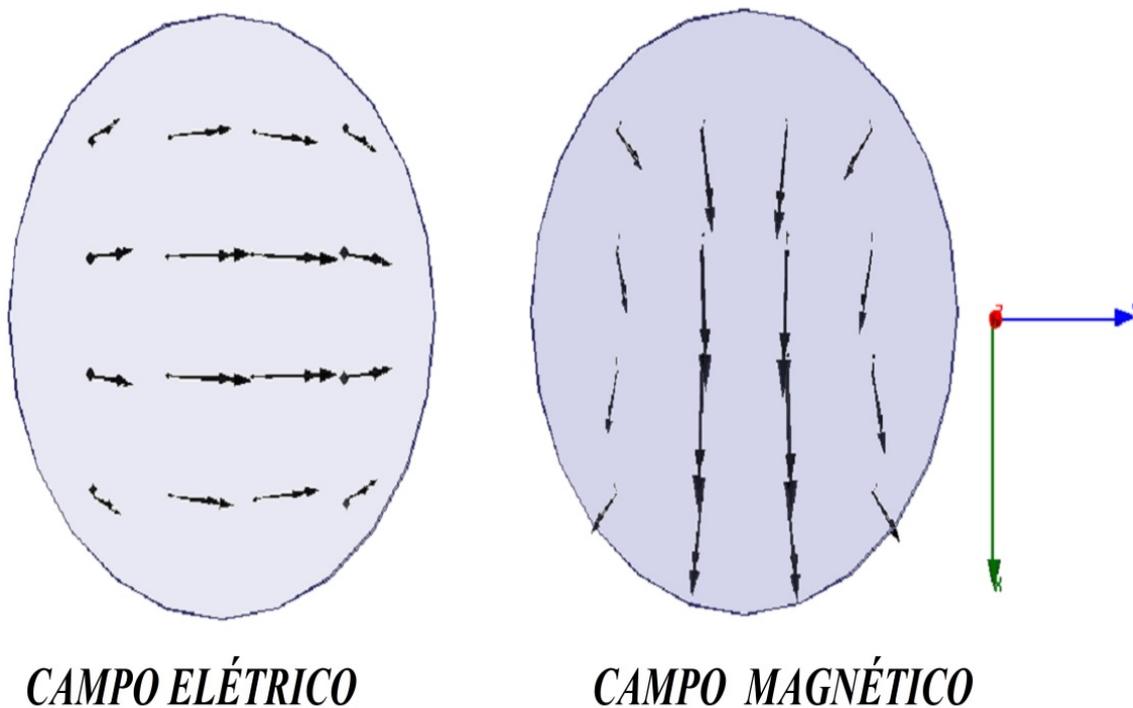
Observando estes fatos, chegou-se a primeira conclusão que esta medida de DRA seria uma boa candidata para medir o τ_f de amostras dielétricas e magnéticas. A questão que faltava é como controlar a temperatura sobre a DRA (Figura 43). Submeter o sistema num forno estufa foi descartado devido sua estrutura metálica bloquear o sinal da DRA fazendo que seu sinal desaparecesse. Um forno cerâmico foi projetado para manter a temperatura sobre a DRA, o esquema do sistema DRA + Forno é mostrado na Figura 95.

Outra discussão recorrente é qual modo é o dominante de uma DRA, Petosa mostra que uma DRA cilíndrica possui três modos dominantes ($HE_{11\delta}$, $TE_{01\delta}$ e o $TM_{01\delta}$) no trabalho de P. Guillon demonstra que dependendo das situações o modo por ser o $HE_{11\delta}$ ou $TE_{01\delta}$ ou $TM_{01\delta}$. No diagrama da Figura 38 é possível ver qual será o modo dominante dependendo da relação raio/altura e da permissividade dielétrica do material.

Entretanto Petosa afirma que uma DRA cilíndrica sendo excitada por uma sonda coaxial lateralmente o modo dominante será o $HE_{11\delta}$. Para retirar esta dúvida foi

realizado uma simulação numérica através do software HFSS® para duas amostras onde, através do digrama da Figura 38, as configurações de diâmetro e permissividade mostrassem as situações onde o modo $HE_{11\delta}$ ou $TE_{01\delta}$ fossem dominantes. A análise dos campos elétricos e magnéticos (Figura 96) dentro da DRA gerado pela simulação numérica demonstra o perfil de campo gerado por modos do tipo $HE_{11\delta}$, e isso para situação de $\epsilon_r=90$ e $a/h = 1$ (modo dominante seria o $TE_{01\delta}$) e para $\epsilon_r=9.8$ e $a/h = 1$ (modo dominante seria o $HE_{11\delta}$) o que levar a afirmar que o modo dominante para uma DRA será o modo $HE_{11\delta}$ em qualquer situação de permissividade dielétrica e/ou da relação de raio e altura.

Figura 92. Distribuição de Campo elétrico e magnético em uma DRA.



Fonte: Próprio Autor.

Para validar o novo método foram escolhidos materiais dielétricos que possuem baixa perda dielétrica ($\leq 10^{-3}$) e que possuem o τ_f conhecido na literatura, os materiais escolhidos foram o CTO e a alumina, a escolha destes materiais também foi acertada pois contempla muitas situações como por exemplo, alta (CTO=92) e baixa (alumina = 9.8) permissividade dielétrica e τ_f negativos (alumina = $-60\text{ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) e positivos (CTO = $+850\text{ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

As DRAs foram prensadas uniaxialmente em um molde metálico cilíndrico e depois foram sinterizadas a 1200°C (CTO) e a 1700°C (alumina). As propriedades dielétricas das amostras são listadas na Tabela 21.

Tabela 20. Parâmetros dielétricos e os modos $TE_{01\delta}$, $HE_{11\delta}$ e $TM_{01\delta}$ para CTO, Al_2O_3 e BTNO.

	CaTiO ₃	Al ₂ O ₃	BTNO
a (mm)	7,48	12,70	7,31
h (mm)	8,04	12,70	7,38
a(mm)/h(mm)	0,93	1,00	0,99
ϵ_R	92,25	9,80	63,68
tg δ	$5,81 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$5,61 \times 10^{-2}$
f_{monopolo} (GHz), medido	1,888	3,089	2,439
$f_{HE_{11\delta}}$ (GHz) Calculado	1,837	3,147	2,328
$f_{TE_{01\delta}}$ (GHz) Calculado	1,830	3,201	2,288
$f_{TM_{01\delta}}$ (GHz) Calculado	2,695	4,527	3,357

Fonte: Próprio Autor.

As permissividades dielétricas medidas das cerâmicas de CTO e BTNO já foram discutidas anteriormente e a permissividade dielétrica da alumina foi igual a que comumente encontrada na literatura. Como mencionado anteriormente as medidas de τ_f foram feitas e na nova metodologia (DRA) e pela metodologia tradicional (Courtney) para fins de comparação e validação da nova metodologia, os resultados mostrados na Tabela 22 são diferentes dos encontrados na literatura. Novamente uma possível justificativa para tal diferença de valores se deve aos procedimentos de síntese e fabricação das peças cerâmicas. Entretanto o foco é apenas comparar os dois métodos, e pelos resultados obtidos pode-se afirmar que houve uma boa concordância dos valores de τ_f medido pelas duas metodologias.

Pode-se comparar as duas metodologias para as amostras de CTO e alumina através da Figura 97e da Figura 99, onde os coeficientes angulares para as medidas de τ_f

se mostraram bastantes similares e os coeficientes de correlação linear estão muito próximos de 1.

Tabela 21. Medidas de τ_f para o CTO, Al_2O_3 e BTNO através do método de Courtney e pelo novo método.

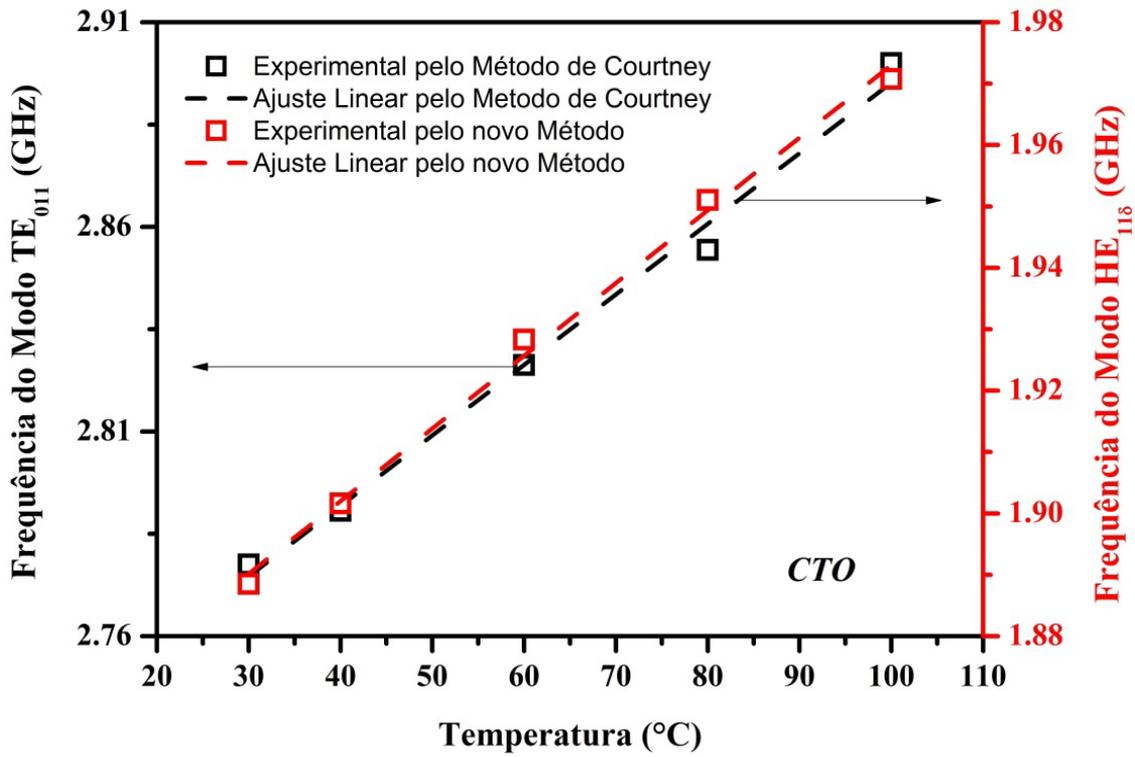
Cerâmica	Método.					
	Método de Courtney			Novo Método		
	τ_f (ppm °C ⁻¹)	Error (%)	$\Delta f/\Delta T$	τ_f (ppm °C ⁻¹)	Error (%)	$\Delta f/\Delta T$
CaTiO ₃	621,16	0,108	1,72x10 ⁻³	624,32	0,088	1,18x10 ⁻³
Al ₂ O ₃	-47,38	0,015	-2,47x10 ⁻⁴	-44,20	0,035	-1,37x10 ⁻⁴
BTNO	-	-	-	-104,19	0,021	-2,54x10 ⁻⁴

Fonte: Próprio Autor.

Como mostrado anteriormente o modo HE_{11δ} tem como característica apresentar-se isolado sem modos adjacentes muito próximos, na Figura 98 e na Figura 100 tem-se exemplos de uma medida de τ_f através de uma DRA, nota-se que o monitoramento do modo é simples.

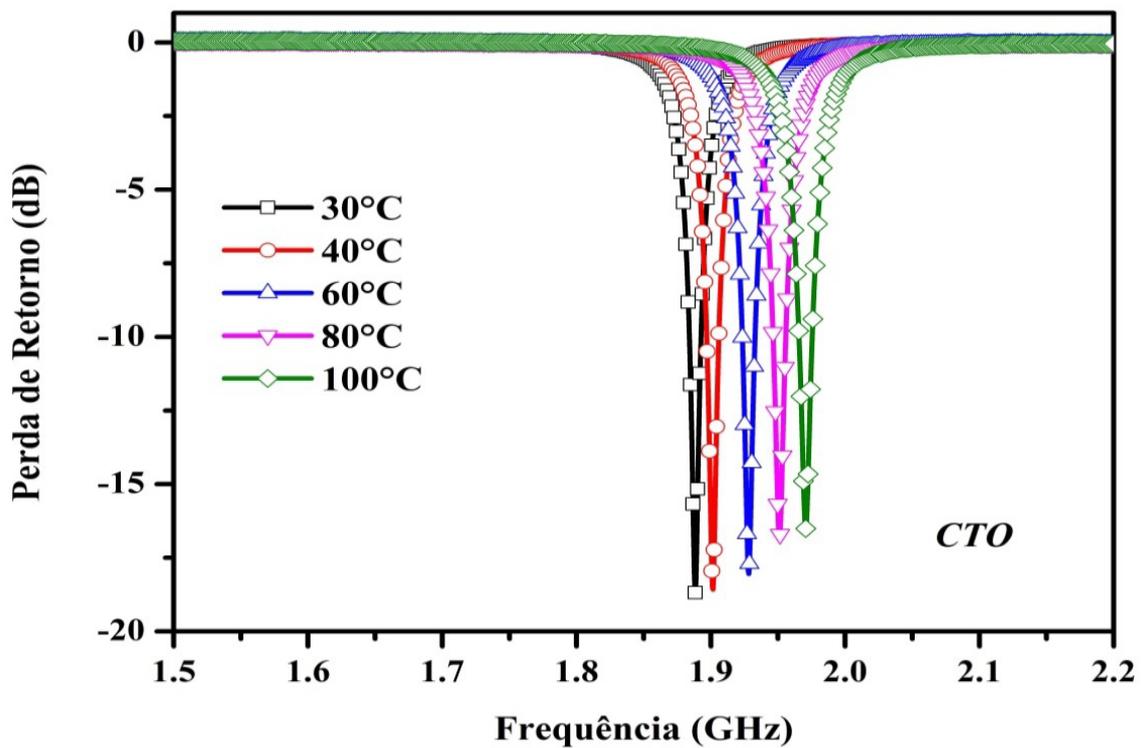
Diferentemente da Figura 56 onde os pontos experimentais apresentam grande dispersão em relação a reta teórica, a medida de τ_f do BTNO pela nova metodologia mostrou pontos com uma alta correlação linear entre si, dando uma maior confiabilidade para medida realizada. Os valores obtidos de τ_f para BTNO mostraram um divergência entre as duas metodologias, mas este desvio se deve a grande dispersão dos pontos experimentais da medida de τ_f pelo método de Courtney.

Figura 93. Medida de τ_r para o CTO nas duas metodologias.

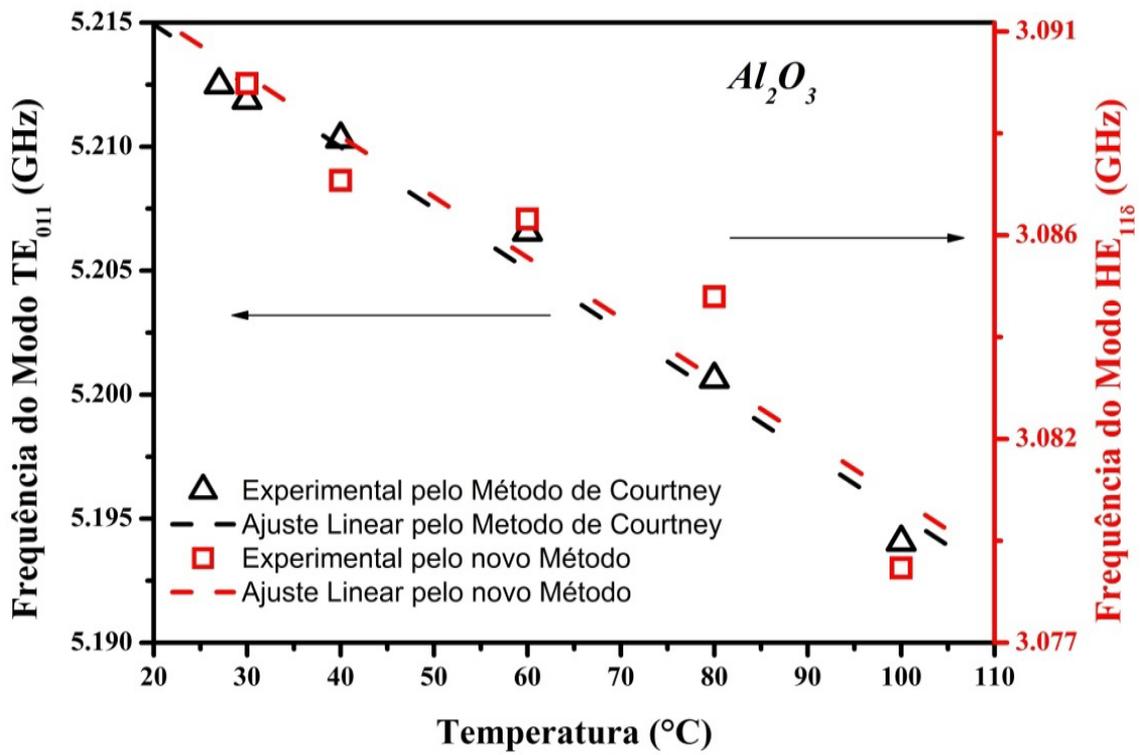


Fonte: Próprio Autor.

Figura 94. Efeito da temperatura da perda de retorno para DRA de CTO.

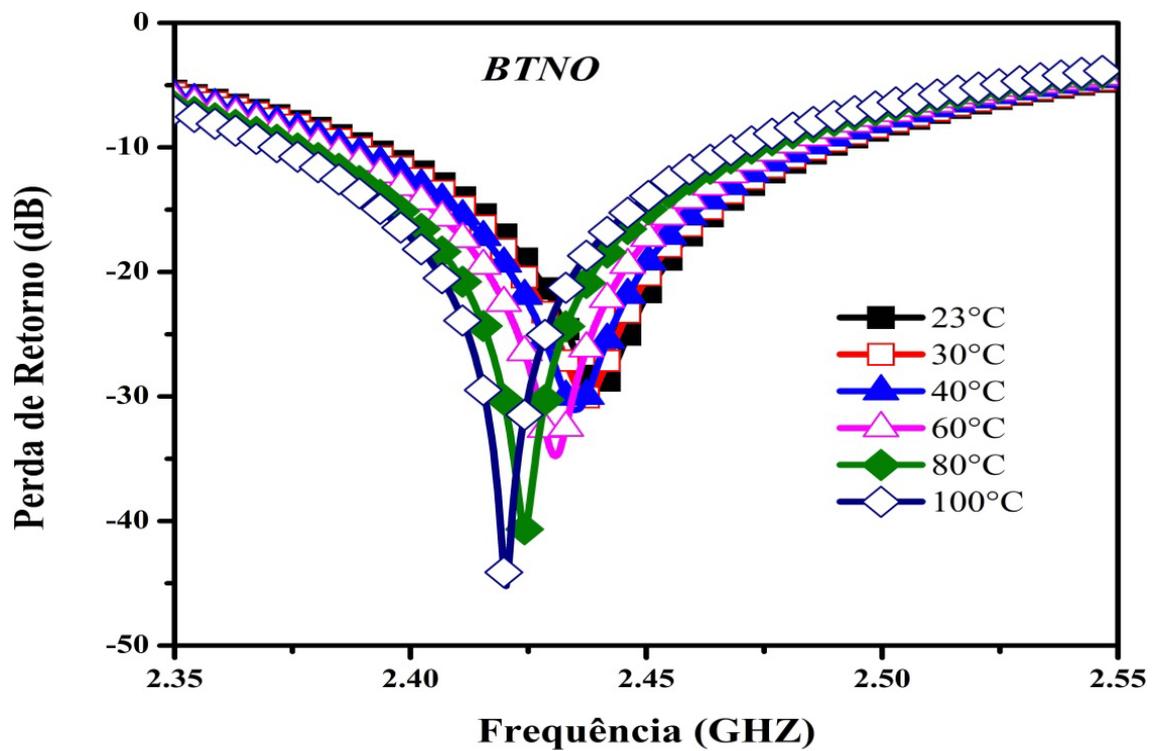


Fonte: Próprio Autor.

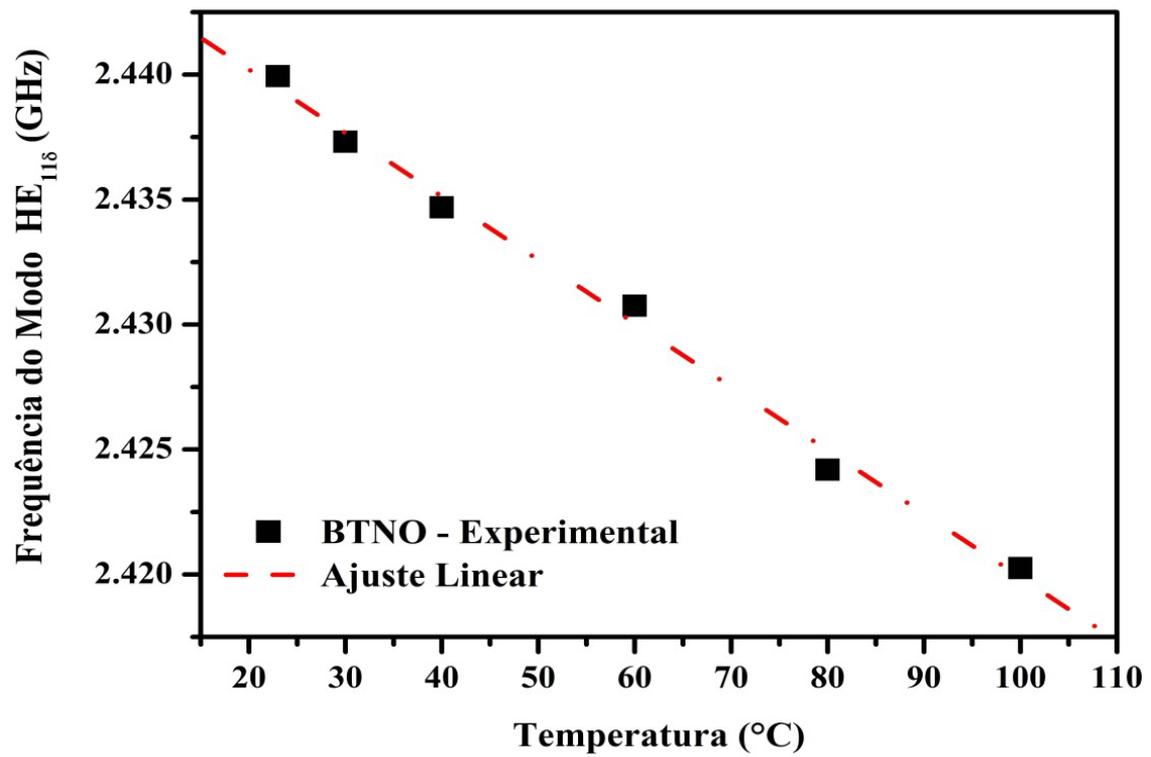
Figura 95. Medida de τ_r para o Alumina nas duas metodologias.

Fonte: Próprio Autor.

Figura 96. Efeito da temperatura na perda de retorno para DRA de BTNO.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 97. Medida de τ_f para o BTNO na nova metodologia.

Fonte: Próprio Autor.

6 CONCLUSÕES

Pode-se concluir através dos resultados obtidos até aqui que as sínteses das cerâmicas CTO e BTNO se mostraram satisfatória e com temperaturas de calcinação menores que as utilizadas em outros trabalhos.

As densidades das cerâmicas estudadas neste trabalho mostram-se próximas as de um monocristal de CTO e de BTNO, entretanto o processo de sinterização mostrou-se mais efetivo para CTO mesmo com uma temperatura inferior a 1200° C onde a densificação ficou acima de 90%, para a cerâmica de BTNO a densificação ficou próxima de 76% de densificação, onde o uso de um fundente para melhorar a densificação do BTNO possa ser usado numa etapa futura.

Para medidas dielétricas na região de micro-ondas, pode-se concluir que o CTO apresentou uma alta constante dielétrica, baixa perda dielétrica e alto valor positivo de τ_f . O BTNO apresentou um valor de constante dielétrica alta, porem menor do que a do CTO, uma perda dielétrica alta e um alto valor de τ_f negativo.

Os resultados em radiofrequência para os compósitos mostram que as permissividades dielétricas dos materiais aumentam com a adição do CTO, e suas perdas diminuem com aumento de CTO na composição e com o aumento de frequência.

Os compósitos obtidos mostraram comportamentos esperados, ou seja, com o aumento de CTO os compósitos apresentaram aumento de constante dielétrica na região de micro-ondas, uma diminuição na perda dielétrica também na região de micro-ondas foi observada e um aumento do τ_f para valores positivos com o aumento de CTO no compósito.

As densidades dos compósitos diminuíram com a adição de CTO, por outro lado, a densidade relativa aumentou com o aumento da concentração do titanato de cálcio na composição.

O compósito com 32% de CTO na sua composição apresentou o melhor valor de τ_f (-9,67 ppm°C⁻¹) e é o melhor candidato para aplicações onde requer uma boa estabilidade térmica.

O resultado dos testes de DRA mostrou que todas apresentaram valores de ganho abaixo de 3dBi, mas quanto maior a concentração do CTO no compósito maior será o ganho, tendo o valor máximo de chegando a 2,6 dBi para o CTO puro.

As principais características de antena nos compósitos são melhoradas com o aumento da concentração de CTO.

O sistema de medição do τ_f desenvolvido mostrou-se bastante eficiente e compatível com outros métodos disponíveis na literatura.

A nova metodologia mostrou-se bastante eficiente para amostras dielétricas e magnéticas com altas perdas dielétricas e/ou magnéticas.

7 PROPOSTAS FUTURAS

Trabalhos futuros baseados nesta tese podem ser executados para extraírem mais informações relevantes ao sistema CTO-BTNO estudado, muitos experimentos ainda não contemplado nesta tese podem ser feitos como, por exemplo:

- ✓ Produzir o compósito de 32,9 e 33,25 % de CTO para encontrar o valor de τ_f igual à zero;
- ✓ Realizar as medidas de curvas de histerese elétrica para todas as amostras;
- ✓ Medidas de TCC (coeficiente de temperatura de capacitância);
- ✓ Uso de fundentes como V_2O_5 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 e TiO_2 para melhorar a sinterização e algumas propriedades como densidade relativa, constante dielétrica e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância.
- ✓ Formulação de compósitos com um polímero.

BIBLIOGRAFIA

1. W. D. CALLISTER JR. **CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - UMA INTRODUÇÃO**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
2. MOULSON, A. J.; J., M. H. **ELECTROCERAMICS - MATERIALS, PROPERTIES, APPLICATIONS**. 2ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
3. KAKANI, S. L.; KAKANI, **Material Science**. New Delhi: NEW AGE INTERNATIONAL (P) LIMITED, PUBLISHER, 2004.
4. KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
5. SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. Londres: Elsevier Ltd., 2008.
6. DE OLIVEIRA SOUSA, A. et al. Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO-coated electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4467-4473, 2000.
7. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 2003.
8. VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics (Chemistry of Solid State Materials)**. [S.l.]: Cambridge University Press, 94.
9. DURAN, P. et al. Processing and dielectric properties of the mixed-layer bismuth titanate niobate Bi₇Ti₄NbO₂₁ by the metal-organic precursor synthesis method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1-8, 2001.
10. GUPTA, U. N. et al. A Co-precipitation Method for Preparation of Bi₃TiNbO₉ Powders. **Ceramics International**, v. 34, n. 3, p. 675-677, Abril 2008.
11. GRAVES, P. R.; HUA, G.; MYHRA, S.; THOMPSON, J. D.. The raman modes of the Aurivillius phases: Temperature and polarization dependende. **Journal of Solid state chemistry**, v. 114, p. 112-122, 1995.
12. KIKUCHI, T.; WATANABE, A.; UCHIDA, K. A Family of mixed-layer type bismuth compounds. **Mat. Res. Bull.**, v. 12, n. 3, p. 299-304, 1977.
13. KLAR, P. J.; RENTSCHLER, T.. VARIATION OF THE SOFT MODES WITH COMPOSITION IN THE RAMAN SPECTRA OF CHARGE-COMPENSATED

- SERIES OF $n = 2$ AND 3 AURIVILLIUS PHASES. **Solid State Communications**, v. 103, p. 341-345, 1997. ISSN 6.
14. YI, Z. G. et al. Ferroelectricity in intergrowth $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 99, p. 114101-114104, 2006.
15. ZHOU, Z. et al. Preparation of Textured $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ Ceramics, Materials Chemistry and Physics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, n. 2-3, p. 225-229, Agosto 2007.
16. CAROLINE PIROVANO, M. SAIFUL ISLAM, ROSE-NOELLE VANNIER, GUY NOWOGROCKI. Modelling the crystal structures of Aurevillius phases. **Solid State Ionics**, 140, 2001. 115-123.
17. B.FRIT, J.P. MERCURIO. The crystal chemistry and dielectric properties of the Aurevillius family of complex bismuth oxides with perovskite-like layered structures, v. 188, p. 27-35, 1992.
18. HIRATSUKA, RENATO SATOSHI; SANTILLI, CELSO VALENTIM; PULCINELLI, SANDRA HELENA. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 2, n. 18, p. 171-180, 1995.
19. N.S. GONÇALVES, J.A. CARVALHO , Z.M. LIMA , J.M. SASAKI. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, p. 36-38, 2012.
20. MARIO L. MOREIRA , ELAINE C. PARIS , GABRIELA S. DO NASCIMENTO , VALERIA M. LONGO , JULIO R. SAMBRANO , VALMOR R. MASTELARO , MARIA I.B. BERNARDI , JUAN ANDRES , JOSE A. VARELA , ELSON LONGO . Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, p. 5174-5185, 2009.
21. ZHI-QIANG SONG, SHU-BO WANG, WEI YANG, MO LI, HAO WANG, HUI YAN. Synthesis of manganese titanate MnTiO_3 powders by a sol-gel-hydrothermal method. **Materials Science and Engineering B**, v. 113, p. 121-124, 2004.
22. VASCONCELOS, I. F. D. **Modelos da mecanossíntese discutidos a partir de resultados experimentais e numéricos**. UFC. Fortaleza, p. 128. 1999. (Dissertação de Mestrado).
23. SILVA, M. A. S. D. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAS DA HIDROXIAPATITA $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ OBTIDA POR MECANOSÍNTESE**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2004. (Dissertação de Mestrado).

24. SILVA, C. C. D. **Estudo das Propriedades Ópticas, Elétricas, e Térmicas da Hidroxiapatita Obtida por Moagem de altas Energia, seus compósitos e Filmes Espessos**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2002. (Tese de Doutorado).
25. BUCHANAN, R. C. **Ceramic Materials for Electronics - Processing Properties and applications**. 2^a. ed. Nova York: Marcel Dekker, Inc, 1991.
26. HIPPEL, A. R. V. **Dielectric materials and applications**. 4^a. ed. Cambridge: M.I.T Press, 1966.
27. JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. Londres: Chelsa Dielectric Press, 1983.
28. HIPPEL, A. R. V. **Dielectric and Waves**. Massachusetts: M.I.T. Press, 1966.
29. PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Norwood: Artech House, Inc., 2007.
30. CHEN, L. F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K. **Microwaves Electronics: Measurements and materials characterisation**. [S.I.]: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
31. HAKKI, B. W. . C. P. D. . **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. MTT-8, p. 402, 1960.
32. KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonators**. Washington: Artech House, Inc., 1986.
33. LEUNG, K.-W.; LUK, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**. Baldock, Inglaterra: Research Studies Press, Ltd., 2003.
34. POZAR, D. M. **Microwave Engineering**. 2. ed. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
35. SUBBARAO, E. C. A Family of Ferroelectric bismuth compunds. **J.PHYS. CHEM. SOLIDS**, v. 23, p. 665-676, 1962.
36. R.R.SILVA. **Estudo das Propriedades Dielétricas do Niobato de Bismuto e Titânio (Bi₃TiNbO₉-BTNO) Dopado com PbO e Bi₂O₃ para Aplicações em Antenas**. UFC. Fortaleza, p. 94. 2009. (Dissertação de Mestrado).
37. BALACHANDRAN, U.; EROR,. **LASER-INDUCED RAMAN SCATTERING IN CALCIUM TITANATE**. **Solid State Communications**, v. 44, n. 6, p. 815-818, 1982.

38. GUENNOU, M. et al. High-pressure investigation of CaTiO₃ up to 60 GPa using x-ray diffraction and Raman spectroscopy. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 82, p. 134101, 2010.
39. HU, X.; CHEN, X. M.; WU, S. Y. Preparation, properties and characterization of CaTiO₃-modified Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ dielectric. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1919–1924, 2003.
40. QIN, S. et al. Micro-Raman study of perovskites in the CaTiO₃–SrTiO₃ system. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, n. 19, p. 3751–3755, 2002.
41. WISE, P. L. et al. Structure-microwave property relations of Ca and Sr titanates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 2629–2632, 2001.
42. ZHENG, H. et al. Raman spectroscopy of CaTiO₃-based perovskite solid solutions. **J. Mater. Res.**, v. 19, n. 2, p. 488-495, Fevereiro 2004.
43. DOLE, S. L. **Matter. Sci. Eng.**, v. 32, p. 277, 1978.
44. BENDERSKY, L. A. . L. I. . R. R. S. . S. A. J. **Journal of Solid State Chemistry** , v. 160, p. 257-271, 2001.
45. SASAKI, S. . P. C. T. . B. J. D. **Acta. Cryst.**, v. 43, p. 1668-1674, 1987.
46. JANCAR, B. . S. D. . V. M. **J. Matter. Sci. Lett.**, v. 20, p. 71, 2001.
47. CHUNG, C. Y. . C. Y. H. . C. Y. S. . C. G. J. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 385, p. 9298, 2004.
48. M. R. P. SANTOS. **SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELETRICAS DOS COMPÓSITOS CERÂMICOS[(Cr_{0.375}Fe_{0.625})₂O₃]_x - [CaTiO₃]_{1-x} E [BiFeO₃]_x - [CaTiO₃]_{1-x}**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 135. 2009. (Tese de Doutorado).
49. AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**. New York: [s.n.], 1968.
50. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. EUA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
51. FECHINE, P. B. A. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DAS GRANADAS FERRIMAGNÉTICAS Gd₂IGXYIG_{1-x} E SUAS APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE MICROONDAS**. UFC. Fortaleza, p. 134. 2008. (Tese de Doutorado).
52. YOUNG, R. A. . L. A. C. . P.-S. C. O. **Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – User’s Guide to Program DBWS9807a**. [S.l.].

- 2000.
53. MONTANHEIRO, M. N. S. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE SÓLIDOS E LÍQUIDOS PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, v. 7, n. 2, p. 120-123, Agosto 1990.
 54. FERNANDES, T. S. M. **Estudo da Estabilidade Térmica da Liga $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ para Uso em Antena Ressoradora Dielétrica (DRA)**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2012. (Dissertação de Mestrado).
 55. COSTA, A. D. S. B. **Estudo da estabilidade térmica e estrutural de matrizes de $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Y}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Y= Bi, Fe e $\text{Ca}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3-\delta$ e seu uso em antenas dielétricas ressoadoras (DRAs) em micro-ondas**. UF. Fortaleza, p. 216. 2011. (Tese de Doutorado).
 56. COSTA, R. C. S. **Estudo Experimental e Numérico de Uma Antena Ressoradora Dielétrica Baseada em $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_3-\delta$ (CNLTO) e $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})_x\text{O}_3$ (Ln = Bi (CNBTO) e Fe(CNFTO)) para Aplicações em Bluetooth**. UFC. Fortaleza, p. 116. 2007. (Dissertação de Mestrado).
 57. KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 5^a. ed. New York: John wiley & Sons, 1976.
 58. JOHN R. FERRARO, KAZUO NAKAMOTO AND CHRIS W. BROWN. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2^a. ed. [S.l.]: Elsevier, 2003.
 59. SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy - methods and applications**. [S.l.]: VCH Publishers, 1995.
 60. MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications**. 2^a. ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.
 61. WILLIAM E. COURTNEY. Analysis and Evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators. **Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. MTT-18, n. 8, 1970.
 62. C. PASCOAL, R. M. V. C. P. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 61-69, 2002.
 63. T. NISHIKAWA, K. W. et al. Precise Measurement Method for Temperature Coefficient of Microwave Dielectric Resonator Material. **Microwave Symposium Digest, IEEE MTT-S International**, v. 1, p. 277 - 280 , 1987.
 64. YOSHIO KOBAYASHI, Y. K. M. K. A method of evaluating the temperature dependences of dielectric resonators and materials. **23rd European Microwave**

- Conference**, v. 1, p. 562 - 563, 1993.
65. MOHAMMAD-TAHERI, M. A simple numerical method for the calculation of temperature coefficient of resonant frequency of dielectric ring loaded cavity. **Microwave and Optoelectronics Conference**, v. 1, p. 431 - 434, 2003.
66. A.F.L. ALMEIDA, R. R. S. H. H. B. R. P. B. A. F. F. S. A. C. M. A. V. F. N. A. F. R. S. T. M. S. A. S. B. S. Experimental and numerical investigation of a ceramic dielectric resonator (DRA): $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 4, p. 586–594, 2008.
67. F. M. M. PEREIRA, R. S. T. M. S. H. O. R. G. F. M. P. J. K. R. B. T. M. J. S. R. M. A. S. S. A. S. B. S. Experimental and numerical investigation of a magnetic resonator antenna based on the M-type hexaferrite ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$). **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 52, p. 452–458, 2010.
68. P. B. A. FECHINE, H. H. B. R. R. S. T. M. J. C. D. R. L. A. S. B. S. Study of a microwave ferrite resonator antenna, based on a ferrimagnetic composite $(\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})\text{GdIGX}-(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})\text{YIG1-X}$. **IET Microwaves, Antennas & Propagation**, v. 3, n. 8, p. 1191, 2009.
69. KOBAYASHI, Y.; TANAKA, S. **IEEE Transactions on microwave theory and techiques**, v. MTT-28, n. 10, outubro 2010.

PUBLICAÇÕES

TRABALHOS DECORRENTES DA TESE.

- ARTIGOS ACEITOS EM REVISTA:

1. AN ALTERNATIVE METHOD FOR THE MEASUREMENT OF THE MICROWAVE TEMPERATURE COEFFICIENT OF RESONANT FREQUENCY (τ_f). Journal of Applied Physics, 2012, M. A. S. Silva, T. S. M. Fernandes, and A. S. B. Sombra.

- PATENTE SUBMETIDA:

1. “UM NOVO MÉTODO PARA OBTENÇÃO DO COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUENCIA RESSONANTE NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS(τ_f)”

- TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

1. SILVA, M. A. S. ; T.S.M. Fernandes ; SANTIAGO, A. A. X. ; SALES, J. C. ; A. S. B. Sombra . SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CTO(CATIO3). In: 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas - PE. 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
2. M.A.S. da Silva ; T.S.M. Fernandes ; SANTIAGO, A. A. X. ; A. S. B. Sombra . SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (BTNO). In: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011, Mossoró. XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011.
3. M.A.S. da Silva ; T.S.M. Fernandes ; SANTIAGO, A. A. X. ; A. S. B. Sombra . EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF DIELECTRIC

RESONATOR ANTENNA (DRA):CaTiO₃ (CTO). In: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011, Mossoró. XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011.

4. M.A.S. da Silva ; T.S.M. Fernandes ; SANTIAGO, A. A. X. ; A. S. B. Sombra . DIELECTRIC AND ELECTRIC PROPERTIES OF CERAMIC MATRICES OF CTO(CaTiO₃) - BTNO(Bi₃TiNbO₉) at room temperature.. In: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011, Mossoró. XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011.

OUTROS TRABALHOS:

- ARTIGOS PUBLICADOS:

1. STUDY OF THE PERFORMANCE OF DIELECTRIC RESONATOR ANTENNAS BASED ON THE MATRIX BIREWO₆ [RE = Gd, Y, Nd], Microwave and Optical Technology Letters (Print), v. 54, p. 18-23, 2012, G. N. Rocha, L. F. L. Melo, M. A. S. da Silva, P. V. S. Silva, A. S. B. Sombra, P. B. A. Fechine,
2. HIGH DIELECTRIC PERMITTIVITY IN THE MICROWAVE REGION OF SRBI₂NB₂O₉ (SBN) ADDED La₂O₃, PBO AND Bi₂O₃, OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING, Physica Scripta (Print), v. 86, p. 1-9, 2012, M J S Rocha, P M O Silva, K R B Theophilo, E O Sancho, P V L Paula, M A S Silva, S B Honorato and A S B Sombra;
3. STUDY OF THE STRUCTURAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF Bi₂O₃ AND PBO ADDITION ON BiNBO₄ CERAMIC MATRIX FOR RF APPLICATIONS, Journal of Materials Science. Materials in Electronics, v. 22, p. 978-987, 2011., J. S. Almeida, T. S. M. Fernandes, A. J. M. Sales, M. A. S. Silva, G. F. M. P. Júnior, H. O. Rodrigues and A. S. B. Sombra;
4. HIGH THERMAL STABILITY OF THE MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF CaTi_{1-x}(Nb_{2/3}Li_{1/3})_xO_{3-Δ} ALLOYS, Physica Scripta (Print), v. 84, p. 055701, 2011, A D S Bruno Costa, D G Sousa, R C S Costa, F W de O Amarante, T S M Fernandes, G D Saraiva, M A S da Silva and A S B Sombra;

5. HIGH THERMAL STABILITY OF MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_3$ CERAMICS, Journal of Advanced Dielectrics, v. 01, p. 417, 2011., A. D. S. BRUNO COSTA, M. C. ROMEU, R. C. S. COSTA, T. S. M. Fernandes, F. W. DE O. AMARANTE, M. A. S. DA SILVA, G. D. SARAIVA, A. S. B. SOMBRA;
6. STUDY OF THE STRUCTURAL, DIELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF Bi_2O_3 AND PBO ADDITION ON BiFeO_3 CERAMIC MATRIX. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 71, p. 1329-1336, 2010; H.O. Rodrigues, G.F.M. Pires Junior, J.S. Almeida, E.O. Sancho, A.C. Ferreira, M.A.S. Silva, A.S.B. Sombra;
7. EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF A MAGNETIC RESONATOR ANTENNA BASED ON THE M-TYPE HEXAFERRITE ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$), F. M. M. Pereira, R. S. T. M. Sohn, H. O. Rodrigues, G. F. M. P. Júnior, K. R. B. Theophilo, M. J. S. Rocha, M. A. S. Silva, A. S. B. Sombra;

TRABALHOS EM CONGRESSOS.

1. T.S.M. Fernandes ; M.A.S. da Silva ; SIMAO, S. H. C. ; SALES, J. C. ; A. S. B. Sombra . SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). In: 56° Congresso brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. 56° Congresso brasileiro de Cerâmica, 2012.
2. G. N. Rocha ; L. F. L. Melo ; SILVA, M. A. S. ; FECHINE, P. B. A. ; A. S. B. Sombra ; ALMEIDA, A. F. L. ; P. V. S. Silva . MICROSTRIP PATCH ANTENNAS BASED ON BISMUTH RARE EARTH TUNGSTATE. In: MOMAG, 2010, Vila Velha. MOMAG 2010, 2010.
3. D. S. Bruno Costa ; R. C. S. Costa ; F. W. de O. Amarante; SILVA, M. A. S.; Fernandes, T. S. M. ; A. S. B. Sombra . EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF A DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA (DRA): $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_3$ (CNFTOX for $x = 0$ and 0.2). In: 19° congresso Brasileiro

- de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão. 19° CBECIMat, 2010. p. 1136-1143.
4. D. S. Bruno Costa ; R. C. S. Costa ; F. W. de O. Amarante ; T.S.M. Fernandes ; SILVA, M. A. S. ; A. S. B. Sombra . MICROWAVE DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{O}_3$ (CNFTOX) CERAMIC ALLOYS. In: 19° congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão. 19° CBECIMat, 2010. p. 1128-1135.
 5. Rodrigues Junior, C.A. ; Silva, M.A.S. ; FREITAS, D. B. ; T.S.M. Fernandes ; SALES, J. C. ; A. S. B. Sombra . CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS E DIELETRICAS DO $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{17}$ (SBTI) ADICIONADO DE PbO E V_2O_5 PARA APLICAÇÕES EM RÁDIO FREQUENCIA (RF). In: 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas - PE. 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
 6. T.S.M. Fernandes ; Silva, M.A.S. ; SIMAO, S. H. C. ; SILVA, C. C. ; SALES, J. C. ; A. S. B. Sombra . SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CCTO($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). In: 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011, Porto de Galinhas - PE. 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
 7. F. W. de O. Amarante ; A. D. S. Bruno Costa ; R. C. S. Costa ; T.S.M. Fernandes ; M.A.S. da Silva ; G.D. Saraiva ; A. S. B. Sombra . RADIO-FREQUENCY (RF) ANALYSIS OF DIELECTRIC CERAMICS: $\text{Ca}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\Delta}$. In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado - RS. X Brazilian MRS Meeting, 2011.
 8. T.S.M. Fernandes; SIMAO, S. H. C. ; M.A.S. da Silva ; A. S. B. Sombra . EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF A DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA (DRA): $\text{CaTi}_{(1-x)}(\text{Nb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{O}_3$ (CNBTOX for X= 0.7) WITH ADDITION OF B_2O_3 . In: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011, Mossoró. XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011.
 9. T.S.M. Fernandes; SIMAO, S. H. C.; M.A.S. da Silva; A. S. B. Sombra . DIELECTRIC AND ELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CaTi}_{(1-x)}(\text{Nb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{O}_3$ (CNBTOX for X= 0.7) with addition of B_2O_3 at room temperature. In: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011, Mossoró. XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011.

10. T.S.M. Fernandes; SIMAO, S. H. C. ; M.A.S. da Silva ; A. S. B. Sombra . Dielectric and Electric properties with temperature of $\text{CaTi}_{(1-x)}(\text{Nb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{O}_3$ (CNBTOX for $X= 0.7$) with addition of B_2O_3 . In: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011, Mossoró. XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2011.
11. D. S. Bruno Costa ; R. C. S. Costa ; F. W. de O. Amarante ; T.S.M. Fernandes ; SILVA, M. A. S. ; A. S. B. Sombra. STUDY OF MICROWAVE DIELECTRIC RESONATORS BASED IN MODIFIED CALCIUM TITANATE. In: MOMAG, 2010, Vila Velha. MOMAG 2010, 2010.
12. T.S.M. Fernandes; SILVA, M. A. S.; A. S. B. Sombra; SILVA, C. C.; M. M. Costa . ESTUDO ESTRUTURAL E ELÉTRICO DO SILICATO DE BÁRIO BaSiO_3 DOPADO COM LANTÂNIO La^{3+} PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR DE UMIDADE. In: XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife. XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008.
13. J. S. de Almeida; A. J. M. Sales; G. F. M. P. Júnior; SILVA, M. A. S.; M. R. P. Santos ; H. O. Rodrigues; A. S. B. Sombra. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HEXAFERRITAS TIPO - Y CONTENDO COBALTO E COBRE. In: XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife. XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008.

TRABALHOS SUBMETIDOS:

- CIRCULARLY POLARIZED QUARTER-CYLINDER-SHAPED DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA USING A SINGLE PROBE FEED; J. W. O. Bezerra, D. G. Sousa, C. C. M. Junqueira , M. A. S. Silva , G. C. Barroso and A. S. B. Sombra

Submetido ao IEEE Transactions on Antennas & Propagation (abril 2011)