

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
LABORATÓRIO DE TELECOMUNICAÇÕES E CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ROGER RIBEIRO SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO
NIOBATO DE BISMUTO E TITÂNIO, [Bi₃TiNbO₉ (BTNO)],
DOPADO COM PbO E Bi₂O₃ PARA APLICAÇÕES EM
ANTENAS

FORTALEZA - CE

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ROGER RIBEIRO SILVA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO
NIOBATO DE BISMUTO E TITÂNIO, $[\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (BTNO)],
DOPADO COM PbO E Bi_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM
ANTENAS**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA - CE

2009

ROGER RIBEIRO SILVA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO
NIOBATO DE BISMUTO E TITÂNIO, $[\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (BTNO)],
DOPADO COM PbO E Bi_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM
ANTENAS**

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Física, da
Universidade Federal do Ceará, como
requisito parcial para obtenção do título
de mestre em Física.

Aprovada em 19 / 02 / 2009

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra - Orientador
UFC

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
IFET-CE

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
UFC

À minha família

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Nilton e Lúcia, por toda força, apoio e incentivo durante todos estes anos.

Aos meus irmãos, Alexandre, Aquiles e Bruna, por todas as horas de lazer e apoio na minha jornada.

Aos amigos do departamento de Física, pelas discussões e sugestões recebidas durante a formação acadêmica. Em especial para: Tereza, Paschoal, Sérgio, George, Rogelma, Acrísio, Eduardo, Roner, Hudson, Pablo, Ernesson, Nádia, Saulo e Ivan.

Ao professor Sérgio Sombra, pela confiança que me foi concedida e pela oportunidade de ingressar no mestrado.

Ao professor Nivaldo Freire, por ter auxiliado nos procedimentos de preparação das amostras cerâmicas e na interpretação dos resultados.

Ao professor Daniel Xavier, por ter auxiliado no desenvolvimento das medições em microondas.

Ao professor Júlio Goes, pela ajuda na interpretação dos resultados da microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPq, pela oportunidade de ingressar no mestrado e pela bolsa de estudos concedida.

Ao Professor Marcos Sasaki, por permitir a análise das amostras na difração de raios X.

Ao Professor Alejandro Ayala, por permitir a análise das amostras na espectroscopia por infravermelho e pelo auxílio na interpretação dos resultados.

Ao Professor Eduardo Barros, por permitir a análise das amostras no microscópio eletrônico.

Aos professores do Departamento de Física, pela ótima visão científica e formação acadêmica proporcionada.

Agradecimento especial para: Sara, Rodrigo, Daniele, Aila, Liege, Guilherme, Herbert, Emanuelle, Ricardo, Angélica, José, Pierre, Marcelo, Tatiana, Henrique, Alisson, Glendo, Cauby e os demais integrantes do Locem.

“A imaginação é mais importante do que o conhecimento”.

Albert Einstein

RESUMO

Ressonadores dielétricos baseados na estrutura do composto $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ apresentam características singulares para aplicações na faixa de microondas, incluindo altas constantes dielétricas, baixos fatores de dissipação e baixos coeficientes de temperatura. Obteve-se a fase pura da amostra em pó de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ pela técnica de difração de raios X. As amostras cerâmicas foram dopadas com óxido de chumbo e óxido de bismuto. As amostras cerâmicas foram sintetizadas pelo método de reação do estado sólido a 950°C por 2 horas. As amostras dopadas foram analisadas pelo método de Arquimedes e exibiram altos níveis de densidade. A morfologia dos grãos e a estequiometria das amostras cerâmicas foram investigadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva. A espectroscopia no infravermelho distante revelou bandas largas na estrutura do $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ pela técnica de reflexão total atenuada. As medidas elétricas em radiofrequência mostraram que as cerâmicas dopadas exibiram maiores constantes dielétricas em relação às cerâmicas puras de $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. As medidas de microondas foram investigadas pelos métodos de Hakki-Coleman e cavidade ressonante metálica. As cerâmicas BTNO3BiP , BTNO5BiP , BTNO10BiP , BTNO3PbG e BTNO5PbG apresentaram altas constantes dielétricas e altos fatores de qualidade. Portanto, estas características singulares podem ser aplicadas em antenas dielétricas na faixa de microondas.

Palavras-chave: ressoadores; constante dielétrica; fatores de qualidade; difração de raios X; Hakki-Coleman

ABSTRACT

Dielectric resonators based on type structure compound $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ exhibit singular characteristics for applications in the microwave range, including high dielectric constants, low dissipation losses and low temperature coefficients. Single phase of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ powder was obtained by x-ray diffraction technique. The ceramics samples were doped with lead oxide and bismuth oxide. The ceramics samples were synthesized by solid-state reaction method at 950°C for two hours. The doped samples were analyzed by Archimedes method and they exhibited high levels of density. Grain morphology and stoichiometry of the ceramics samples were investigated by scanning electron microscopy technique and energy dispersive spectroscopy technique. Far infrared spectroscopy revealed wide bands in the $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ structure by attenuated total reflection technique. The electrical measurements in radiofrequency showed that the doped ceramics exhibited higher dielectric constants in relation to the pure $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ceramics. The microwave measurements were investigated by Hakki-Coleman method and resonant cylindrical cavity method. The ceramics BTNO3BiP, BTNO5BiP, BTNO10BiP, BTNO3PbG and BTNO5PbG showed high dielectric constants and high quality factors. Therefore, these singular characteristics can be applied to dielectric antennas in the microwave range.

Key-words: resonators; dielectric constant; quality factors; x-ray diffraction; Hakki-Coleman

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Espectro de frequências e principais áreas de aplicação	17
Figura 1.2	Arranjo estrutural dos compostos Aurivillius para $n=2$ ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) .	18
Figura 2.1	Montagem do experimento Hakki-Coleman. O ressoador dielétrico está localizado entre duas placas condutoras de prata, sendo alimentado por cabos coaxiais com loops nas extremidades	33
Figura 2.2	Esquema de conexão do experimento Hakki-Coleman com o analisador de rede para medidas em microondas	34
Figura 2.3	Elementos da cavidade ressonante metálica. O ressoador dielétrico está localizado em cima da base de teflon, no interior da cavidade cilíndrica blindada de latão. A alimentação é estabelecida por meio de cabos coaxiais com loop	35
Figura 2.4	Procedimento completo de fabricação e caracterização das cerâmicas	36
Figura 3.1	Processo de difração dos raios X de acordo com a Lei de Bragg . .	38
Figura 3.2	Representação de um pico de ressonância do modo $\text{TE}_{01\delta}$	46
Figura 4.1	Difratograma exibindo as intensidades do difratômetro (observado), do DBWS (calculado) e da curva S de ajuste ideal (diferença)	50
Figura 4.2	MEV para a amostra BTNO. Em (a), a amostra é analisada na escala de $2\ \mu\text{m}$. Em (b), a amostra é analisada na escala de $5\ \mu\text{m}$	54
Figura 4.3	MEV para a amostra BTNO3PbG. Em (a), a amostra é analisada na escala de $2\ \mu\text{m}$. Em (b), a amostra é analisada na escala de $5\ \mu\text{m}$.	55
Figura 4.4	MEV para a amostra BTNO3BiG. Em (a), a amostra é analisada na escala de $2\ \mu\text{m}$. Em (b), a amostra é analisada na escala de $5\ \mu\text{m}$.	56
Figura 4.5	MEV para a amostra BTNO15BiG. Em (a), a amostra é analisada na escala de $2\ \mu\text{m}$. Em (b), a amostra é analisada na escala de $5\ \mu\text{m}$.	57
Figura 4.6	MEV para a amostra BTNO3PbP. Em (a), a amostra é analisada na escala de $2\ \mu\text{m}$. Em (b), a amostra é analisada na escala de $5\ \mu\text{m}$.	58
Figura 4.7	MEV para a amostra BTNO3BiP. Em (a), a amostra é analisada na escala de $2\ \mu\text{m}$. Em (b), a amostra é analisada na escala de $5\ \mu\text{m}$.	59

Figura 4.8	MEV para a amostra BTNO15PbP. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm .	60
Figuras 4.9	MEV para a amostra BTNO15BiP. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm .	61
Figura 4.10	Análise por EDX da amostra BTNO	62
Figura 4.11	Análise por EDX da amostra BTNO3PbG	63
Figura 4.12	Análise por EDX da amostra BTNO3BiG	63
Figura 4.13	Análise por EDX da amostra BTNO15PbG	64
Figura 4.14	Análise por EDX da amostra BTNO15BiG	64
Figura 4.15	Análise por EDX da amostra BTNO3PbP	65
Figura 4.16	Análise por EDX da amostra BTNO3BiP	65
Figura 4.17	Análise por EDX da amostra BTNO15PbP	66
Figura 4.18	Análise por EDX da amostra BTNO15BiP	66
Figura 4.19	Análise de reflectância no infravermelho para dopagens com PbO nas concentrações de 3% e 15% em massa, comparadas com a amostra BTNO	71
Figura 4.20	Análise de reflectância no infravermelho para dopagens com Bi ₂ O ₃ nas concentrações de 3% e 15% em massa, comparadas com a amostra BTNO	71
Figura 4.21	Constantes dielétricas em RF para as dopagens com PbO em várias concentrações, comparando com a utilização de diferentes ligantes (glicerina e PVA)	74
Figura 4.22	Constantes dielétricas em RF para as dopagens com PbO em várias concentrações, comparando com a utilização de diferentes ligantes (glicerina e PVA)	74
Figura 4.23	Constantes dielétricas em RF para as dopagens com Bi ₂ O ₃ em várias concentrações, comparando com a utilização de diferentes ligantes (glicerina e PVA)	75
Figura 4.24	Perdas dielétricas dielétricas em RF para as dopagens com Bi ₂ O ₃ em várias concentrações, comparando com a utilização de diferentes ligantes (glicerina e PVA)	75
Figura 4.25	Constantes dielétricas em RF para as séries de amostras com o ligante de PVA, comparando as dopagens de PbO e Bi ₂ O ₃ em várias concentrações	76

- Figura 4.26 Perdas dielétricas em RF para as séries de amostras com o ligante de PVA, comparando as dopagens de PbO e Bi₂O₃ em várias concentrações 76
- Figura 4.27 Constantes dielétricas em RF para as séries de amostras com o ligante de glicerina, comparando as dopagens de PbO e Bi₂O₃ em várias concentrações 77
- Figura 4.28 Perdas dielétricas em RF para as séries de amostras com o ligante de glicerina, comparando as dopagens de PbO e Bi₂O₃ em várias concentrações 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Identificação das amostras do método de Arquimedes dopadas com PbO, utilizando os ligantes de glicerina e PVA	27
Tabela 2.2	Identificação das amostras do método de Arquimedes dopadas com Bi ₂ O ₃ , utilizando os ligantes de glicerina e PVA	27
Tabela 2.3	Identificação das amostras analisadas na técnica de espectroscopia no infravermelho, utilizando o ligante de glicerina	28
Tabela 2.4	Amostras identificadas na técnica MEV para as séries com ligantes de glicerina e PVA	29
Tabela 2.5	Identificação e dimensões das amostras dopadas com PbO para análise das medidas elétricas em RF	30
Tabela 2.6	Identificação e dimensões das amostras dopadas com Bi ₂ O ₃ para análise das medidas elétricas em RF	31
Tabela 2.7	Descrição e dimensões das amostras analisadas na técnica Hakki-Coleman	33
Tabela 4.1	Dados do refinamento Rietveld obtidos pelo programa DBWS, comparados ao modelo teórico do ICSD	49
Tabela 4.2	Valores dos fatores Rietveld padrão, ponderado, esperado e S para o composto BTNO	50
Tabela 4.3	Densidades das amostras dopadas com PbO, utilizando os ligantes de glicerina e PVA	51
Tabela 4.4	Densidades das amostras dopadas com Bi ₂ O ₃ , utilizando os ligantes de glicerina e PVA	52
Tabela 4.5	Identificação das energias e transições ocorridas para os átomos que compõem a cerâmica BTNO	67
Tabela 4.6	Identificação das energias e transições ocorridas para os átomos que compõem a cerâmica BTNO ₃ PbG	68
Tabela 4.7	Identificação das energias e transições ocorridas para os átomos que compõem a cerâmica BTNO ₃ BiG	69
Tabela 4.8:	Valores das constantes dielétricas e dos fatores de dissipação para as dopagens com PbO, utilizando os ligantes de glicerina e PVA	78

Tabela 4.9	Valores das constantes dielétricas e dos fatores de dissipação para as dopagens com Bi_2O_3 , utilizando os ligantes de glicerina e PVA . . .	79
Tabela 4.10	Resultados das medidas em microondas dos ressoadores dielétricos analisados pelo experimento Hakki-Coleman	82
Tabela 4.11	Características principais dos ressoadores dielétricos analisados na cavidade ressonante metálica	83

LISTA DE ABREVIações

HF	Freqüência Alta (High Frequency)
VHF	Freqüência Muito Alta (Very High Frequency)
DBS TV	Televisão com Transmissão Direta de Satélites (Direct Broadcast Sattelites Television)
GPS	Sistema de Posicionamento Global (Global Positioning System)
PDA	Assistente Pessoal Digital (Personal Digital Assistant)
PCS	Sistema Pessoal de Comunicação (Personal Communication System)
BTNO	Composto $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$
DRAs	Antenas Ressonadoras Dielétricas (Dielectric Resonator Antennas)
WLANs	Áreas de Redes Locais Sem Fio (Wireless Local Area Network)
RF	Radiofreqüência (Radiofrequency)
Bluetooth	Sistema de Comunicação a Curtas Distâncias
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Eletron Microscopy)
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
DRs	Ressonadores Dielétricos (Dielectric Resonators)
XRD	Difração de Raios X (X-Ray Diffraction)
IR	Infravermelho (Infrared)
TE	Modo Elétrico Transversal
BW	Largura de Banda (Bandwidth)
TM	Modo Magnético Transversal
HEM	Modo Elétrico e Magnético Híbrido
PVA	Acetato de Polivinila
ATR	Reflexão Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)
ICSD	Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (Inorganic Crystal Structure Database)
CPS	Contagens por Segundo (Counts per Second)
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIACIONES	xiii
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Histórico	16
1.2 Niobato de Bismuto e Titânio ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$)	17
1.3 Desenvolvimento das Antenas	19
1.4 Motivação do Projeto	20
1.5 Objetivos e Organização da Dissertação	20
2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	22
2.1 Estequiometria e Pesagem	22
2.2 Calcinação	23
2.3 Dopagens e Ligantes	23
2.4 Compactação das Peças	24
2.5 Sinterização	24
2.6 Caracterização por XRD	25
2.7 Método de Arquimedes	25
2.8 Espectroscopia no Infravermelho (IR)	27
2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
2.10 Microanálise por Energia Dispersiva (EDX)	29
2.11 Medidas em Radiofrequência (RF)	29
2.12 Medidas em Microondas	32
2.12.1 Experimento Hakki-Coleman	32
2.12.2 Cavidade Ressonante Metálica	34
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	37
3.1 Ressonadores Dielétricos	37
3.2 Difração de Raios X	38
3.2.1 Refinamento Rietveld	39

3.3 Densidade Relativa (Arquimedes)	40
3.4 Infravermelho (IR)	40
3.5 Propriedades Eletromagnéticas dos Materiais	42
3.5.1 Parâmetros Constitutivos	43
3.6 Hakki-Coleman	44
3.6.1 Fator de Qualidade Q	44
3.7 Cavity Ressonante Metálica	47
3.7.1 Fator de Qualidade Q	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Raios X	48
4.1.1 Refinamento Rietveld	48
4.2 Arquimedes	51
4.3 MEV	53
4.4 EDX	62
4.5 Espectroscopia no Infravermelho (IR)	70
4.6 Medidas em Radiofrequência (RF)	73
4.7 Microondas	81
4.7.1 Experimento Hakki-Coleman	81
4.7.2 Cavity Ressonante Metálica	83
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICE	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

Após a consolidação da teoria de propagação da luz como uma forma de onda eletromagnética, um conjunto de equações sobre propagação de ondas foi descrito em 1873 por James Clerk Maxwell. Vários experimentos, realizados por Heinrich Hertz em 1887, comprovaram a validade das equações de Maxwell. Inúmeras aplicações práticas prosseguiram, incluindo descobertas do rádio, da televisão e do radar.

Em 1900, o rápido crescimento da tecnologia dos rádios já compreendia as faixas de frequência HF e VHF. Em meados da década de 40, o desenvolvimento dos radares já era de grande interesse, pois auxiliava na detecção de aeronaves e de mísseis no ar, nos sistemas de controle de tráfego aéreo, nos sistemas anticollisão de aeronaves, etc. Neste período já começava o desenvolvimento de dispositivos de estado sólido de alta frequência, circuitos de microondas integrados, linhas de transmissão, componentes de guias de onda e sistemas de comunicação via satélite [1].

A aplicação de materiais dielétricos na tecnologia de microondas começou a progredir desde então, sendo utilizados primeiramente em circuitos de microondas tais como filtros, amplificadores e osciladores. Mais tarde, as aplicações em antenas na década de 80 deram um grande salto tecnológico nas áreas das telecomunicações, dos satélites e da eletrônica militar [2].

A utilização de cerâmicas dielétricas revolucionou os diversos setores industriais das comunicações sem fio, pois reduziram consideravelmente os custos e os tamanhos de filtros, de osciladores e de antenas, apresentando materiais com excelentes características. Os desenvolvimentos atuais mais avançados desta tecnologia incluem programas de rádio, televisão com transmissão direta de satélites (DBS TV), sistema de posicionamento global (GPS), sistema de radar para tráfego aéreo, assistente pessoal digital (PDA), telefonia móvel, sistema pessoal de comunicação (PCS), computadores portáteis, entre outros [3].

A figura (1.1) mostra o espectro de freqüências e suas principais áreas de aplicação, destacando a faixa de microondas que varia na região de 300 MHz a 300 GHz.

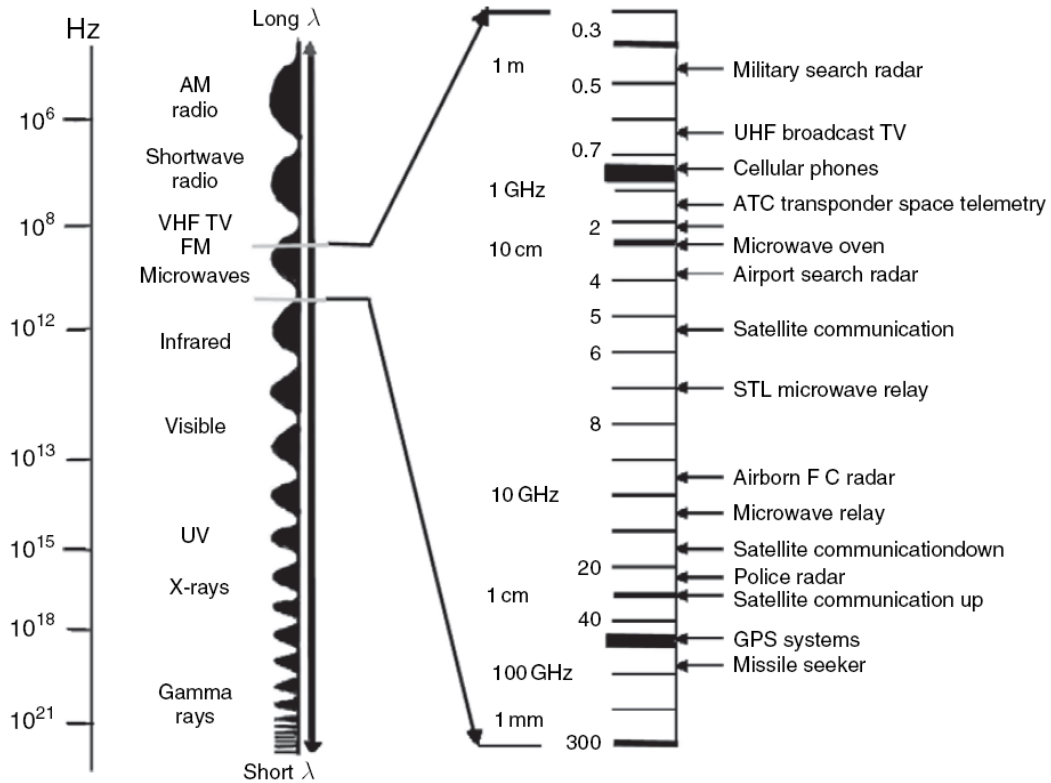


Figura 1.1 - Espectro de freqüências e principais áreas de aplicação

1.2 Niobato de Bismuto e Titânio ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$)

O material dielétrico o qual é objeto de estudo neste trabalho é o niobato de bismuto e titânio ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$), que será representado por BTNO. O bismuto faz parte da família dos metais representativos, enquanto que o titânio e o nióbio são metais de transição.

Este composto faz parte da família Aurivillius, que contém a fórmula geral $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, onde n é inteiro, representando o número de octaedros BO_6 adjacentes às camadas de Bi_2O_2 . Apresenta estrutura cristalina alternando entre camadas de bismuto-oxigênio e n camadas do tipo perovisquitas. A construção do

BTNO combina camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ entre as quais são inseridas camadas de $(\text{BiTiNbO}_7)^{2-}$, com n de ordem dois.

O BTNO é um forte candidato a aplicação ferroelétrica e piezoelétrica em dispositivos de microondas, principalmente em altas temperaturas e altas frequências, pois se caracteriza pela alta temperatura de Curie T_c (914°C), alta constante dielétrica, baixo fator de dissipação e baixo coeficiente de temperatura na frequência de ressonância [4, 5, 6, 7].

A figura (1.2) exibe a estrutura dos compostos da família Aurivillius para $n=2$ ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$). A foto foi gerada com auxílio do programa Mercury.

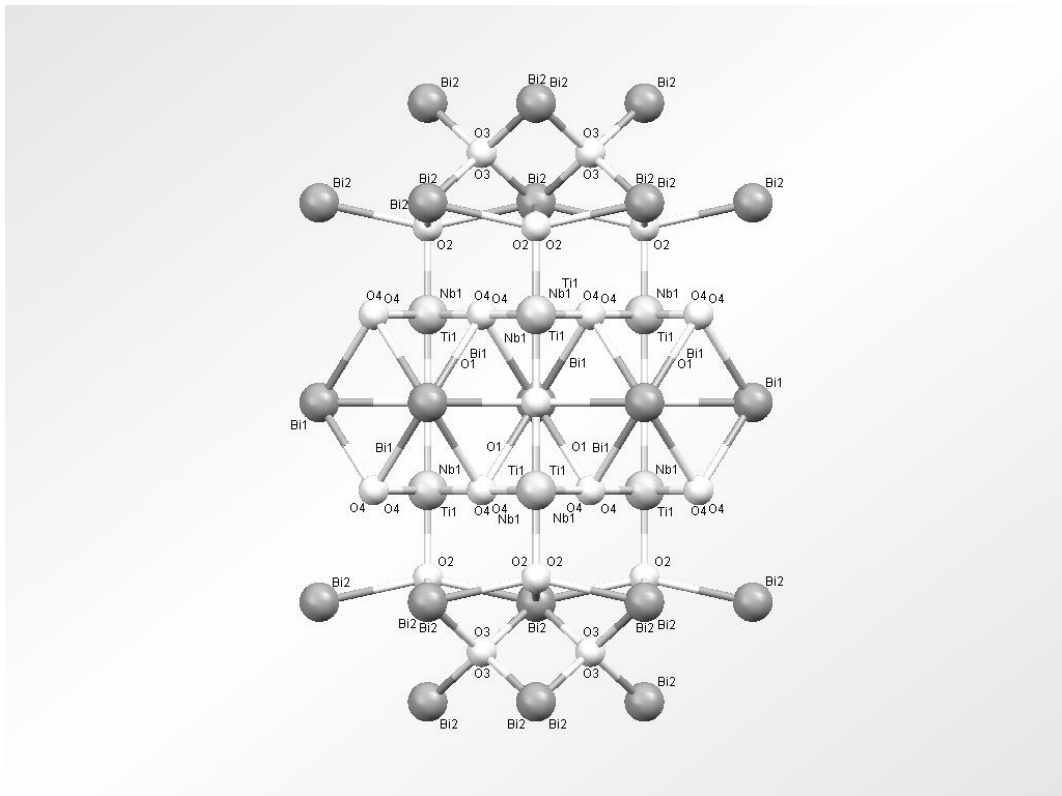


Figura 1.2 - Arranjo estrutural dos compostos Aurivillius para $n=2$ ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$)

1.3 Desenvolvimento das Antenas

A utilização de ressoadores dielétricos operando como radiadores em antenas só foi proposta em 1983 por Long, quando ocorreu a publicação do trabalho sobre antenas ressoadoras dielétricas (DRAs). Vários formatos de ressoadores como o hemisférico, retangular e cilíndrico foram investigados.

A partir da década de 90, métodos de alimentação dos DRAs foram desenvolvidos, principalmente o cabo coaxial e a micro linha. Técnicas analíticas e numéricas foram empregadas na determinação das frequências de ressonância, das impedâncias de entrada, dos padrões de radiação e dos fatores de qualidade.

Atualmente, o ramo das comunicações sem fio tem se submetido a um grande avanço tecnológico. Isto se deve ao invento da telefonia móvel há algumas décadas. Novas gerações da telefonia celular progrediram desde então, rumando à segunda geração (2G) e a terceira geração de banda larga (3G), na qual diversas aplicações e serviços de produtos sem fio surgiram como, por exemplo, WLAN, RF, Bluetooth, entre outros.

Pode-se considerar também grande avanço no desenvolvimento dos sistemas de comunicação via satélite, tais como GPS e sistemas de comunicação por satélites móveis, incluindo também o ramo aeroespacial e de defesa.

As antenas ressoadoras dielétricas (DRAs) e as antenas de micro linha são as mais adequadas até hoje para cumprir as rigorosas exigências dos produtos sem fio, que incluem alta eficiência, baixo perfil e pequeno tamanho [8,9].

As características essenciais para os DRAs são:

- Geometria simples, de fácil fabricação e baixo custo;
- Dimensões na ordem de $\frac{c}{f_r \sqrt{\epsilon_r}}$, onde c é a velocidade da luz no vácuo, f_r é a frequência de ressonância e ϵ_r é a constante dielétrica;
- Constantes dielétricas ϵ_r maiores do que 10, permitindo a miniaturização e o controle das larguras de banda (baixo perfil);
- Materiais de baixa perda dielétrica, fornecendo altos fatores de qualidade;
- Coeficientes de temperatura próximos de zero, permitindo uma operação confiável do dispositivo.

1.4 Motivação do Projeto

O material dielétrico proposto neste trabalho, o $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, é um composto que gera muita expectativa em torno de suas excelentes características, tornando-se um candidato em potencial para aplicação em antenas na faixa de microondas.

Atualmente, as antenas dielétricas necessitam cada vez mais de qualidade, confiabilidade, flexibilidade e versatilidade devido às imposições exigidas pelos mercados consumidores e industriais.

Os ressoadores dielétricos representam os componentes essenciais das antenas, conseqüentemente o melhor desempenho das antenas está focalizado nos DRs com as características mais interessantes.

1.5 Objetivos e Organização da Dissertação

Esta dissertação foi elaborada com o objetivo de fabricar materiais dielétricos, tendo em vista suas aplicações em antenas dielétricas.

Primeiramente, deve-se fabricar a cerâmica pelo método de reação de estado sólido. Após este processo, a cerâmica deve ser analisada pela difração de raios X e pela espectroscopia no infravermelho. Então as amostras cerâmicas são medidas pelo método de densidade relativa de Arquimedes. O próximo passo é a análise micro estrutural das amostras cerâmicas através da MEV e da EDX. A análise das amostras no infravermelho (IR) vem em seguida. Por fim, analisam-se as medidas elétricas em RF e as medidas em microondas, onde a meta é atingir o perfil adequado para o ressoador dielétrico. Este perfil se caracteriza por:

- Constantes dielétricas na faixa de 20 a 50, em média;
- Perdas dielétricas ($\tan \delta_d$) a partir de 10^{-2} ;
- Fatores de qualidade multiplicados pela frequência de ressonância ($Q_d \times f_0$) na faixa de 100 GHz.

Os capítulos foram organizados desde os procedimentos de preparação das amostras, os fundamentos teóricos e os resultados obtidos. O capítulo 1 mostra uma perspectiva histórica do desenvolvimento dos ressoadores e de suas aplicações em componentes de microondas. O capítulo 2 detalha o procedimento, os materiais e os equipamentos que foram utilizados.

O capítulo 3 trata dos fundamentos teóricos, incluindo a caracterização por difração de raios X, o método Arquimedes para a medição das densidades das amostras, a espectroscopia IR e as propriedades eletromagnéticas dos materiais. O capítulo 4 é dedicado a exposição e discussão dos resultados. O capítulo 5 trata das conclusões do trabalho e de suas perspectivas futuras. Por fim, há a citação das referências bibliográficas.

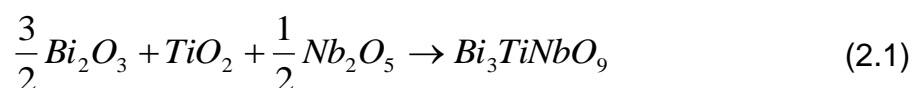
2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A metodologia empregada em todo o processo de fabricação das cerâmicas foi baseada na síntese por reação do estado sólido. As principais etapas deste processo foram descritas a seguir. Os principais equipamentos utilizados foram:

- Balança analítica da marca Bioprecisa, modelo FA2104N, com precisão de quatro casas decimais;
- Balança semi-analítica Marte, modelo 227605, com precisão de duas casas decimais;
- Almofariz e pistilo, marca Chiarotti 0;
- Moinho de alta energia da marca Fritsch, modelo Pulverisete 5, com capacidade máxima de rotação de 370 rpm e suporte para 8 painéis;
- Painéis de aço com capacidade interna aproximada de 100 cm³;
- Esferas de ferro de um centímetro de diâmetro aproximadamente, para auxílio durante a moagem;
- Forno resistivo, marca EDG Equipamentos, modelo 3000, com capacidade máxima de aquecimento de 1500°C;
- Fôrmas metálicas para moldagem das peças cilíndricas;
- Prensa uniaxial, marca Ribeiro, com calibragem máxima de 15 toneladas;
- Lixas d'água 1200 e lixas de ferro 460, para polimento das cerâmicas.

2.1 Estequiometria e pesagem

O primeiro passo na obtenção da fase Bi₃TiNbO₉ foi a estequiometria dos reagentes. A fórmula para a formação do BTNO e as massas dos reagentes é



onde:

- 3,8331g de Bi₂O₃ (99% de pureza);
- 0,728g de Nb₂O₅ (99% de pureza);
- 0,438g de TiO₂ (99% de pureza).

Os cálculos levaram em conta a preparação de cinco gramas de BTNO. Após este processo, houve as respectivas pesagens na balança. Só então os reagentes foram homogeneizados, separado em duas etapas: a maceração e a moagem de alta energia.

A maceração levou em conta a mistura rápida dos materiais precursores utilizando almofariz e pistilo, de forma a obter um pó fino e homogêneo.

A moagem de alta energia consistiu na reação por choques elásticos de esferas de ferro, que seguiram a proporção padrão de doze unidades para cada cinco gramas de material preparado. Pequenas panelas de aço comportaram estas esferas e os reagentes precursores para que se efetuasse a agitação no moinho. A moagem levou cinco horas de duração, com pausas de quinze minutos e inversão do sentido da rotação por cada hora de processamento. Efetuou-se a moagem nas panelas com a adição de poucas gotas de álcool isopropílico, a fim de obter melhor mistura dos reagentes.

2.2 Calcinação

A calcinação é a continuação da homogeneização, baseada na cristalização do composto mediante um tratamento térmico. Os reagentes precursores foram submetidos à temperatura de 900°C por duas horas no forno, com taxa constante de acréscimo de temperatura de 5°C/min. Os cristais de BTNO cristalizam a fase pura totalmente até atingir os 900°C pelo método convencional de reação do estado sólido [4].

2.3 Dopagens e Ligantes

A adição dos fundentes Bi_2O_3 e PbO foi realizada nas seguintes composições em massa: 3%, 5%, 10% e 15%. Os ligantes orgânicos de glicerina e PVA foram adicionados em concentrações de 3% em massa.

A glicerina é um composto orgânico viscoso na forma líquida, pertencente à função álcool, com mais de 95% de pureza. O PVA é constituído de acetato de polivinila, que faz parte da função dos polímeros sintéticos, sendo preparado em uma solução aquosa na concentração de 10% em peso. Os ligantes orgânicos melhoram a densificação das peças e as características elétricas.

A razão pela qual foram adicionados fundentes na estrutura é que, além de baixar a temperatura de sinterização, melhoram as propriedades elétricas das cerâmicas. Após a realização dos cálculos de dopagem, houve a pesagem das respectivas concentrações em massa na balança com quatro casas de precisão [10].

2.4 Compactação das Peças

Os fundentes devidamente pesados foram misturados com a fase BTNO no almofariz para homogeneização. Houve adição de dois ligantes orgânicos, a glicerina e o PVA, com o propósito de tornar as cerâmicas mais resistentes e mais densas após a sinterização.

Após a maceração, os materiais homogeneizados foram confinados e compactados na prensa, estabelecendo-se em cada amostra uma pressão uniaxial constante durante cinco minutos. Os discos para a análise de Arquimedes, IR, MEV, EDX e medidas em RF apresentaram razões de diâmetro e altura variadas, onde cada peça foi confeccionada com a porção de 1.6 g da fase BTNO mais as respectivas adições em massa de fundentes e ligantes.

As peças para as técnicas Hakki-Coleman e cavidade ressonante metálica obedeceram à razão de 2:1, sendo cada peça confeccionada com 11 g da fase pura de BTNO mais as respectivas adições de fundentes e ligantes. O próximo passo consistiu na sinterização.

2.5 Sinterização

A sinterização foi importante para determinar se os grãos engrossaram, agregaram com alta porosidade ou agruparam com baixa porosidade. A sinterização consistiu em obter a densidade teórica com a temperatura mais baixa possível [11].

Realizou-se inicialmente um tratamento térmico nas amostras cerâmicas, onde a taxa de acréscimo da temperatura foi mantida em 5°C/min. As cerâmicas foram submetidas ao aquecimento a 300°C por trinta minutos, para eliminação dos ligantes e possíveis impurezas. Por fim, as amostras foram aquecidas a temperatura de 950°C durante duas horas. Testes realizados com temperaturas superiores a 950°C apresentaram indícios de fusão nas amostras cerâmicas.

2.6 Caracterização por XRD

A técnica de difração por raios X (XRD) analisa as estruturas cristalinas, identificando as fases compostas nos elementos químicos.

Nesta técnica, o difratômetro Rigaku (Japão) de modelo DMAXB realizou a varredura da amostra BTNO em pó de 10° até 60° em 2θ , com a velocidade de varredura de $0.5^\circ/\text{min}$ e passos angulares de 0.02° . O aparelho apresenta capacidade máxima de potência de 2kW, utilizando a geometria parafocal de Bragg-Brentano e tubo de cobre com radiação $\text{CuK}\alpha$.

O preparo da amostra de BTNO em pó consistiu na maceração até formação de um pó fino e homogêneo, sendo posteriormente armazenado em um porta-amostra. Então a amostra foi conduzida para a análise no difratômetro.

2.7 Método de Arquimedes

Este método faz a estimativa da densidade ou massa específica da cerâmica, calculando a relação entre o deslocamento de volume de água antes e depois de introduzir a amostra no interior do picnômetro. O picnômetro foi projetado de forma a manter seu volume interno invariável. O frasco apresenta uma abertura suficientemente larga bem esmerilhada, possuindo uma tampa perfurada em forma de tubo longitudinal.

O objetivo deste método foi medir com precisão as densidades experimentais das cerâmicas para todas as concentrações de fundentes e comparar as densidades com o valor da densidade teórica. Portanto, foram medidas as seguintes grandezas:

- Massa do picnômetro completo com água destilada (m_1);
- Soma da massa do picnômetro repleto de água e a massa da cerâmica a qual se deseja obter a densidade relativa (m_2);
- Massa do picnômetro completo de água com a cerâmica no interior (m_3).

Alguns cuidados foram levados em consideração, como a manipulação do picnômetro com luvas e prevenção de formação de bolhas de água no processo de preenchimento do frasco com água destilada.

As cerâmicas foram pesadas separadamente na balança e medidas. Após esta etapa, houve o mergulho de cada amostra dentro do picnômetro completo com água destilada, sendo cada peça conduzida até a balança para medição de suas

respectivas massas. Por fim, houve a pesagem da massa do picnômetro completo com água.

As amostras preparadas neste método compreendem a série completa de concentrações dos fundentes Bi_2O_3 e PbO (3%, 5%, 10% e 15%), com os dois ligantes orgânicos (glicerina e PVA) e mais a amostra pura de BTNO, totalizando dezanove amostras que estão descritas nas tabelas (2.1) e (2.2).

Tabela 2.1 - Identificação das amostras do método de Arquimedes dopadas com PbO , utilizando os ligantes de glicerina e PVA

Identificação da Amostra	Especificações
<i>Série com Glicerina</i>	
BTNO	Puro
BTNO+G	Puro + Ligante
BTNO3PbG	Puro + PbO (3%) + Ligante
BTNO5PbG	Puro + PbO (5%) + Ligante
BTNO10PbG	Puro + PbO (10%) + Ligante
BTNO15PbG	Puro + PbO (15%) + Ligante
<i>Série com PVA</i>	
BTNO3PbP	Puro + PbO (3%) + Ligante
BTNO5PbP	Puro + PbO (5%) + Ligante
BTNO10PbP	Puro + PbO (10%) + Ligante
BTNO15PbP	Puro + PbO (15%) + Ligante
Dopagens com PbO	

Tabela 2.2 - Identificação das amostras do método de Arquimedes dopadas com Bi_2O_3 , utilizando os ligantes de glicerina e PVA

Identificação da Amostra	Especificações
<i>Série com Glicerina</i>	
BTNO	Puro
BTNO3BiG	Puro + Bi_2O_3 (3%) + Ligante
BTNO5BiG	Puro + Bi_2O_3 (5%) + Ligante
BTNO10BiG	Puro + Bi_2O_3 (10%) + Ligante
BTNO15BiG	Puro + Bi_2O_3 (15%) + Ligante
<i>Série com PVA</i>	
BTNO+PVA	Puro + Ligante
BTNO3BiP	Puro + Bi_2O_3 (3%) + Ligante
BTNO5BiP	Puro + Bi_2O_3 (5%) + Ligante
BTNO10BiP	Puro + Bi_2O_3 (10%) + Ligante
BTNO15BiP	Puro + Bi_2O_3 (15%) + Ligante
Dopagens com Bi_2O_3	

2.8 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

Esta técnica de espectroscopia se aplica para gases, líquidos e sólidos. As características das bandas de absorção, intensidades e formas estão fortemente relacionadas com a estrutura molecular do composto. O espectro do IR é uma propriedade física única e individual para cada composto. A faixa de IR compreende três regiões: a região mediana fundamental (faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), a região distante (na faixa de $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) e a região próxima (na faixa de $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

O espectrômetro de marca Bruker, modelo Vertex 70, analisou os espectros por reflexão total atenuada (ATR), com a extensão da região de IR distante ($680\text{-}50\text{ cm}^{-1}$) e utilizando o acessório de reflectância difusa de marca EasiDiff.

As amostras exibiram as concentrações de 3% e 15% de fundentes, com o mesmo tipo de ligante (glicerina). A amostra de referência BTNO também foi analisada. As amostras cerâmicas estão identificadas na tabela (2.3).

Tabela 2.3 - Identificação das amostras analisadas na técnica de espectroscopia no infravermelho, utilizando o ligante de glicerina

Amostras	Descrição
BTNO	Puro
BTNO3BiG	Puro + Bi_2O_3 (3%) + Ligante
BTNO3PbG	Puro + PbO (3%) + Ligante
BTNO15BiG	Puro + Bi_2O_3 (15%) + Ligante
BNT015PbG	Puro + PbO (15%) + Ligante
Infravermelho	Ligante de Glicerina

2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta imprescindível na análise das microestruturas das cerâmicas. O microscópio possui características muito interessantes, incluindo alta resolução de mapeamento das imagens na faixa de 2 a 5 nm, elevada profundidade de foco (aparência tridimensional) e combinação com o detector de energia dispersiva de raios X (EDX).

O microscópio de marca TESCAN Digital Microscopy Imaging, modelo VEGA XMU, analisou a superfície das amostras cerâmicas, nas seguintes composições: pura e concentrações de 3% e 15% para cada ligante (glicerina e PVA). As amostras submeteram-se a metalização com ouro em suas superfícies para melhorar o rastreamento do feixe de elétrons. As amostras analisadas estão na tabela (2.4).

Tabela 2.4 - Amostras identificadas na técnica MEV para as séries com ligantes de glicerina e PVA

Identificação da Amostra	Especificações
<i>Série com Glicerina</i>	
BTNO	Puro
BTNO3PbG	Puro + PbO(3%) + Ligante
BTNO3BiG	Puro + Bi ₂ O ₃ (3%) + Ligante
BTNO15BiG	Puro + Bi ₂ O ₃ (15%) + Ligante
<i>Série com PVA</i>	
BTNO3PbP	Puro + 3%PbO + Ligante
BTNO3BiP	Puro + 3%Bi ₂ O ₃ + Ligante
BTNO15PbP	Puro + 15%PbO + Ligante
BTNO15BiP	Puro + 15%Bi ₂ O ₃ + Ligante
MEV	

2.10 Microanálise por Energia Dispersiva (EDX)

A microanálise por energia dispersiva (EDX) constitui uma ferramenta poderosa na análise de materiais orgânicos e inorgânicos. É um detector acoplado ao microscópio eletrônico que capta os raios X emitidos pela amostra durante o processo de interação com o feixe eletrônico. Então é possível determinar a composição da amostra em regiões de até 1 µm. Outra característica interessante é a obtenção do mapa composicional da região em observação.

As amostras preparadas constituem as mesmas cerâmicas analisadas na microscopia eletrônica (tabela (2.4)). Houve a inclusão da amostra BTNO15PbG.

2.11 Medidas em Radiofrequência (RF)

As cerâmicas receberam pinturas com um líquido a base de prata nas áreas superficiais de suas faces paralelas e, logo após esse processo, pequenos fios

metálicos foram conectados nestas faces. O objetivo foi investigar as cerâmicas atuando como capacitores de placas paralelas num meio de constante dielétrica ϵ_r .

O analisador de impedância da marca Agilent Technologies, modelo 4294A, extraiu os resultados de impedância, capacitância e fator de dissipação das cerâmicas, no alcance de freqüências variando de 100Hz a 100MHz.

As amostras totalizaram dezenove peças, diversificando entre a adição dos dos ligantes orgânicos e vários teores de fundentes, nas proporções de 3%, 5%, 10% e 15%. As amostras estão identificadas nas tabelas (2.5) e (2.6).

Tabela 2.5 - Identificação e dimensões das amostras dopadas com PbO para análise das medidas elétricas em RF

Identificação da Amostra	Especificações	D(mm)	H(mm)
<i>Série com Glicerina</i>			
BTNO	Puro	11.273	2.464
BTNO+G	Puro + Ligante	11.481	2.334
BTNO3PbG	Puro + PbO(3%) + Ligante	10.58	2.427
BTNO5PbG	Puro + PbO(5%) + Ligante	10.572	2.323
BTNO10PbG	Puro + PbO(10%) + Ligante	10.734	2.208
BTNO15PbG	Puro + PbO(15%) + Ligante	10.687	2.463
<i>Série com PVA</i>			
BTNO3PbP	Puro + PbO(3%) + Ligante	10.447	2.216
BTNO5PbP	Puro + PbO(5%) + Ligante	10.551	2.213
BTNO10PbP	Puro + PbO(10%) + Ligante	10.667	2.241
BTNO15PbP	Puro + PbO(15%) + Ligante	10.669	2.376
Dopagens com PbO		Medidas Elétricas	

Tabela 2.6 - Identificação e dimensões das amostras dopadas com Bi_2O_3 para análise das medidas elétricas em RF

Identificação da Amostra	Especificações	D(mm)	H(mm)
<i>Série com Glicerina</i>			
BTNO	Puro	11.273	2.464
BTNO3BiG	Puro + Bi_2O_3 (3%) + Ligante	10.967	2.388
BTNO5BiG	Puro + Bi_2O_3 (5%) + Ligante	10.357	2.353
BTNO10BiG	Puro + Bi_2O_3 (10%) + Ligante	10.694	2.444
BTNO15BiG	Puro + Bi_2O_3 (15%) + Ligante	10.816	2.471
<i>Série com PVA</i>			
BTNO+PVA	Puro + Ligante	11.505	2.347
BTNO3BiP	Puro + Bi_2O_3 (3%) + Ligante	10.668	2.248
BTNO5BiP	Puro + Bi_2O_3 (5%) + Ligante	10.677	2.30
BTNO10BiP	Puro + Bi_2O_3 (10%) + Ligante	10.748	2.355
BTNO15BiP	Puro + Bi_2O_3 (15%) + Ligante	10.781	2.423
Dopagens com Bi_2O_3		Medidas Elétricas	

2.12 Medidas em Microondas

Esta seção trata das interações dos campos eletromagnéticos com os materiais dielétricos. Duas técnicas foram utilizadas: o Hakki-Coleman e cavidade ressoadora metálica.

2.12.1 Experimento Hakki-Coleman

O método Hakki-Coleman é uma ferramenta poderosa para obtenção precisa da constante dielétrica de um determinado material através da análise dos seus modos de propagação eletromagnéticos. O método consistiu em investigar principalmente a frequência de ressonância, o fator de qualidade e a perda dielétrica.

A figura (2.1) enfatiza os principais componentes da montagem experimental. A amostra é alimentada por cabos coaxiais, modelo 400C, com 71 mm de comprimento, os quais são ligados ao analisador de rede por conectores SMA. Duas placas condutoras paralelas de aço revestidas com prata, com 38 mm de raio por 6.4 mm de altura, recostam na amostra.

A figura (2.2) mostra o esquema de conexão do experimento Hakki-Coleman com o analisador de rede PNA da Agilent Technologies, modelo N5230A, com operação de frequência na faixa de 10 MHz a 20 GHz. O ressoador é excitado por meio de sondas com acoplamento ótimo. Outra sonda de detecção capta o sinal transmitido pelo ressoador. Então os dados são conduzidos ao analisador de rede.

As amostras receberam preparo específico, pois este método requer razão entre diâmetro e altura na proporção 2:1, respectivamente. As cerâmicas com as melhores características decorrentes das medidas em RF foram confeccionadas e caracterizadas, totalizando seis peças. As amostras analisadas estão dispostas na tabela (2.7).

Tabela 2.7 - Descrição e dimensões das amostras analisadas na técnica Hakki-Coleman

Amostras	Descrição	D(mm)	H(mm)
BTNO	Puro	16.7	8.500
BTNO3BiP	Puro + Bi ₂ O ₃ (3%) + PVA	16	8.153
BTNO3PbG	Puro + PbO (3%) + Glicerina	15.5	7.634
BTNO5BiP	Puro + PbO (5%) + PVA	15.2	7.640
BTNO5PbG	Puro + PbO (5%) + Glicerina	15.45	7.729
BNT010BiP	Puro + Bi ₂ O ₃ (10%) + PVA	15	7.915

Hakki-Coleman	Medidas em Microondas
----------------------	------------------------------

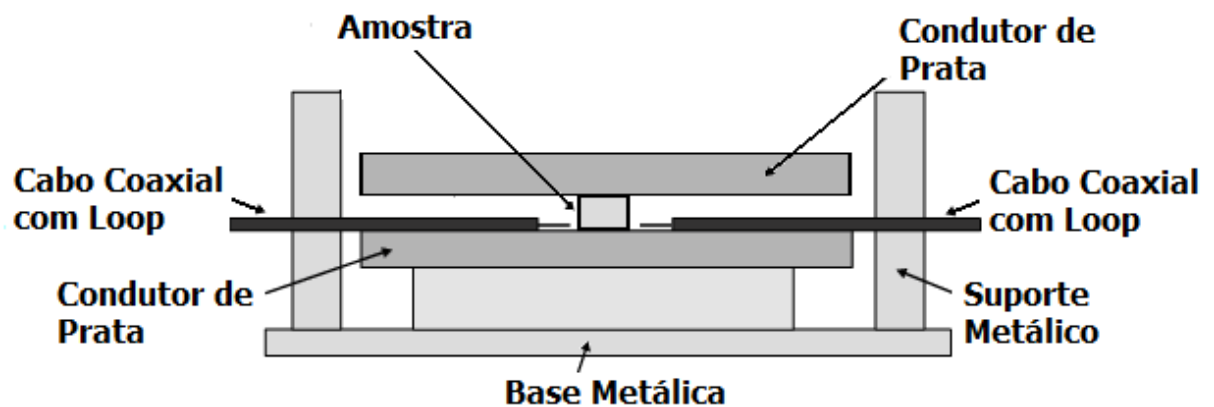


Figura 2.1 - Montagem do experimento Hakki-Coleman. O ressonador dielétrico está localizado entre duas placas condutoras de prata, sendo alimentado por cabos coaxiais com loops nas extremidades

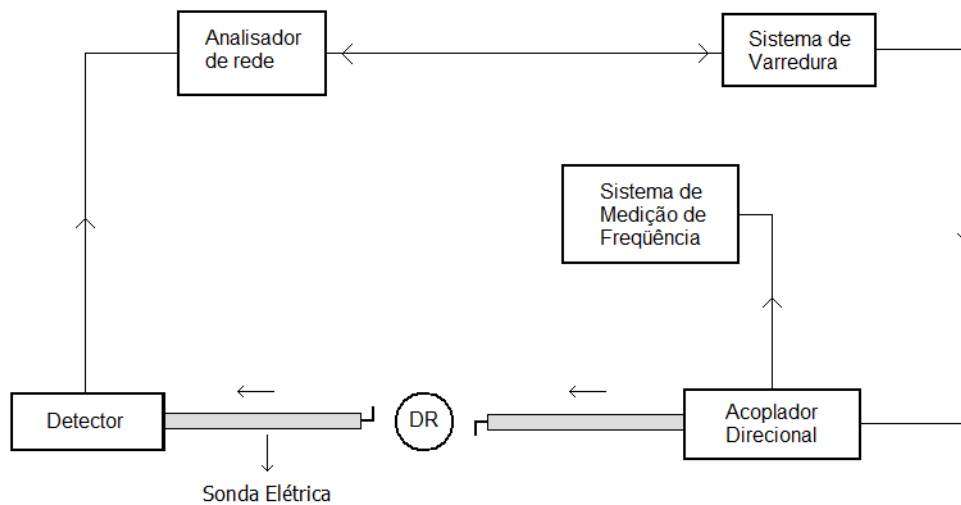


Figura 2.2 - Esquema de conexão do experimento Hakki-Coleman com o analisador de rede para medidas em microondas

2.12.2 Cavidade Ressonante Metálica

A cavidade ressonante metálica consiste em um experimento que mede com precisão o fator de qualidade Q do ressoador dielétrico, excitando seus modos fundamentais de propagação eletromagnética. Utilizou-se uma cavidade metálica de latão. Um substrato de teflon compôs a base de apoio do ressoador dielétrico. O teflon influenciou muito pouco na medição fator de qualidade do dielétrico, pois exibiu perda dielétrica muito baixa (da ordem de 10^{-4} em microondas).

A figura (2.3) apresenta a montagem experimental, que consiste numa cavidade cilíndrica feita de latão, com dimensões internas de 96 mm de diâmetro por 48 mm de raio e espessura de 9 mm nas paredes laterais. Apresenta aberturas laterais para conexão dos alimentadores coaxiais, modelo 400C, com loops em suas extremidades. O ressoador dielétrico localiza-se em cima de um substrato de teflon de 96 mm de diâmetro por 19.7 mm de altura.

A cavidade foi conectada ao analisador de rede vetorial da marca Rohde & Schwarz, modelo ZVA40, com alcance de frequência variando de 10 MHz a 40 GHz, sendo a conexão estabelecida por cabos com conectores SMA.

As amostras utilizadas nas medições compreenderam as mesmas analisadas na técnica Hakki-Coleman, totalizando seis peças na razão de diâmetro e altura 2:1.

O resumo completo do processo de fabricação e caracterização das amostras cerâmicas está apresentado na figura (2.4).

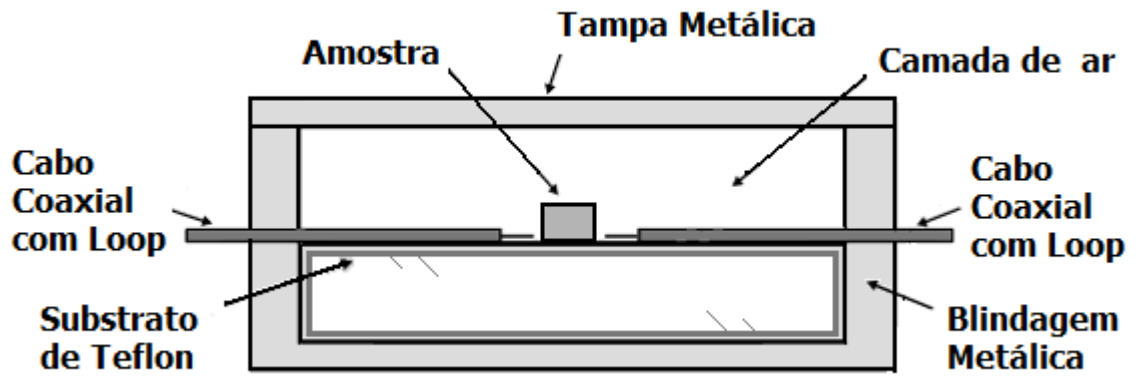


Figura 2.3 - Elementos da cavidade ressonante metálica. O ressonador dielétrico está localizado em cima da base de teflon, no interior da cavidade cilíndrica blindada de latão. A alimentação é estabelecida por meio de cabos coaxiais com loop

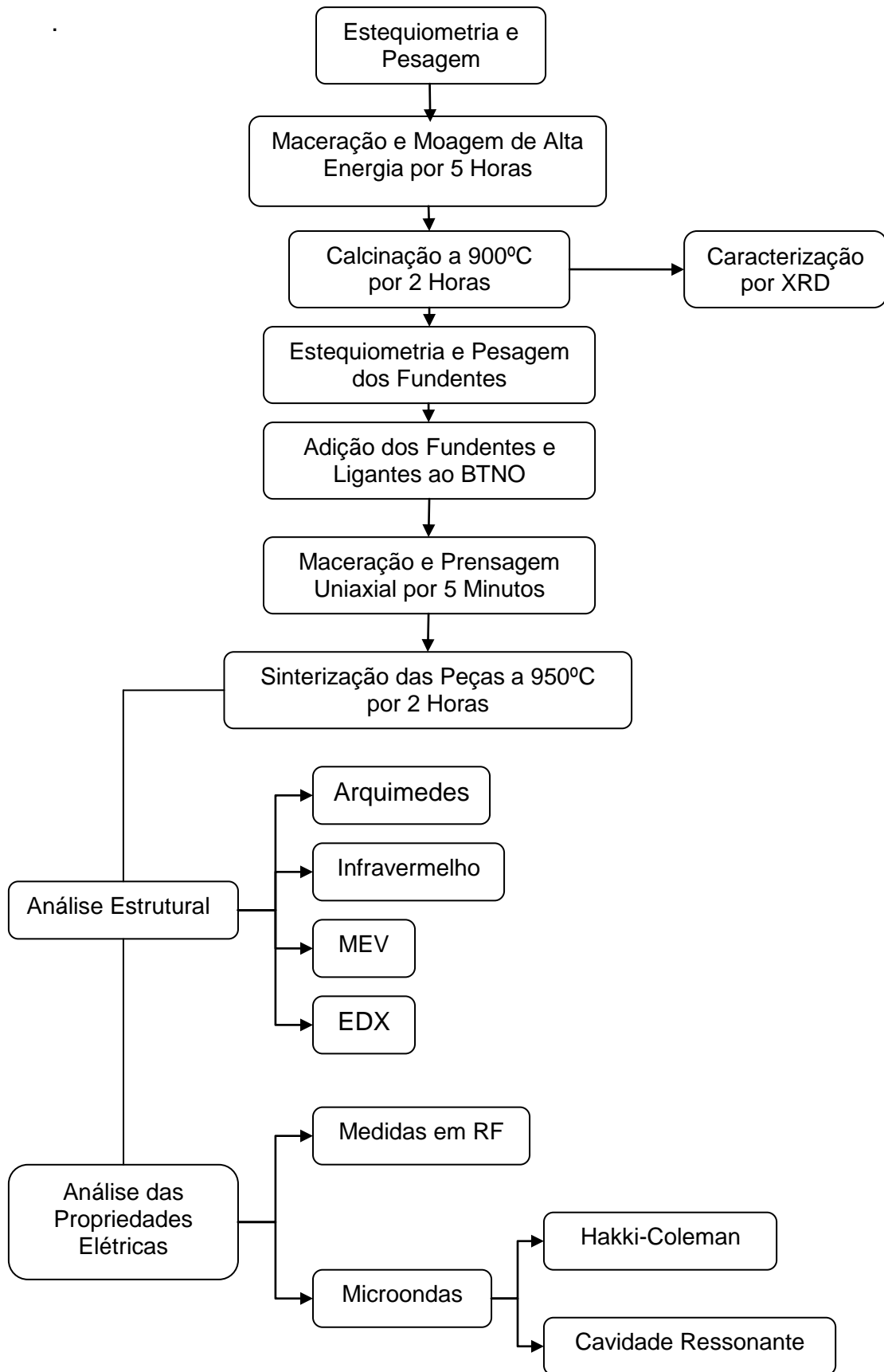


Figura 2.4 – Procedimento completo de fabricação e caracterização das cerâmicas

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo trata da teoria básica para explicar os fenômenos observados nos experimentos realizados. Inclui o histórico dos DRs, difração de raios X, infravermelho (IR) e as interações dos campos eletromagnéticos com as cerâmicas.

3.1 Ressonadores Dielétricos

O termo ressonador dielétrico surgiu por volta dos anos 40, com a utilização de um material dielétrico operando como ressonador de microondas. Nos anos 70, as aplicações dos primeiros materiais de baixa perda e estáveis em temperatura, como o tetratitanato de bário (BaTi_4O_9) e nanotitanato de bário ($\text{BaTi}_9\text{O}_{20}$), geraram grandes avanços na tecnologia dos DRs, dando início posteriormente a sua produção comercial.

Características interessantes como armazenamento de energia, altas constantes dielétricas, pequenos tamanhos, baixo custo, baixas perdas e alta estabilidade térmica, tornaram os ressonadores dielétricos fortes candidatos em aplicações na região de microondas e ondas milimétricas.

Atualmente, cerâmicas de baixa permissividade são geralmente empregadas em circuitos integrados e em comunicação de ondas milimétricas. Cerâmicas de permissividade média entre 20 e 50 são utilizadas em estações-base para celulares e em comunicações via satélite. Cerâmicas de alta permissividade são aplicadas em telefonia móvel [3].

O modo ressonante mais explorado nos ressonadores é o modo $\text{TE}_{01\delta}$. Em particular, este modo irradia como um dipolo magnético para observadores distantes. Para uma amostra de alta constante dielétrica, o ressonador confina em torno de 95% de energia elétrica e mais de 60% da energia magnética. A energia restante está distribuída no ar ao redor do ressonador, decaindo rapidamente com a distância [2].

Cerâmicas obtidas a partir de óxidos são fundamentais no desenvolvimento dos DRs. Suas propriedades elétricas têm muita influência no preparo das amostras, que leva em conta a pureza dos reagentes, temperatura e duração da calcinação, assim como métodos de compactação e sinterização. Os dielétricos obtidos pelo

método de reação do estado sólido requerem altas temperaturas de sinterização. Altos fatores de qualidade em microondas só podem ser atingidos com pequena granulometria e homogeneidade dos grãos.

3.2 Difração de Raios X

O fenômeno da difração ocorre quando há interferência construtiva entre as ondas de raios X difratadas que interagem com os planos da rede cristalina da amostra. A difração só ocorre para certos ângulos de visão, dependendo dos comprimentos de onda da radiação incidente e das distâncias interplanares dos planos cristalográficos hkl . A lei de Bragg explica este fenômeno através da equação

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

Observa-se na equação que: λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar dos planos cristalográficos e θ é o ângulo de Bragg. A figura (3.1) mostra a incidência de ângulo θ das ondas da radiação em fase nos planos hkl equidistantes com espaçamento d [12,13].

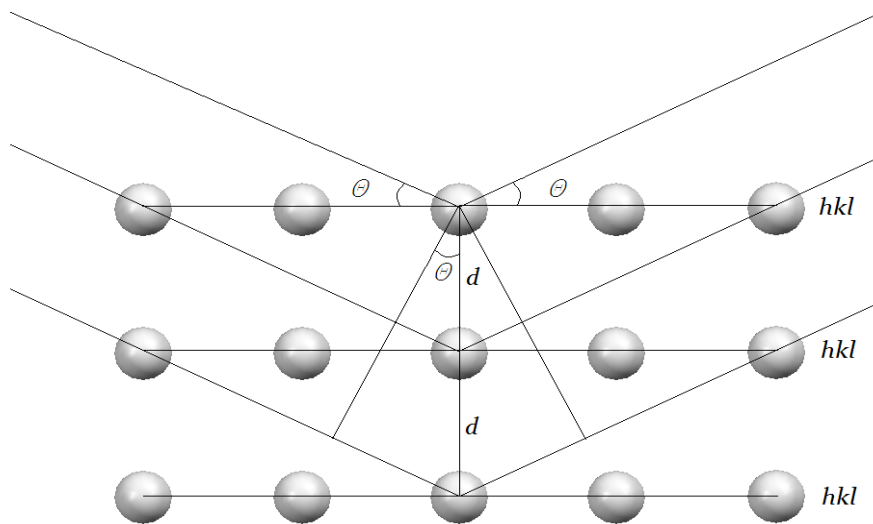


Figura 3.1 - Processo de difração dos raios X de acordo com a Lei de Bragg

A intensidade relativa medida do difratômetro pode ser expressa como

$$I = |F|^2 \cdot p \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \right) \cdot e^{-2M} \quad (3.2)$$

onde I é a intensidade relativa integrada (unidades arbitrárias), F é o fator de estrutura, p é o fator de multiplicidade e θ é o ângulo de Bragg. O termo entre parêntesis representa o fator de polarização de Lorentz e o termo com a função exponencial representa o fator de temperatura. Define-se o módulo do fator de estrutura $|F|$ como a razão das amplitudes da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e da onda espalhada por um único elétron. O fator de estrutura é escrito como

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (3.3)$$

onde f_n é o fator de espalhamento atômico. As intensidades relativas para o caso da difração de raios X apresentam curvas do tipo pseudo-Voigt [14].

3.2.1 Refinamento Rietveld

A análise dos dados obtidos na difratometria leva em conta o auxílio de três programas: o ConvX, o Philips X'Pert HighScore e o DBWS 9807.

O programa ConvX é utilizado para conversão dos dados extraídos do difratômetro. O programa HighScore faz a identificação das fases cristalinas, apresentando um banco de dados para comparação. O HighScore identifica os picos gerados pelos dados obtidos no difratômetro, comparando-os com os picos do difratograma teórico mais próximo identificados pelo ICSD. Portanto, consegue-se obter informações primárias sobre pureza da fase requisitada e seus principais planos cristalográficos.

O método de refinamento Rietveld conta com o auxílio do programa de computador DBWS para análise dos dados. O refinamento baseia-se na minimização por soma ponderada das diferenças quadradas das intensidades observada e calculada que ocorrem em cada ciclo.

Os arquivos de entrada do refinamento contêm características similares aos arquivos do difratômetro, incluindo principalmente a simetria do grupo espacial, as posições atômicas, os parâmetros de rede e a ocupação dos sítios. Parâmetros definindo perfil, fator de escala atômico, radiação de fundo, posições atômicas e sítios de ocupação podem ser alterados.

O objetivo é ajustar o padrão de difração experimental com os parâmetros calculados, obtendo informação quantitativa acerca da estrutura cristalina da fase, do grupo espacial, das posições atômicas, da orientação preferencial, do fator de escala, dos parâmetros e da densidade da célula unitária.

O resíduo dos mínimos quadrados do refinamento Rietveld é definido como

$$R = \sum_j w_j (I_{j(o)} - I_{j(c)})^2 \quad (3.4)$$

onde $I_{j(o)}$ é a intensidade observada, $I_{j(c)}$ é a intensidade calculada para o j -ésimo passo nos dados analisados e w_j é o peso [15].

3.3 Densidade Relativa (Arquimedes)

A densidade relativa pelo método de Arquimedes mede a relação da densidade absoluta entre duas substâncias, a densidade de referência padrão é da água ($\rho_{\text{água}} = 1\text{g/cm}^3$). Assim obtemos a equação para a densidade da cerâmica da seguinte forma

$$\rho_{\text{sólido,água}} = \frac{\rho_{\text{sólido}}}{\rho_{\text{água}}} = \frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{água}}} \quad (3.5)$$

onde:

- $m_{\text{sólido}} = m_2 - m_1$, é a massa da cerâmica ocupando certo volume V ;
- $m_{\text{água}} = m_2 - m_3$, é a massa de água ocupando o mesmo volume V da amostra.

Vale ressaltar que m_1 é a massa do picnômetro completo com água destilada, m_2 é soma da massa do picnômetro completo de água destilada e da massa da cerâmica e m_3 é a massa do picnômetro completo com água mais a cerâmica em seu interior.

3.4 Infravermelho (IR)

A descrição teórica da luz pode ser tratada em duas vertentes: como um fluxo de partículas (fótons) e como ondas eletromagnéticas. A primeira descrição é tratada

pelas leis da óptica quântica e a segunda é tratada pelas equações de Maxwell. A descrição corpuscular afirma que as energias dos fótons são escritas na forma

$$E = hc\nu \quad (3.6)$$

em que h é a constante de Planck ($h = 6.26 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), c é a velocidade da luz no vácuo e ν é o recíproco do comprimento de onda λ , denominado de número de onda, que pode ser expresso por

$$\nu = \frac{1}{\lambda} (\text{cm}^{-1}) \quad (3.7)$$

Com relação à descrição eletromagnética, pode-se afirmar que a propagação da onda obedece à equação

$$A(\varphi) = A_0(\varphi)e^{i(\omega t - \delta)} \quad (3.8)$$

onde A é a amplitude, ω é a frequência circular, t é o tempo, δ é o ângulo de fase e φ é o ângulo de polarização. A frequência angular pode ser expressa em termos do comprimento de onda λ e do índice de refração do meio n ,

$$\omega = \frac{c}{\lambda n} \quad (3.9)$$

A região do IR compreende as vibrações fundamentais das ligações dos átomos, absorvendo energia no infravermelho durante o processo de vibração e gerando as denominadas bandas de absorção.

Em compostos orgânicos, as vibrações características ocorrem geralmente entre 4000 e 1500 cm^{-1} . Para compostos inorgânicos contendo átomos pesados, as vibrações ocorrem em frequências muito mais baixas. As vibrações características são baseadas em movimentos, na maioria de estiramento, que são localizados em grupos funcionais típicos. Bandas de vibração individuais não são suficientes para caracterizar a identidade de uma molécula, porém fornecem informações úteis sobre tipo e abundância da estruturas moleculares [16,17].

3.5 Propriedades Eletromagnéticas dos Materiais

As interações entre um material e os campos eletromagnéticos são descritas em geral pelas equações de Maxwell:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (3.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (3.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.13)$$

Cada uma delas representa uma generalização de observações experimentais: a equação (3.10) representa a lei de Gauss, a equação (3.11) representa a inexistência de monopolos magnéticos, a equação (3.12) é uma versão modificada da lei de Ampère e a equação (3.13) é a lei da indução de Faraday.

Algumas relações constitutivas importantes podem ser definidas:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = (\varepsilon' - j\varepsilon'') \mathbf{E} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = (\mu' - j\mu'') \mathbf{H} \quad (3.15)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.16)$$

Os significados de cada termo serão explicados a seguir:

- \mathbf{H} é o vetor campo magnético;
- \mathbf{E} é o vetor campo elétrico;
- \mathbf{B} é o vetor densidade de fluxo magnético;
- \mathbf{D} é o vetor deslocamento elétrico;
- \mathbf{J} é o vetor densidade de corrente elétrica;
- ρ é a densidade de carga;
- ε é a permissividade complexa;

- μ é a permeabilidade complexa;
- σ é a condutividade do material.

A resposta do material a campos externos são determinados pelos parâmetros σ , ϵ e μ . Eles representam a quantidade de transposição do campo eletromagnético dentro do material em determinada frequência [18].

3.5.1 Parâmetros Constitutivos

Os parâmetros constitutivos descrevem as propriedades eletromagnéticas dos materiais. A capacitância é uma propriedade importante. Em particular, para um capacitor de placas paralelas com inserção de um dielétrico, a capacitância será

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.17)$$

onde A é a área superficial das placas condutoras e d é a distância entre elas. Esta relação será útil nas medidas em RF. O parâmetro que melhor descreve a dissipação de energia é a perda dielétrica tangencial, expressa na forma

$$\tan \delta_d = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.18)$$

onde δ_d é o ângulo de perda dielétrica. Adota-se geralmente na eletrônica de microondas o termo permissividade relativa, que é uma grandeza adimensional definida por

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = (\epsilon_r' - j\epsilon_r'') = \epsilon_r' (1 - \tan \delta_d) \quad (3.19)$$

em que: ϵ_r é a permissividade relativa, ϵ é a permissividade complexa, ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$), ϵ_r' é a permissividade relativa real, ϵ_r'' é a permissividade relativa imaginária, $\tan \delta_d$ é a perda dielétrica tangencial do material e δ_d é o ângulo de perda dielétrica.

Para o caso dos materiais magnéticos de baixa condutividade, as relações de permeabilidade e perda magnética tangencial são similares aos dielétricos. As

interações dos campos eletromagnéticos interagindo com os materiais levam em conta praticamente dois fatores: a permissividade (ϵ) e a permeabilidade (μ).

Estas interações com os materiais acontecem de duas formas: o armazenamento de energia e a dissipação de energia. O armazenamento de energia descreve a porção sem perdas da troca de energia entre o campo e o meio. Já a dissipação de energia ocorre quando há absorção da energia eletromagnética pelos materiais.

Então os efeitos de armazenamento e dissipação de energia são definidos pela componente real e imaginária, respectivamente, tanto da permissividade como da permeabilidade [19].

3.6 Hakki-Coleman

Esta técnica precisa de medição das constantes dielétricas dos ressoadores consiste na excitação dos modos fundamentais de propagação das ondas eletromagnéticas dos ressoadores, explorando suas capacidades de armazenamento de energia eletromagnética. Os modos são classificados em TE (modo elétrico transversal), TM (modo magnético transversal) e HEM (modo elétrico e magnético híbrido). O modo fundamental mais explorado na literatura é $TE_{01\delta}$.

Utilizando o modo de propagação $TE_{01\delta}$, o efeito do gap de ar entre a amostra dielétrica e as placas condutoras pode ser desprezado, pois os campos elétricos tendem a zero neste ponto. Já os campos fora do DR decaem rapidamente com a distância, portanto as placas condutoras finitas ainda fornecem uma boa aproximação nos cálculos.

3.6.1 Fator de Qualidade Q

O fator de qualidade Q de um ressoador é definido como a relação entre a energia máxima estocada por ciclo e a energia média dissipada por ciclo. Esta relação é definida da seguinte forma

$$Q = 2\pi \frac{W_{estocada}}{W_{dissipada}} \quad (3.20)$$

onde W_{estocada} é a energia máxima estocada por ciclo e $W_{\text{dissipada}}$ é a energia média dissipada por ciclo. O fator de qualidade Q mede a perda de potência de um circuito em geral. Os fatores Q são divididos em três categorias: dielétrico, condução e radiação. As fórmulas que os descrevem são expressas como

$$Q_d = \frac{W_1}{P_d T} = \frac{\omega_0 W_1}{P_d} = \frac{1}{\tan \delta_d} \quad (3.21)$$

$$Q_c = \frac{\omega_0 W_1}{P_c} \quad (3.22)$$

$$Q_r = \frac{\omega_0 W_1}{P_r} \quad (3.23)$$

O inverso do fator de qualidade total do circuito é descrito como a soma dos inversos dos fatores de qualidade do dielétrico, da condução e da radiação, definido por

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} \quad (3.24)$$

onde: Q_0 é o fator de qualidade não-carregado, Q_d é o fator de qualidade devido às perdas no dielétrico, Q_c é fator de qualidade devido às perdas nas placas condutoras e Q_r é o fator de qualidade devido às perdas por radiação. Há também as perdas devido aos acoplamentos externos Q_L , que serão consideradas muito pequenas (para coeficientes de acoplamento $\ll 1$). O fator Q_0 do circuito é medido no espectro na metade da meia potência do sinal, em aproximadamente 3dB abaixo do pico de ressonância. Definimos então a largura de banda do sinal como

$$Q_0 = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (3.25)$$

onde f_0 é a frequência de ressonância e Δf é largura de banda nos pontos de meia potência (-3dB) do modo $TE_{01\delta}$. A largura de banda BW é definida como

$$BW = \frac{1}{Q_0} = \frac{\Delta f}{f_0} \quad (3.26)$$

Um exemplo de pico de ressonância do modo $TE_{01\delta}$ é representado na figura (3.2). Observa-se a transmissão do modo onde f_0 é a frequência de ressonância e Δf

é a largura de banda na metade da potência. Com a obtenção de Q_0 , de f_0 , das dimensões do ressonador (D e H) e da condutividade (σ) das placas condutoras, é possível obter a permissividade relativa do ressonador (ϵ_r) e a sua perda dielétrica tangencial ($\tan\delta_d$), através do cálculo realizado pelo programa HakColv.2.0. Não foi possível estimar as perdas por radiação com o programa Hackcolv2.0 [2,3].

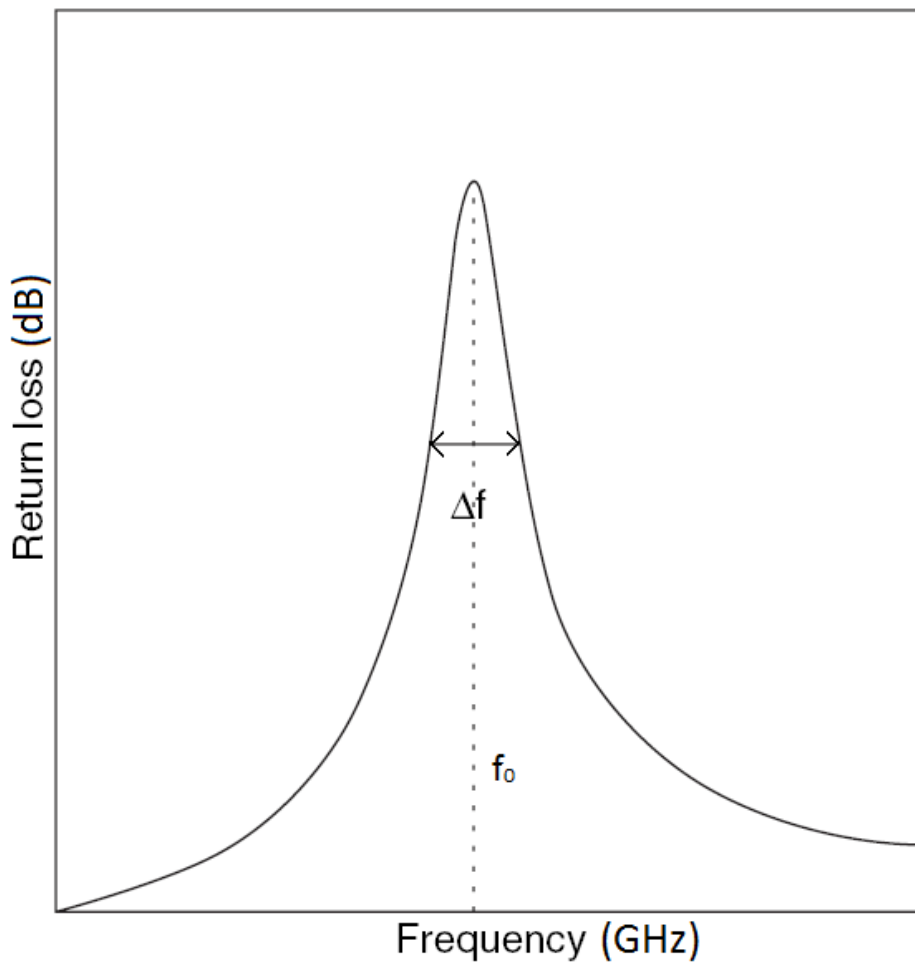


Figura 3.2 – Representação de um pico de ressonância do modo TE_{016}

3.7 Cavity Ressonante Metálica

A cavidade ressonante metálica carregada com um dielétrico em seu interior mede com mais precisão o fator de qualidade do dielétrico, já que as perdas por radiação podem ser desprezadas. O procedimento de medição do fator de qualidade Q_0 inclui a obtenção da largura de banda do pico de ressonância 3dB abaixo de seu valor máximo.

3.7.1 Fator de Qualidade Q

Segundo a literatura, o fator de qualidade é definido pela equação

$$\frac{1}{Q_0} = p_e \tan \delta_d + p_{es} \tan \delta_s + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} \quad (3.27)$$

onde: p_e é o fator de preenchimento de energia elétrica do ressonador dielétrico (razão entre a energia elétrica estocada no DR e a energia elétrica estocada no circuito ressonante), $\tan \delta_d$ é a perda dielétrica do ressonador, p_{es} é o fator de preenchimento do substrato de teflon, $\tan \delta_s$ é a perda dielétrica do substrato de teflon, Q_c é o fator de qualidade devido às perdas no condutor e Q_r é o fator de qualidade devido às perdas por radiação.

O fator de qualidade devido à radiação Q_r pode ser desprezado, pois o sistema encontra-se blindado, assim como o fator de qualidade do condutor Q_c , pois é proporcional à resistência de superfície R_s da cavidade metálica de latão. Os fatores de preenchimento p_e e p_{es} podem ser considerados próximos a unidade, pois a soma de todos os fatores de preenchimento nas interfaces substrato-dielétrico-ar são iguais a unidade. O teflon é um material de perda dielétrica muito baixa (da ordem de 10^{-4}), apresentando fator de qualidade próximo à zero. Portanto, o fator de qualidade medido Q_0 será influenciado praticamente pelas perdas do ressonador dielétrico [3,23,24,25].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, as seções estão divididas nos seguintes tópicos: a primeira seção trata dos resultados da XRD, a segunda seção trata das medições de densidade relativa por Arquimedes, terceira e quarta seções exploram as microestruturas dos grãos das cerâmicas através das técnicas de MEV e EDX, a quinta seção trata dos dados obtidos no IR, a sexta seção aborda das medidas em RF e a sétima seção aborda as medidas na faixa de microondas.

4.1 Raios X

Os dados obtidos pelo difratômetro foram arquivados no computador para análise do refinamento. Tornou-se necessária a utilização de três programas básicos: o ConvX, para conversão dos dados; o Philips X'Pert HighScore, para identificação primária da estrutura cristalina; e o DBWS9807, para calcular os parâmetros pelo método Rietveld.

4.1.1 Refinamento Rietveld

O processo de refinamento foi iniciado com a busca da fase teórica mais próxima no banco de dados ICSD. O programa HighScore identificou o candidato mais próximo ao BTNO, que foi o composto de código 24734 e nome químico *Tribismuthum Niobium Titanium Oxide*, do autor Aurivillius. O programa DBWS permitiu a modificação de vários parâmetros do refinamento.

Com estes dados o DBWS calculou os parâmetros experimentais da amostra pelo método Rietveld. A tabela (4.1) apresenta as principais características da estrutura cristalina obtidas pelo DBWS em comparação aos dados do ICSD.

Tabela 4.1 - Dados do refinamento Rietveld obtidos pelo programa DBWS, comparados ao modelo do ICSD

Parâmetros do Refinamento Rietveld	DBWS	ICSD
Estrutura Cristalina	Ortorrômbica	Ortorrômbica
Grupo Espacial	F_{mmm}	F_{mmm}
Número de Átomos	8	8
a(Å)	5.4066	5.405
b(Å)	5.4388	5.442
c(Å)	25.1309	25.11
α	90.0284°	90°
β	90.0282°	90°
γ	90.0061°	90°
Densidade da célula unitária (g/cm ³)	8.198	8.2
XRD		

Quatro parâmetros de saída do refinamento Rietveld foram analisados:

- R-p: fator de Rietveld padrão;
- R-wp: fator de Rietveld padrão ponderado;
- R-expected: fator de Rietveld esperado;
- S: ajuste ideal entre as intensidades observada e calculada, sendo definido por $R-wp / R-expected$.

A tabela (4.2) exibe os quatro parâmetros Rietveld citados acima. Os valores de R-p, R-wp e R-expected apresentaram porcentagens padrão menores do que 25%. O valor de S exibiu o valor de 1.53, o que representa uma boa aproximação da intensidade calculada em relação à observada.

Tabela 4.2 - Valores dos fatores Rietveld padrão, ponderado, esperado e S para o composto BTNO

Parâmetros do Refinamento Rietveld	Resultado
R-p	15.91%
R-wp	20.99%
R-expected	13.63%
S	1.53
BTNO	DBWS

As intensidades dos picos de difração são mostradas a seguir na figura (4.1), medindo os seguintes parâmetros: observado, calculado e diferença. Observou-se que os principais planos cristalográficos hkl foram identificados e o parâmetro de ajuste S (diferença) apresentou muito pouco ruído, caracterizando fino ajuste com a intensidade observada.

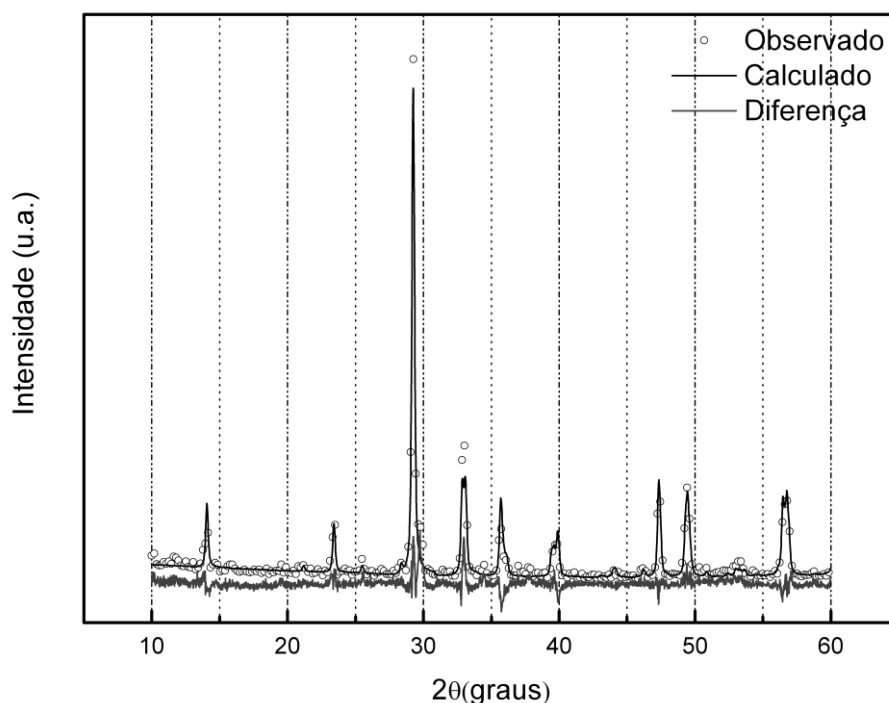


Figura 4.1 - Difratograma exibindo as intensidades do difratômetro (observado), do DBWS (calculado) e da curva S de ajuste ideal (diferença)

4.2 Arquimedes

As amostras fabricadas para esta técnica apresentaram porcentagens de adição em massa de PbO e Bi₂O₃ na amostra pura. A medição da densidade foi realizada através das pesagens das massas das cerâmicas, da massa do picnômetro completo com água e massa do picnômetro cheio de água mais a amostra inserida dentro dele. Com isso obtivemos cada valor de $m_{\text{sólido}}$ e $m_{\text{água}}$. As amostras nas séries com ligantes estão identificadas nas tabelas (2.1) e (2.2). A densidade teórica para o BTNO tem o valor de 8.2 g/cm³.

As densidades calculadas estão expostas nas tabelas (4.3) e (4.4), exibindo todos os valores de densidade para as séries de ligantes e seus respectivos graus de densificação. Os cálculos foram obtidos pela equação (3.5).

Tabela 4.3 - Densidades das amostras dopadas com PbO, utilizando os ligantes de glicerina e PVA

Identificação da Amostra	Densidade Relativa (g/cm ³)	Grau de Densificação (%)
<i>Série com Glicerina</i>		
BTNO	6.071	74.03
BTNO+G	5.504	67.13
BTNO3PbG	7.76	94.63
BTNO5PbG	5.728	69.86
BTNO10PbG	6.912	84.29
BTNO15PbG	5.129	62.55
<i>Série com PVA</i>		
BTNO3PbP	6.865	83.72
BTNO5PbP	7.965	97.14
BTNO10PbP	7.74	94.43
BTNO15PbP	5.77	70.36
Dopagens com PbO		$D_{\text{teórica}} = 8.2\text{g/cm}^3$

Tabela 4.4 - Densidades das amostras dopadas com Bi_2O_3 , utilizando os ligantes de glicerina e PVA

Identificação da Amostra	Densidade Relativa (g/cm^3)	Grau de Densificação (%)
<i>Série com Glicerina</i>		
BTNO	6.071	74.03
BTNO3BiG	6.176	75.32
BTNO5BiG	5.753	70.16
BTNO10BiG	6.567	80.09
BTNO15BiG	5.67	69.15
<i>Série com PVA</i>		
BTNO+PVA	6.117	74.60
BTNO3BiP	6.543	79.79
BTNO5BiP	6.082	74.17
BTNO10BiP	6.276	76.54
BTNO15BiP	5.463	66.63
Dopagens com Bi_2O_3		$D_{\text{teórica}} = 8.2\text{g}/\text{cm}^3$

De acordo com as tabelas (4.3) e (4.4), observou-se os seguintes resultados para as séries de amostras:

- Série de amostras com PbO (ligante de PVA): a melhor série entre os ligantes, apresentando os maiores graus de densificação (acima de 80%), exceto para a amostra BTNO15PbP, com valor de 70.36%. A cerâmica BTNO5PbP apresentou o maior grau de densificação (97%);
- Série de amostras com PbO (ligante de glicerina): esta série apresentou duas amostras com graus de densificação acima de 80%. A cerâmica BTNO3PbG apresentou o maior grau de densificação (94.63%), enquanto que a amostra BTNO15PbG mostrou o menor valor (62.55%);
- Série de amostras com Bi_2O_3 (ligante de PVA): esta série se destacou pelo comportamento médio na faixa entre 70 e 80% para diferentes concentrações de fundentes, exceto para a amostra BTNO15BiP, que

apresentou o valor de 66.63%. A amostra BTNO3BiP apresentou a maior densificação, em torno de 80%;

- Série de amostras com Bi_2O_3 (ligante de glicerina): série que apresentou comportamento médio na faixa de 70% a 80% nos valores de densificação, exceto para a amostra BTNO15BiG (69.15%). O maior grau de densificação foi da amostra BTNO10BiG, com valor de 80%.

4.3 MEV

Após a metalização com uma fina camada de ouro na superfície das cerâmicas, as amostras foram conduzidas para as análises de MEV e EDX.

As amostras enviadas para análise compreendem os extremos de dopagem mais a amostra de referência da fase pura de BTNO. As identificações para esta técnica estão descritas na tabela (5.8). As fotografias dos grãos das cerâmicas estão dispostas nas figuras (4.2) a (4.9).

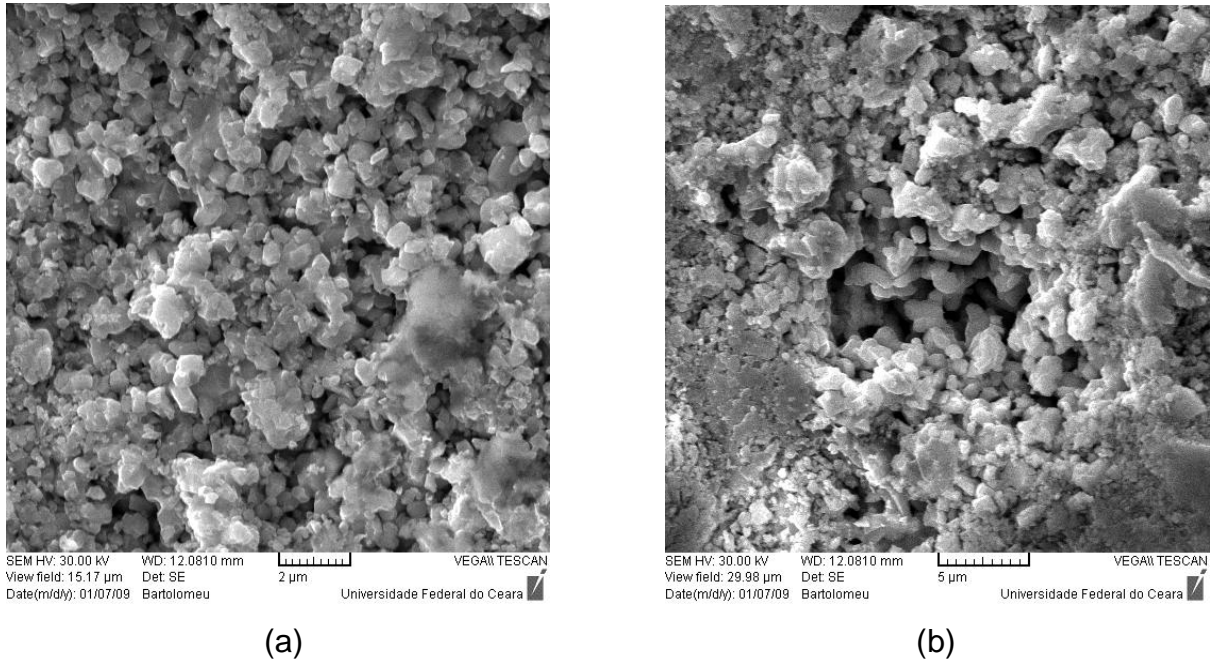


Figura 4.2 – MEV para a amostra BTNO. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm

Primeiramente, observou-se que a análise da microestrutura da cerâmica de BTNO apresentou certo grau de porosidade, que está identificado pelos pontos escuros na figura (4.2).

A morfologia apresentou grãos de tamanhos diversos, caracterizando um comportamento aleatório de crescimento. Os grãos estavam bem agregados, apresentando formatos com diâmetros aproximados de 0.8 μm .

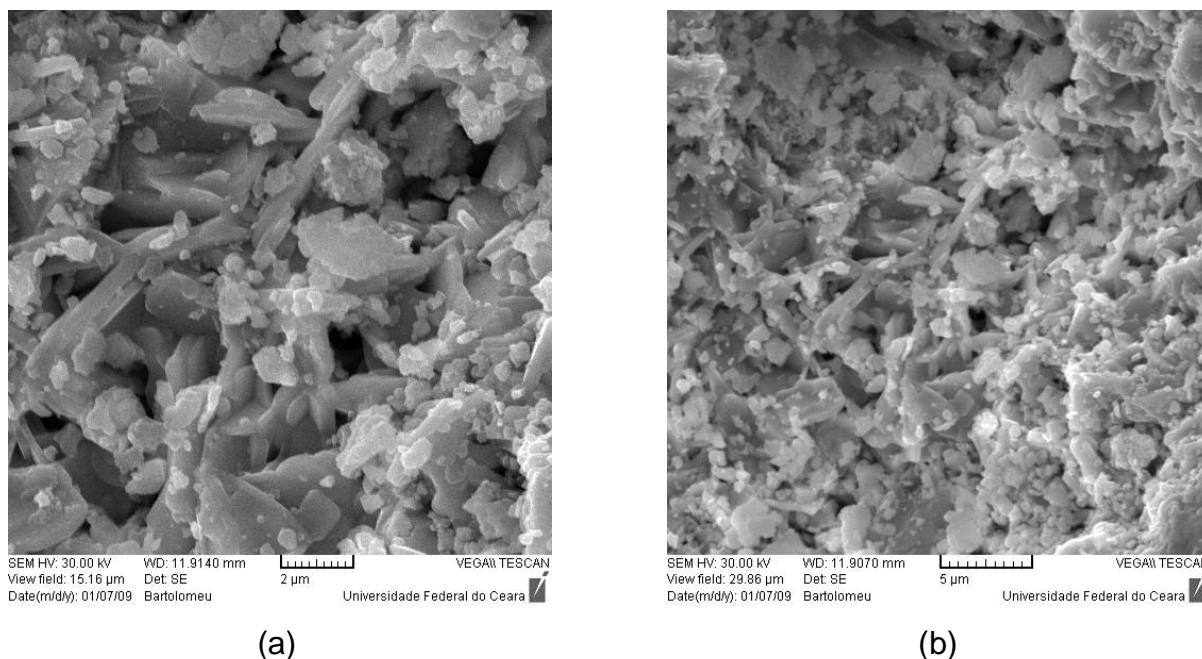
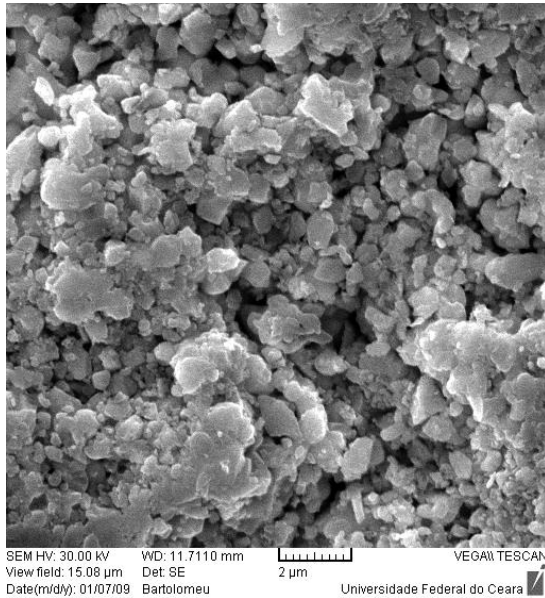


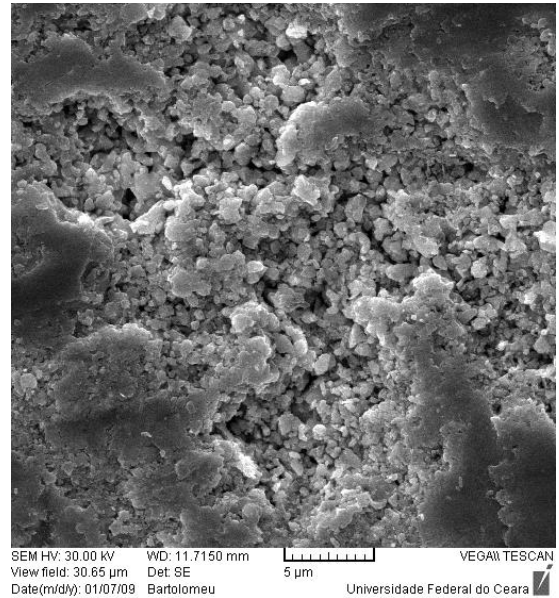
Figura 4.3 – MEV para a amostra BTNO3PbG. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm

A microscopia da amostra cerâmica dopada BTNO3PbG revelou bom grau de densificação, mostrado na figura (4.3). Os grãos estavam bem agregados, havendo o preenchimento de alguns poros que foram observados inicialmente na amostra BTNO (figura (4.2)).

A morfologia exibiu o aparecimento dos grãos do tipo lamelares, que são característicos dos cristais da família Aurivillius. Houve crescimento de grãos em determinada orientação preferencial. As placas apresentaram espessuras aproximadas de 0.8 μm .



(a)



(b)

Figura 4.4 – MEV para a amostra BTNO₃BiG. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm. Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm

A análise da microestrutura da amostra cerâmica BTNO₃BiG revelou certo grau de porosidade, mostrado na figura (4.4). Os grãos estavam bem agrupados e com certo grau de porosidade, aparentemente em menor grau com relação à cerâmica BTNO (figura (4.2)).

A morfologia apresentou grãos de tamanhos diversos, exibindo um crescimento sem determinada orientação preferencial. Os grãos apresentaram diâmetros aproximados de 0.8 μm.

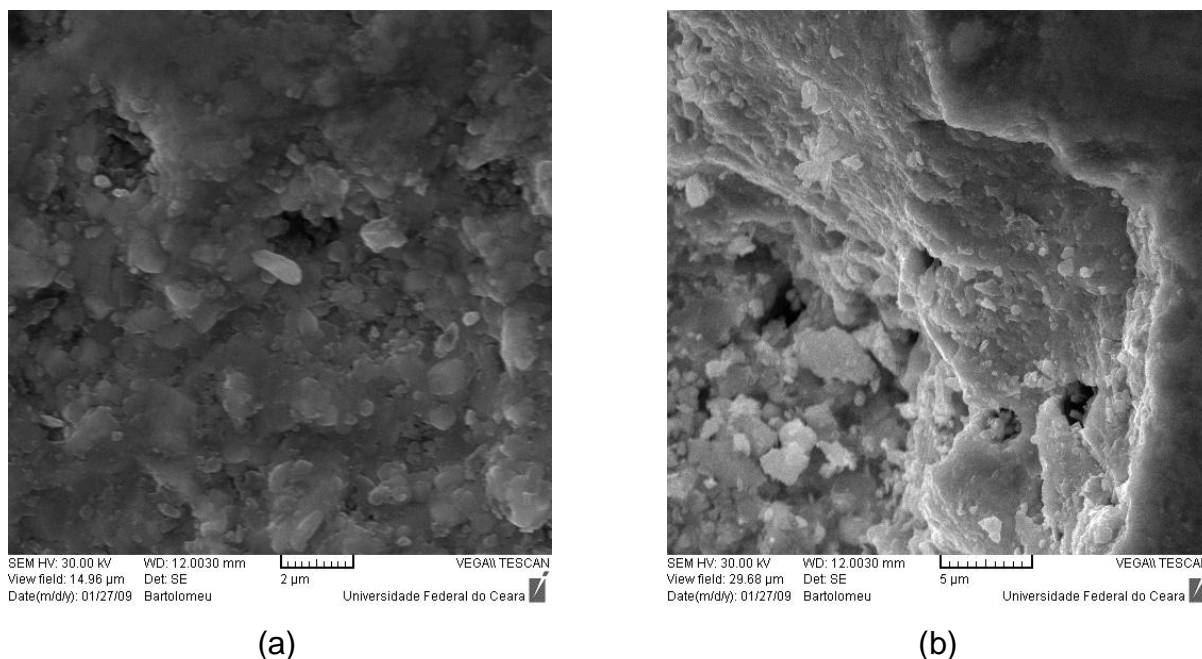
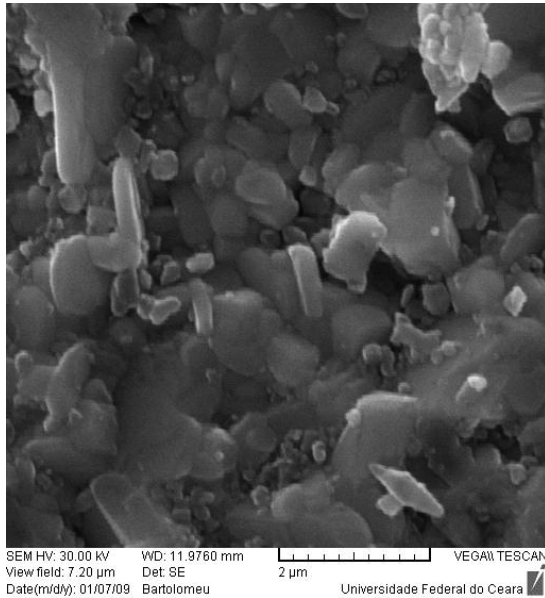


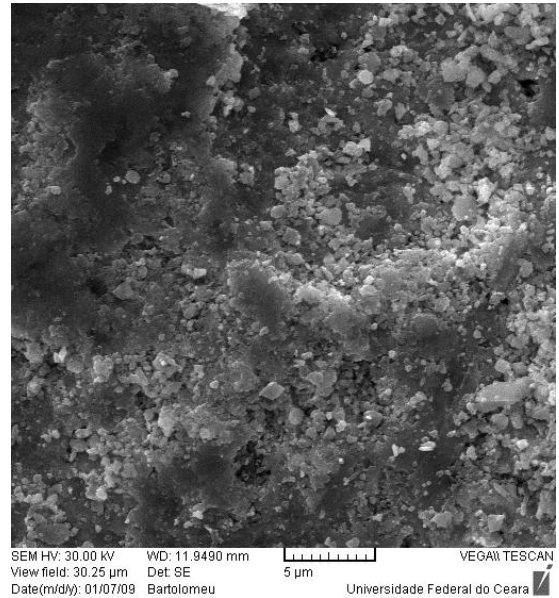
Figura 4.5 – MEV para a amostra BTNO15BiG. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm

A análise microscópica da cerâmica dopada BTNO15BiG exibiu bom grau de densificação, mostrado na figura (4.5). Houve baixo grau de porosidade em relação às cerâmicas de BTNO e BTNO3BiG (figuras (4.2) e (4.4)). Os grãos estavam muito agrupados, com tamanhos relativamente homogêneos.

A morfologia apresentou grãos nos formato esférico, com diâmetros aproximados de 0.8 μm e outros de tamanhos variados. Não foi observada direção preferencial no crescimento dos grãos.



(a)



(b)

Figura 4.6 – MEV para a amostra BTNO3PbP. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm

A análise da microestrutura da cerâmica BTNO3PbP apresentou bom grau de densificação, mostrado na figura (4.6). Observou-se baixo grau de porosidade com relação à amostra BTNO (figura (4.2)). Os grãos estavam bastante agregados, exibindo tamanhos relativamente homogêneos.

A morfologia caracterizou-se pelo aparecimento de grãos do tipo lamelares, característicos das estruturas cristalinas dos compostos Aurivillius. Apresentou grãos lamelares com tamanhos menores, comparados aos grãos da amostra BTNO3PbG (figura (4.3)). As lâminas apresentaram espessuras aproximadas de 0.4 μm . Houve orientação preferencial no crescimento dos grãos

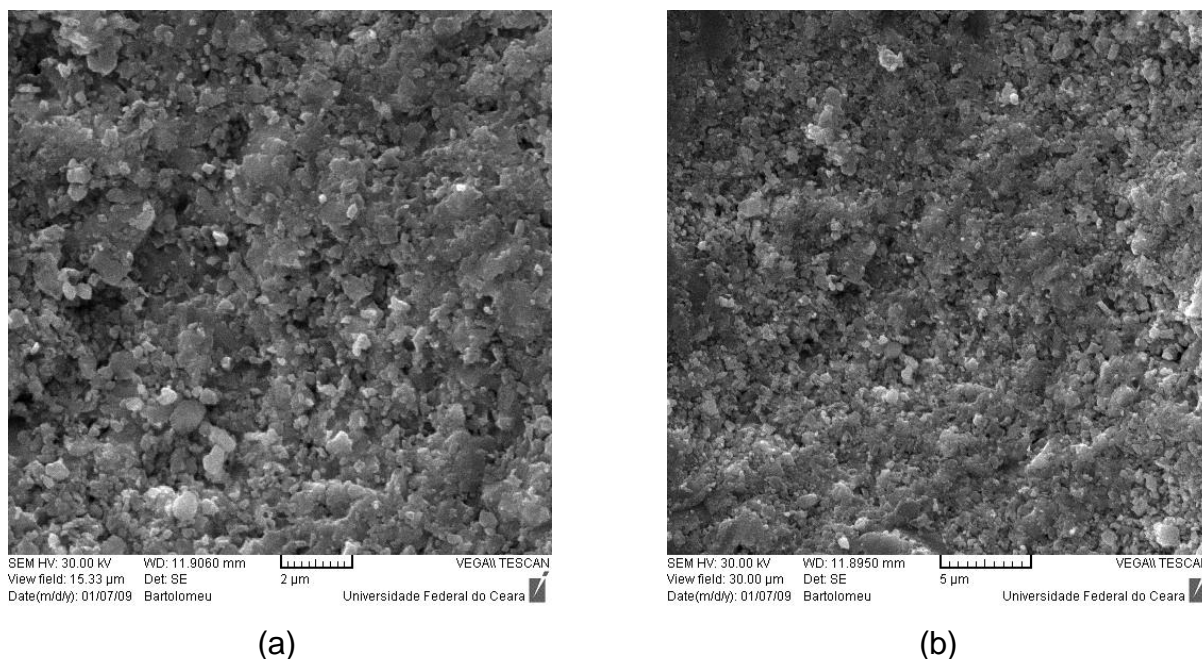


Figura 4.7 – MEV para a amostra BTNO3BiP. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm

A análise da microscopia eletrônica da cerâmica BTNO3BiP exibiu a disposição dos grãos com baixo grau de porosidade, mostrado na figura (4.7). A análise revelou menor grau de porosidade em relação à amostra BTNO. Os grãos estavam muito agregados, com tamanhos relativamente homogêneos.

A morfologia revelou muitos grãos no formato esférico e outros de tamanhos distintos, com diâmetros aproximados de 0.4 μm . Não houve direção preferencial do crescimento. Os tamanhos dos grãos foram relativamente menores aos observados na cerâmica dopada BTNO3BiG (figura (4.4)).

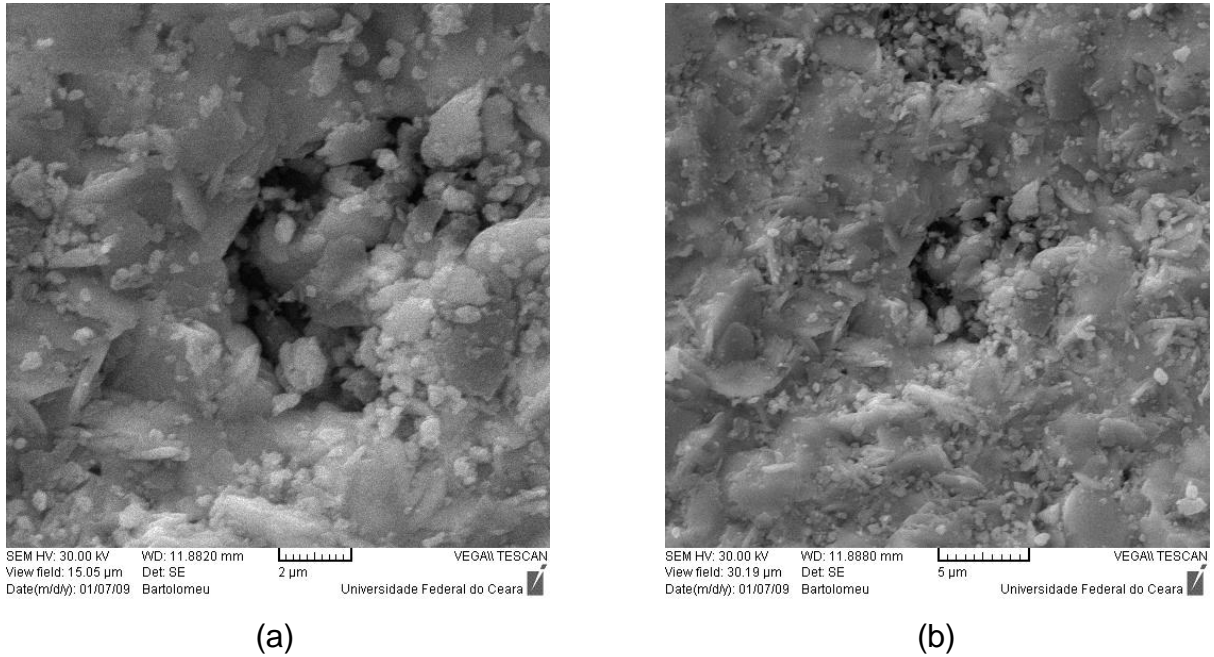


Figura 4.8 – MEV para a amostra BTNO15PbP. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm

A microestrutura da cerâmica dopada BTNO15PbP está representada na figura (4.8). A análise revelou bom grau de densificação, com poucos poros em relação às amostras BTNO e BTNO3PbP (figuras (4.2) e (4.6)).

A morfologia apresentou grãos em tamanhos distintos e poucas lamelas características dos compostos Aurivillius. As espessuras das lâminas foram de aproximadamente 0.4 μm .

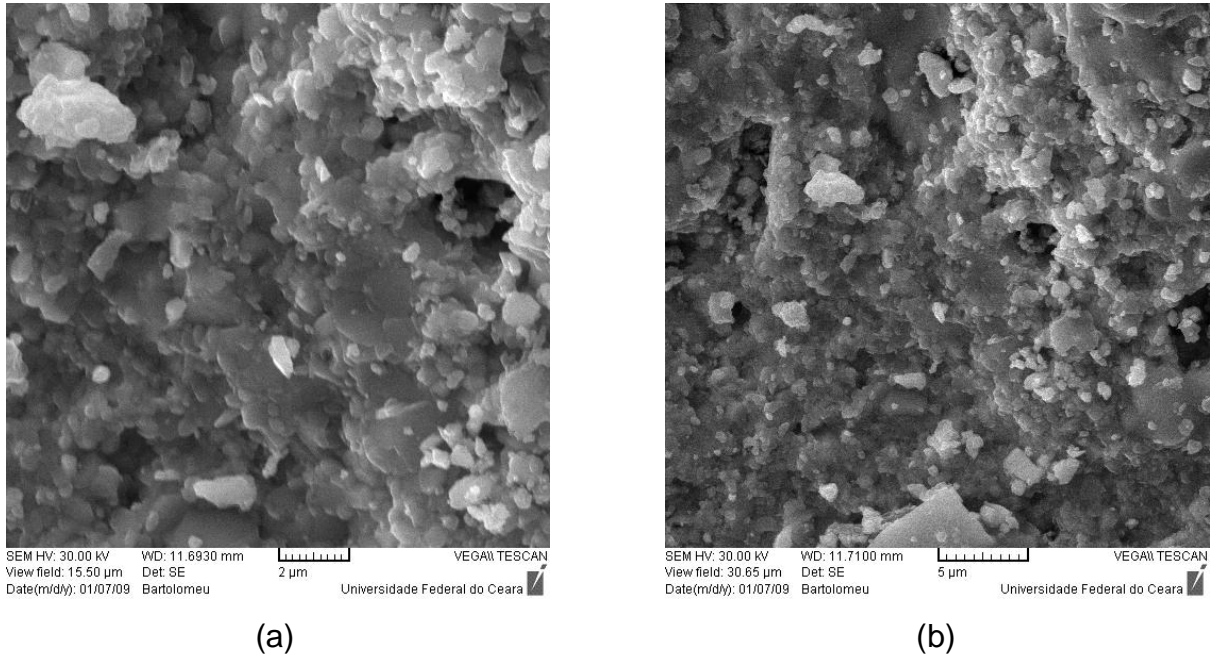


Figura 4.9 – MEV para a amostra BTNO15BiP. Em (a), a amostra é analisada na escala de 2 μm . Em (b), a amostra é analisada na escala de 5 μm

A microscopia eletrônica da cerâmica dopada BTNO15BiP está apresentada na figura (4.9). A análise mostrou que o grau de porosidade foi menor comparado com a amostra BTNO.

A morfologia revelou grãos no formato esférico e outros de tamanhos distintos, sendo relativamente menores comparados com a amostra dopada BTNO3BiG. Os grãos apresentaram diâmetros aproximados de 0.6 μm .

4.4 EDX

Os resultados da espectroscopia por energia dispersiva (EDX) apresentaram a identificação da composição das cerâmicas através da análise da radiação emitida em suas superfícies durante o processo de interação com o feixe eletrônico. Estes resultados estão apresentados nas figuras (4.10) a (4.18). Houve a inclusão da amostra BTNO15PbG (BTNO + 15% de PbO + Glicerina). As demais amostras estão apresentadas na tabela (2.4).

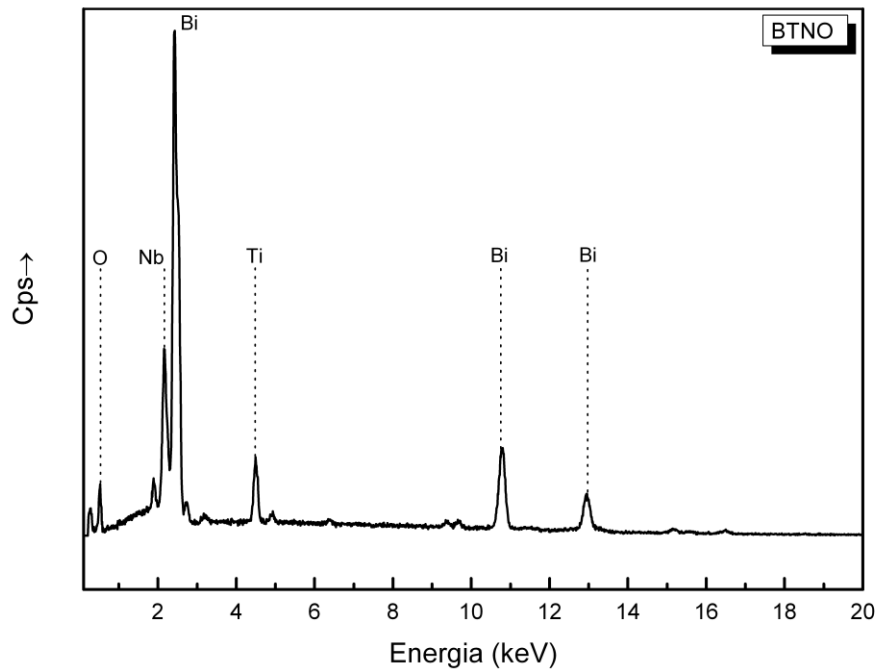


Figura 4.10 – Análise por EDX da amostra BTNO

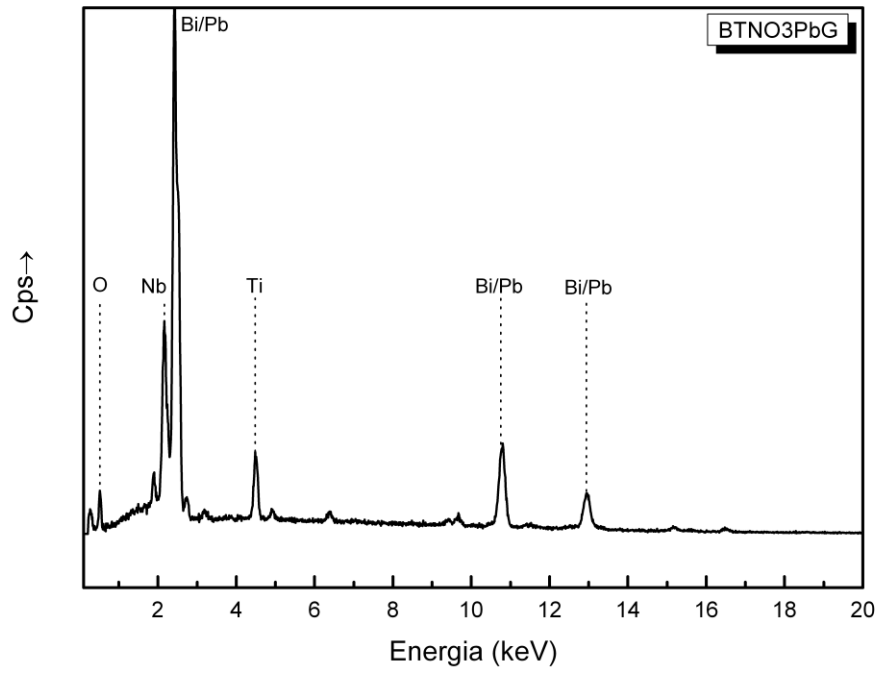


Figura 4.11 – Análise por EDX da amostra BTNO3PbG

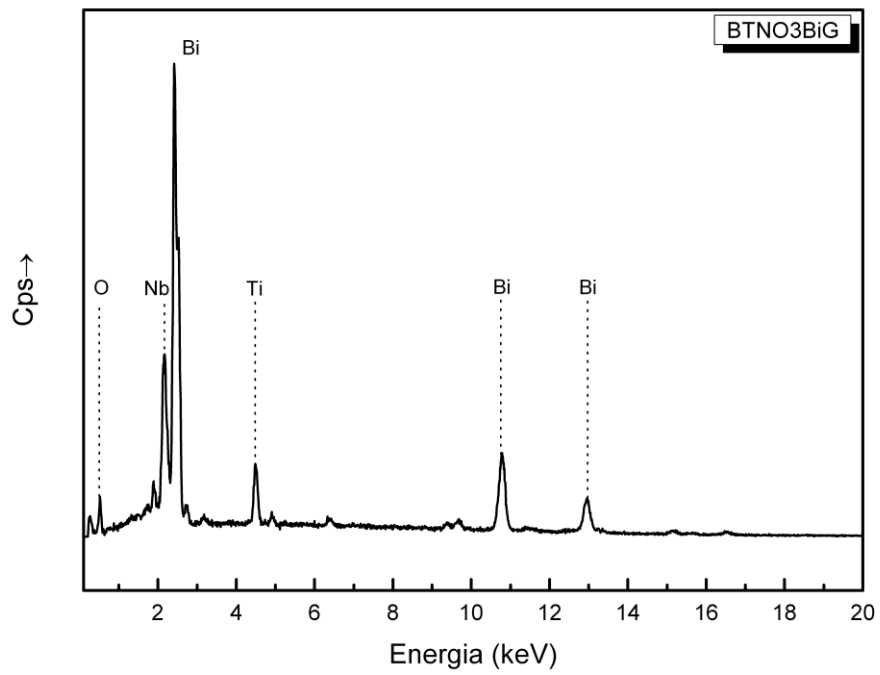


Figura 4.12 – Análise por EDX da amostra dopada BTNO3BiG

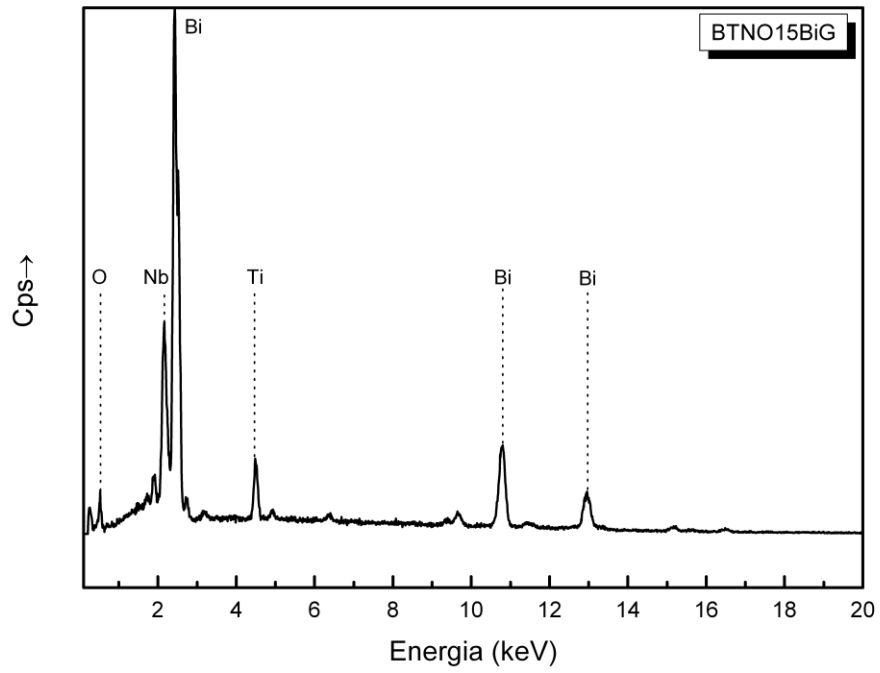


Figura 4.13 – Análise por EDX da amostra BTNO15BiG

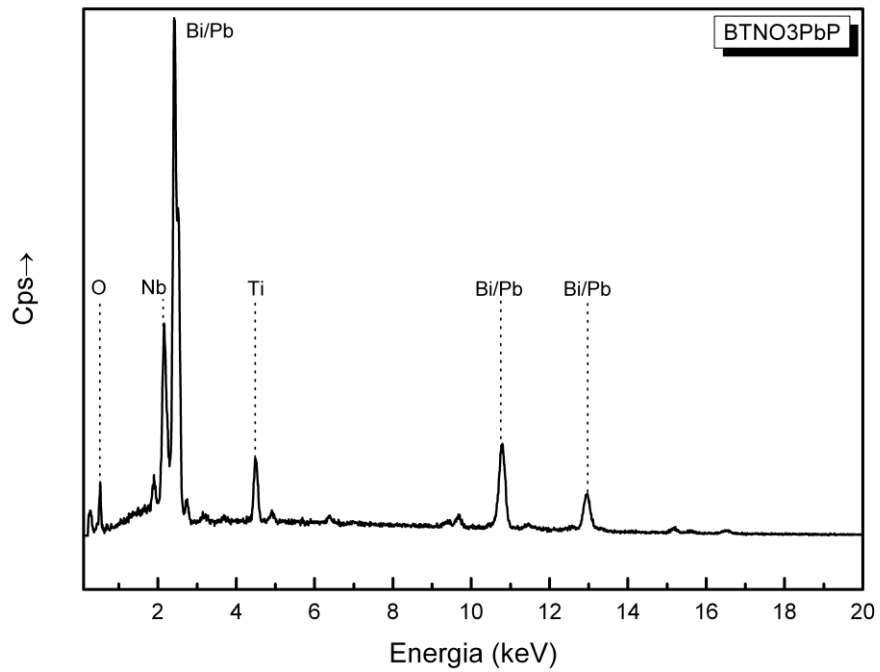


Figura 4.14 – Análise por EDX da amostra BTNO3PbP

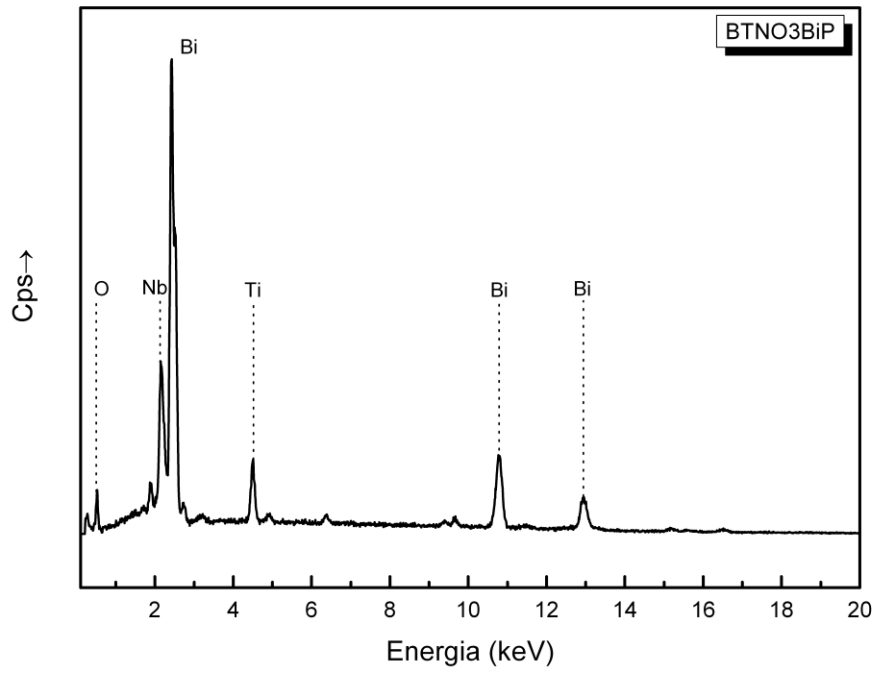


Figura 4.15 – Análise por EDX da amostra BTNO3BiP

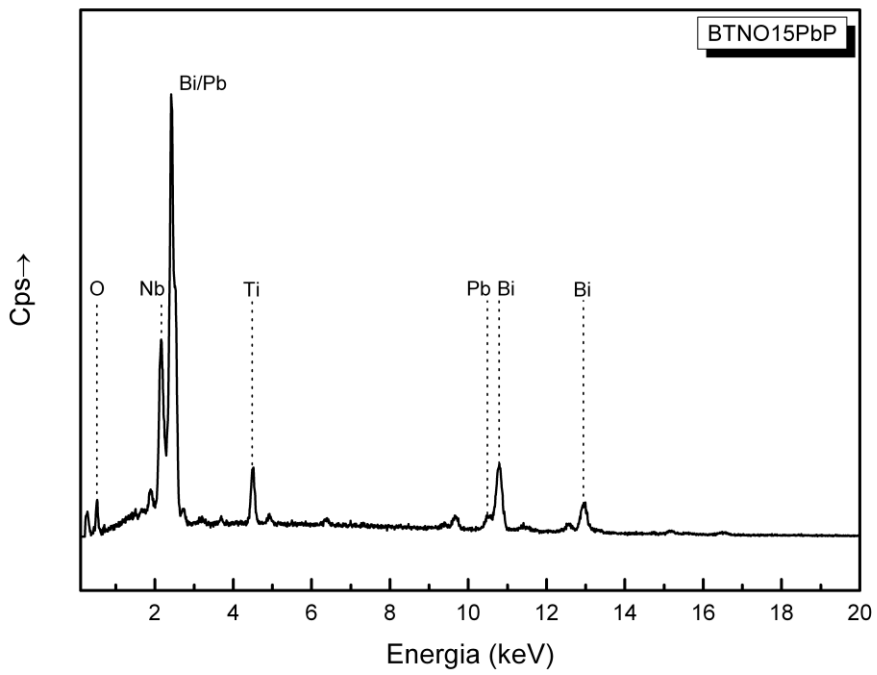


Figura 4.16 – Análise por EDX da amostra BTNO15PbP

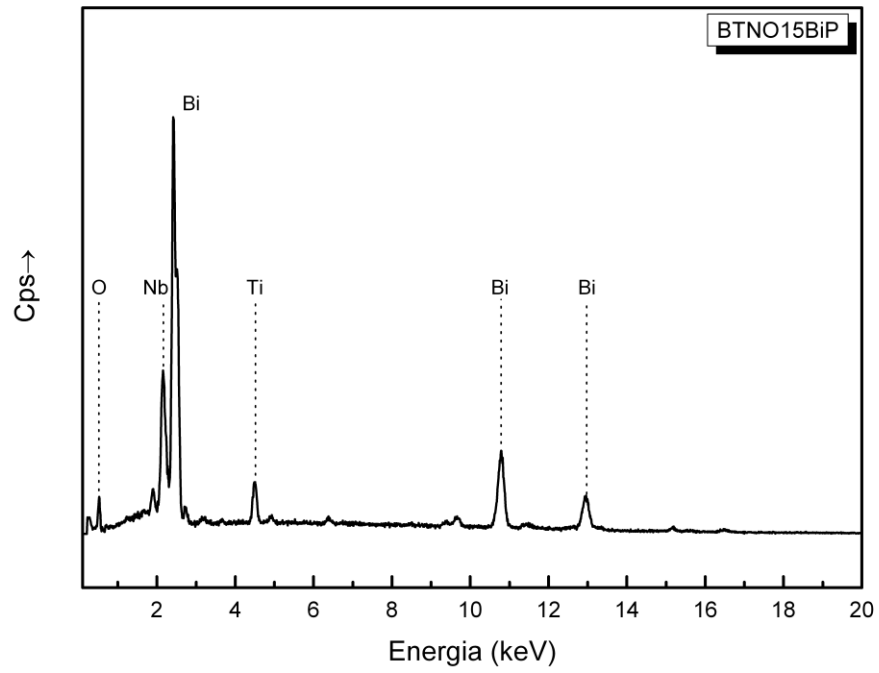


Figura 4.17 - Análise por EDX da amostra BTNO15BiP

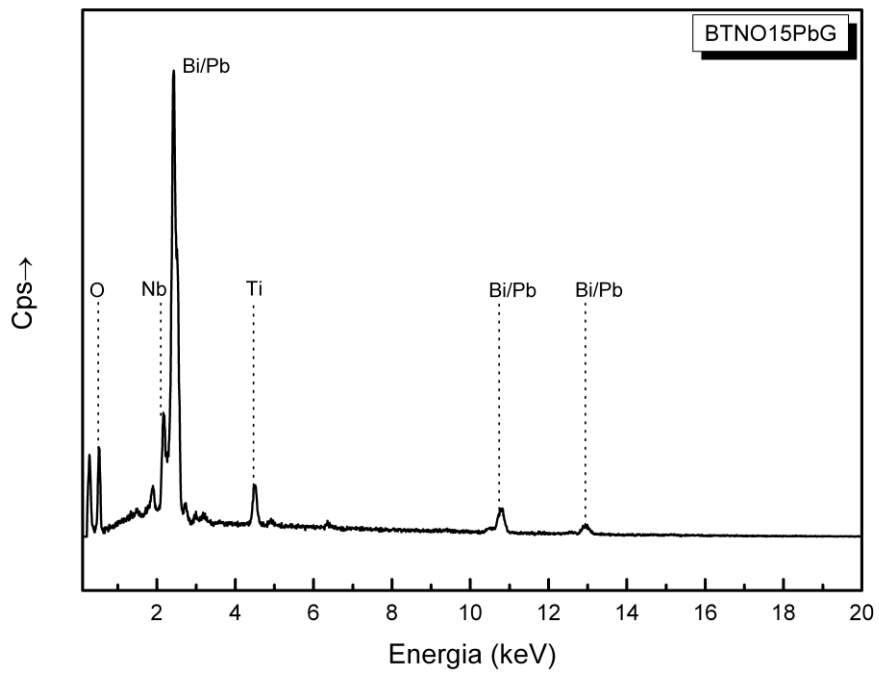


Figura 4.18 - Análise por EDX da amostra BTNO15PbG

Todos os elementos constituintes foram identificados para todas as composições apresentadas. Algumas impurezas foram identificadas em baixas energias, como ouro (Au) e ferro (Fe). A impureza de ouro entrou devido à metalização da superfície da cerâmica e a impureza de ferro foi atribuída ao processo de moagem dos materiais precursores.

As tabelas (4.5) a (4.7) mostram os valores das energias e os tipos de emissão de radiação.

Tabela 4.5 - Identificação das energias e transições ocorridas para os átomos que compõem a cerâmica de BTNO

Átomos	Energia (keV)	Radiação
Bi	2.5	L α
Bi	10.8	L α
Bi	13	L α
Ti	4.5	K α
Nb	1.9	K α
Nb	2.2	K α
Fe	6.4	K α
Au	2.1	L α
BTNO		

Tabela 4.6 - Identificação das energias e transições ocorridas para os átomos que compõem a cerâmica BTNO3PbG

Átomos	Energia (keV)	Radiação
Bi	2.4	L α
Bi	10.8	L α
Bi	13	L α
Ti	4.5	K α
Nb	1.9	K α
Nb	2.2	K α
Pb	2.4	L α
Pb	10.5	L α
Pb	12.8	L α
Fe	6.4	K α
Au	2.1	L α

BTNO3PbG

Tabela 4.7 - Identificação das energias e transições ocorridas para os átomos que compõem a cerâmica BTNO3BiG

Átomos	Energia (keV)	Radiação
Bi	2.4	L α
Bi	10.8	L α
Bi	13	L α
Ti	4.5	K α
Nb	1.9	K α
Nb	2.2	K α
Fe	6.4	K α
Au	2.1	L α

BTNO3BiG

Observou-se que os espectros analisados pela técnica EDX não mudaram com relação à identificação dos átomos constituintes, variando apenas nas intensidades de suas radiações características.

Notou-se que as amostras dopadas com PbO apresentaram diferentes picos nos espectros devido a inclusão dos átomos de Pb nas amostras. As amostras dopadas com Bi₂O₃ apresentaram apenas variações de intensidade nos picos dos espectros.

O oxigênio (O) apresentou energia muito baixa, em torno de 0.5 keV. As impurezas identificadas pelos elementos ferro e ouro apresentaram picos em torno de 6.4 keV e 2.1 keV, respectivamente. O ferro exibiu transição K α enquanto que o ouro exibiu transição L α .

O bismuto (Bi) foi o elemento dominante, apresentando picos de radiação característica nas energias em torno de 2.4, 10.8 e 13 keV. No bismuto ocorreram transições do tipo L α . O titânio (Ti) apresentou apenas um pico principal de radiação por volta de 4.5 keV, apresentando transição do tipo K α . Já o nióbio (Nb) apresentou picos de radiação nas energias de 1.9 e 2.2 keV, exibindo transições do tipo K α .

As dopagens com PbO revelaram algumas diferenças, como pequenos picos de radiação em torno de 3.2 e 12.6 keV. As transições para o Pb foram identificadas como $L\alpha$ [20].

4.5 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

As amostras analisadas pela técnica de IR compreendem os extremos de dopagem para apenas um ligante orgânico (glicerina) mais a cerâmica BTNO de referência. A tabela (2.3) mostra as peças analisadas nesta técnica. As curvas de reflectância são mostradas nas figuras (4.19) e (4.20).

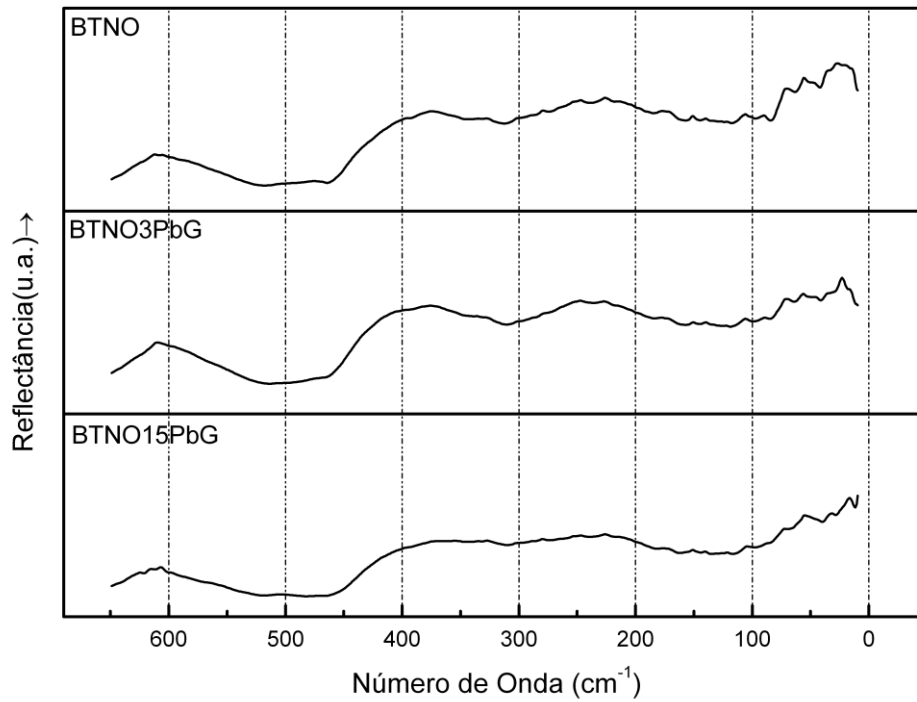


Figura 4.19 - Análise de reflectância no infravermelho para dopagens com PbO nas concentrações de 3% e 15% em massa, comparadas com a amostra BTNO

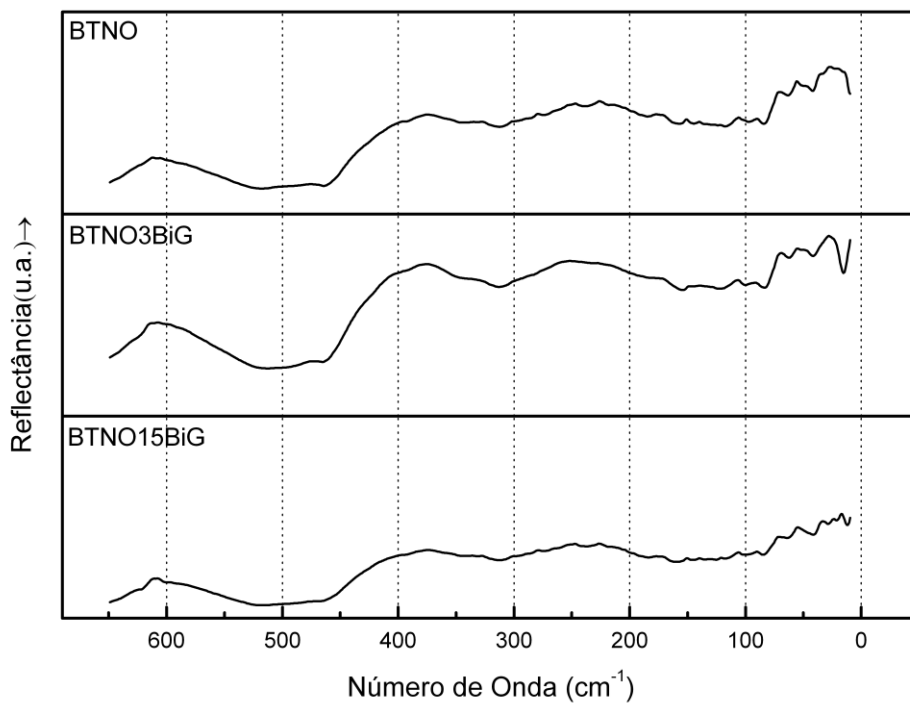


Figura 4.20 - Análise de reflectância no infravermelho para dopagens com Bi_2O_3 nas concentrações de 3% e 15% em massa, comparadas com a amostra BTNO

Os resultados obtidos na espectroscopia IR revelaram algumas diferenças como o alargamento de algumas bandas de vibração molecular. Foram comparados os extremos de dopagem dos óxidos de chumbo (PbO) e bismuto (Bi_2O_3) com a amostra BTNO.

A região aproximada do espectro entre 100 cm^{-1} e 10 cm^{-1} correspondeu aos espectros da água (H_2O) e gás carbônico (CO_2) presentes no ambiente durante a análise. A cerâmica de BTNO exibiu três bandas principais de vibração nos seguintes números de onda: 612.365 cm^{-1} , 375.134 cm^{-1} e 226.623 cm^{-1} .

A análise da figura (4.19) mostrou que o aumento nas concentrações das dopagens com PbO na estrutura do BTNO provocou o alargamento das bandas aproximadas de 375 cm^{-1} e 226 cm^{-1} , gerando uma desordem na vibração da estrutura molecular do BTNO. A banda de 612 cm^{-1} não revelou mudanças significativas com o aumento das concentrações de óxido de chumbo na estrutura do BTNO. Não houve deslocamento das bandas de vibração, indicando que provavelmente o óxido de chumbo não entrou na rede cristalina. A adição de PbO atuou melhorando as características elétricas das cerâmicas.

Os espectros da figura (4.20) apresentam a influência do aumento das concentrações do dopante Bi_2O_3 . Observou-se o alargamento das bandas em torno de 612 cm^{-1} e 375 cm^{-1} , gerando uma desorganização na vibração da estrutura molecular do BTNO. Não houve alteração aparente da banda 226 cm^{-1} com o aumento das concentrações de óxido de bismuto na estrutura do BTNO. As bandas não alteraram suas posições, indicando que provavelmente o Bi_2O_3 não entrou na rede cristalina. A adição do Bi_2O_3 atuou melhorando as propriedades elétricas das cerâmicas.

4.6 Medidas em Radiofrequência (RF)

As medidas elétricas foram realizadas com as peças cerâmicas pintadas com prata nas faces paralelas, apresentando conexões de fios metálicos em cada face. Utilizaram-se todas as séries com ligantes e todas as concentrações de fundentes. Cada amostra está identificada nas tabelas (2.5) e (2.6).

As medidas elétricas compreendem medidas de capacitância e fator de dissipação dielétrico na faixa de varredura de frequências compreende a faixa RF (40-100MHz). Com as dimensões de cada amostra foi possível calcular as constantes dielétricas ϵ_r pela equação (3.17) de cada cerâmica e os resultados estão descritos nas figuras (4.21) a (4.28).

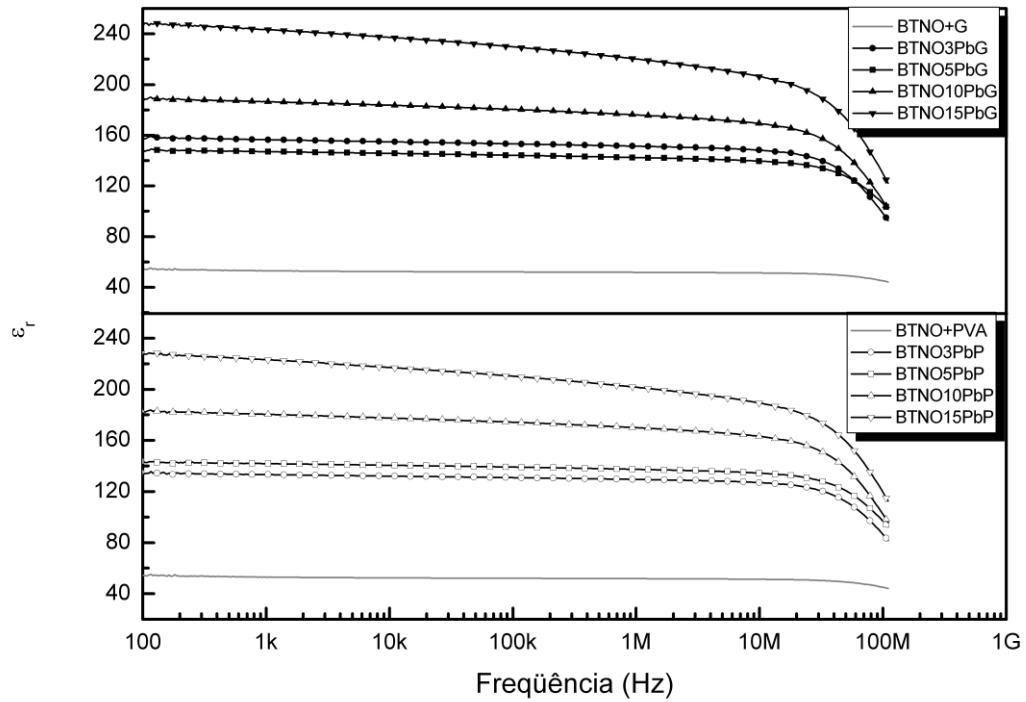


Figura 4.21 - Constantes dielétricas em RF para as dopagens com PbO em várias concentrações, comparando com a utilização de diferentes ligantes (glicerina e PVA)

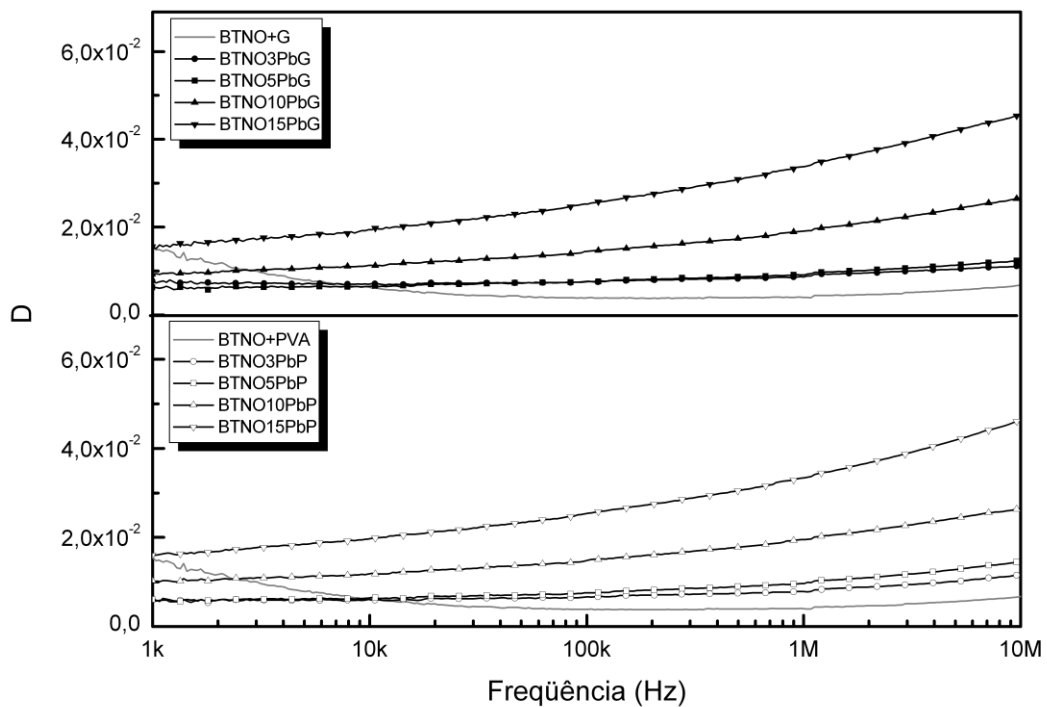


Figura 4.22 - Perdas dielétricas em RF para as dopagens com PbO em várias concentrações, comparando com a utilização de diferentes ligantes (glicerina e PVA)

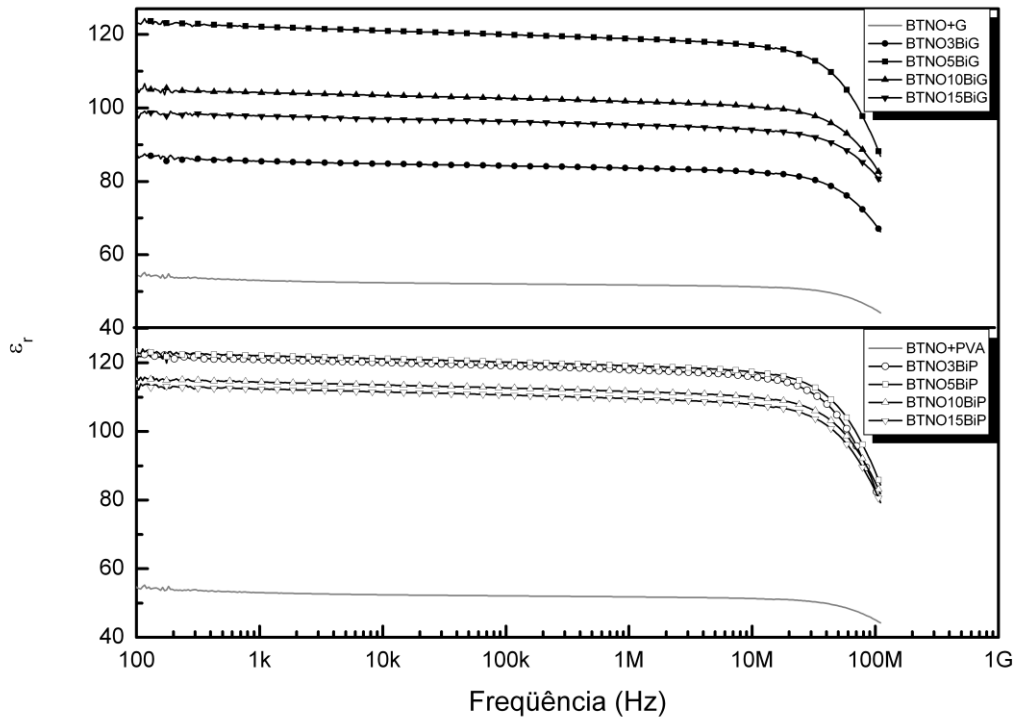


Figura 4.23 - Constantes dielétricas em RF para as dopagens com Bi_2O_3 em várias concentrações, comparando com a utilização de diferentes ligantes (glicerina e PVA)

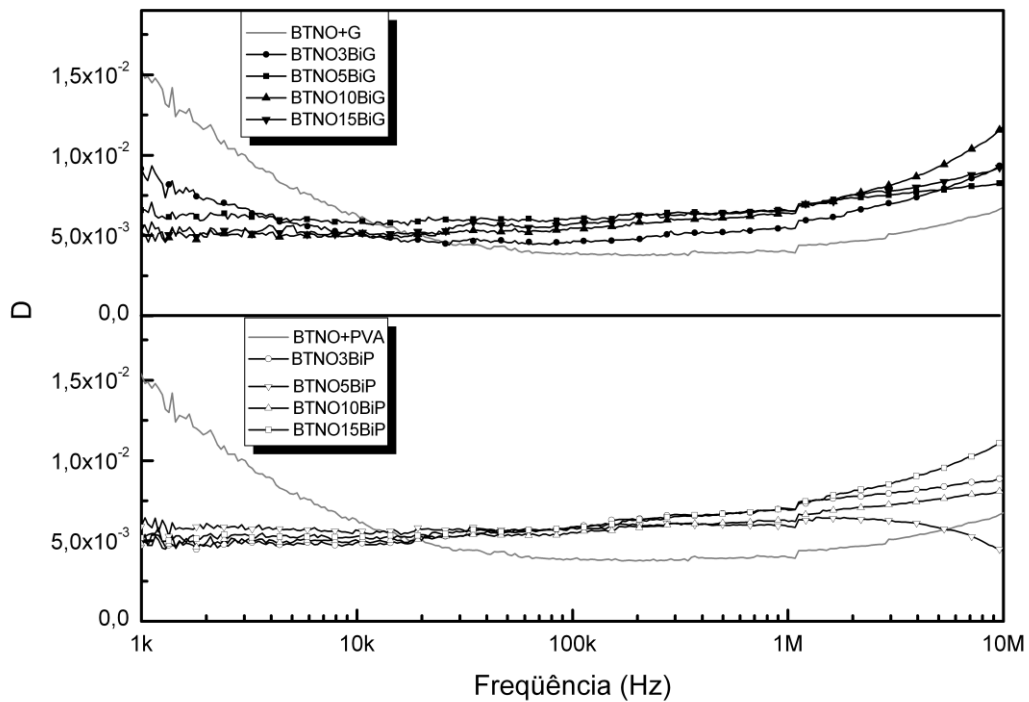


Figura 4.24 - Perdas dielétricas dielétricas em RF para as dopagens com Bi_2O_3 em várias concentrações, comparando com a utilização de diferentes ligantes (glicerina e PVA)

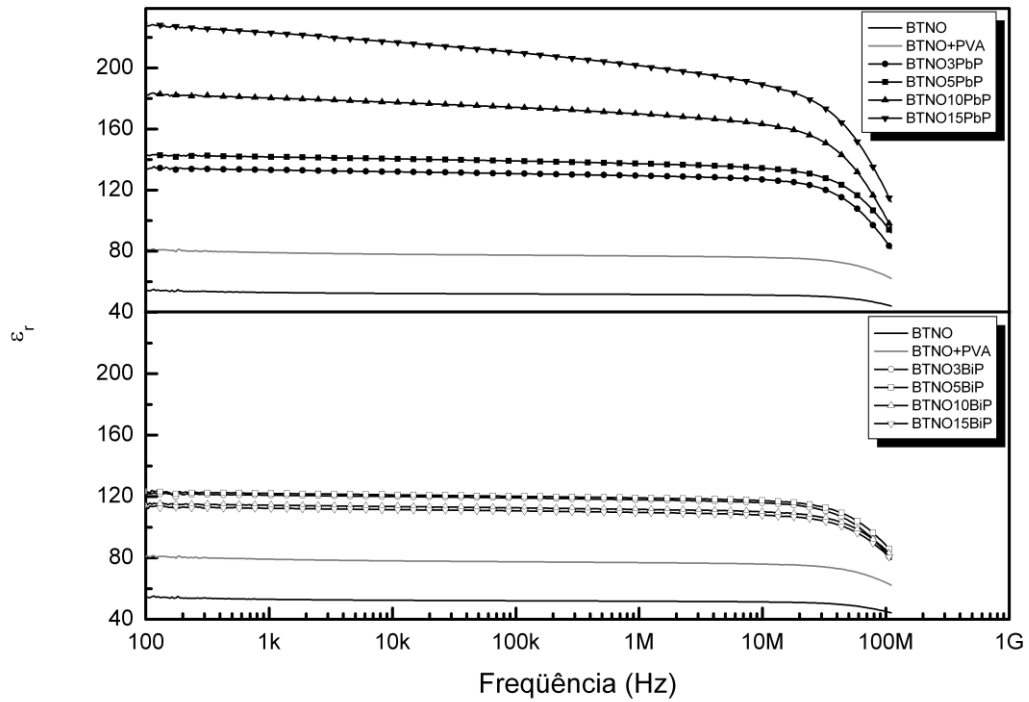


Figura 4.25 - Constantes dielétricas em RF para as séries de amostras com o ligante de PVA, comparando as dopagens de PbO e Bi_2O_3 em várias concentrações

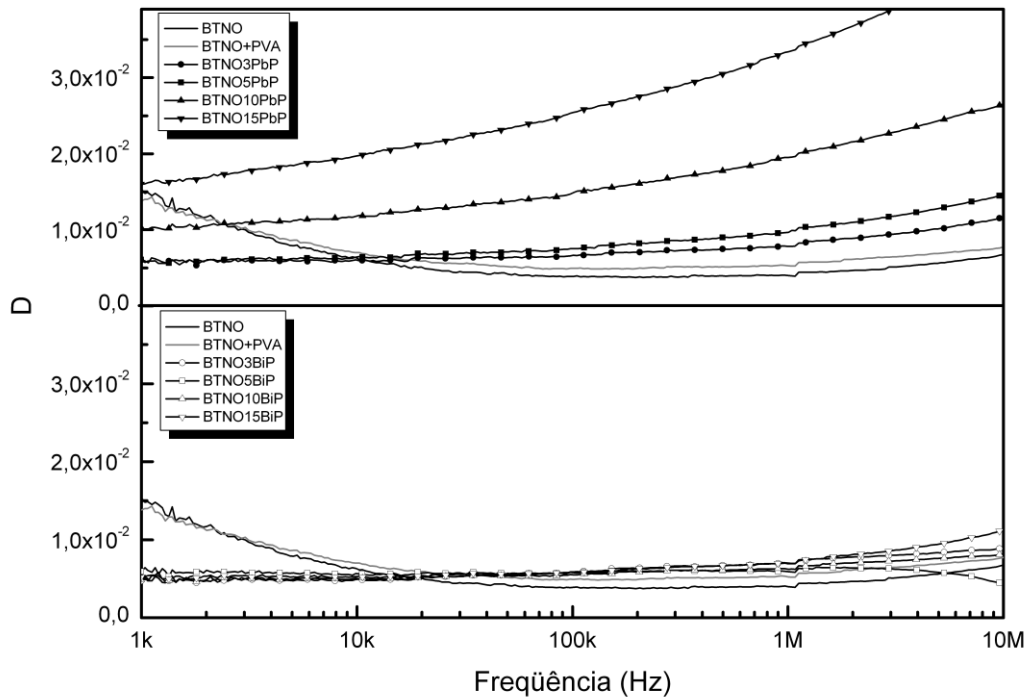


Figura 4.26 - Perdas dielétricas em RF para as séries de amostras com o ligante de PVA, comparando as dopagens de PbO e Bi_2O_3 em várias concentrações

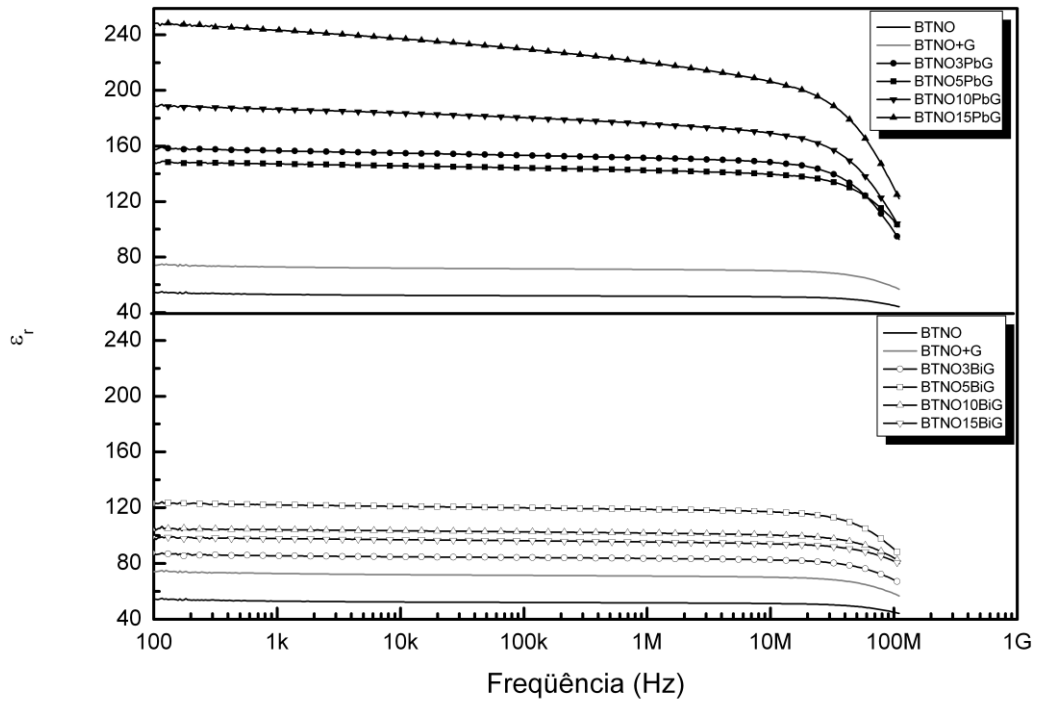


Figura 4.27 - Constantes dielétricas em RF para as séries de amostras com o ligante de glicerina, comparando as dopagens de PbO e Bi_2O_3 em várias concentrações

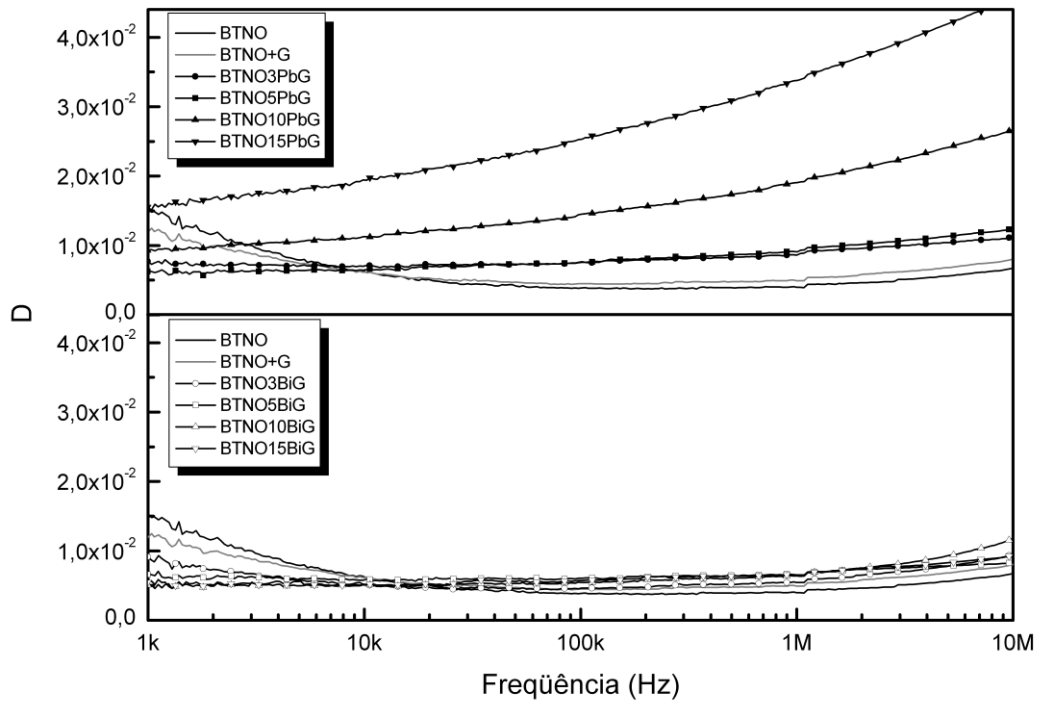


Figura 4.28 - Perdas dielétricas em RF para as séries de amostras com o ligante de glicerina, comparando as dopagens de PbO e Bi_2O_3 em várias concentrações

Os resultados exibidos nas figuras (4.21) e (4.22) mostram as características dielétricas dos compostos de BTNO dopados com chumbo (PbO). Observou-se na série com PVA que as constantes dielétricas exibiram um padrão crescente com o aumento da concentração de óxido de chumbo nas cerâmicas na frequência de 1 MHz. Na série com glicerina, houve um padrão crescente das constantes dielétricas somente a partir de 5% de dopagem em massa de PbO. A constante dielétrica ϵ_r mais alta foi 220.16, para a cerâmica BTNO15PbG.

As perdas dielétricas para a série com PVA exibiram padrão crescente com aumento das concentrações PbO. O mesmo processo ocorreu para série com glicerina, com um padrão crescente para o acréscimo das concentrações de PbO. A perda dielétrica mais baixa apresentou o valor de 7.83×10^{-3} para a cerâmica dopada BTNO3PbP. Os valores de cada parâmetro são mostrados na tabela (4.8) e foram analisados na frequência de 1 MHz.

Tabela 4.8 - Valores das constantes dielétricas e dos fatores de dissipação para as dopagens com PbO, utilizando os ligantes de glicerina e PVA

Identificação da Amostra	ϵ_r	D
<i>Série com Glicerina</i>		
BTNO	51.77	3.99×10^{-3}
BTNO3PbG	151.34	8.61×10^{-3}
BTNO5PbG	142.40	9.09×10^{-3}
BTNO10PbG	176.06	1.9×10^{-2}
BTNO15PbG	220.16	3.376×10^{-2}
<i>Série com PVA</i>		
BTNO3PbP	129.48	7.83×10^{-3}
BTNO5PbP	137.37	9.652×10^{-3}
BTNO10PbP	169.96	1.952×10^{-2}
BTNO15PbP	201.58	3.34×10^{-2}
Dopagens com PbO	Freqüência de 1 MHz	Medidas Elétricas

Os resultados para as dopagens com Bi_2O_3 são apresentados nas figuras (4.23) e (4.24). Observou-se que nas séries com PVA e com glicerina as constantes dielétricas não exibiram nenhum padrão com o aumento das concentrações de Bi_2O_3 nas amostras. As duas séries apresentaram picos de constante dielétrica na concentração de 5% em massa nas amostras BTNO5BiG e BTNO5BiP. A maior constante dielétrica foi de 119.15 na cerâmica BTNO5BiP.

As perdas dielétricas nas séries com PVA e com glicerina não apresentaram padrão com o acréscimo das concentrações de Bi_2O_3 . A perda dielétrica mais baixa entre as amostras apresentou o valor de 5.43×10^{-3} na cerâmica BTNO3BiG. A tabela de valores das constantes e das perdas dielétricas está descrita na tabela (4.9) e foram analisadas na frequência de 1 MHz.

Tabela 4.9 - Valores das constantes dielétricas e dos fatores de dissipação para as dopagens com Bi_2O_3 , utilizando os ligantes de glicerina e PVA

Identificação da Amostra	ϵ_r	D
<i>Série com Glicerina</i>		
BTNO	51.77	3.99×10^{-3}
BTNO3BiG	83.6	5.43×10^{-3}
BTNO5BiG	118.826	6.54×10^{-3}
BTNO10BiG	101.74	6.4×10^{-3}
BTNO15BiG	95.4	6.53×10^{-3}
<i>Série com PVA</i>		
BTNO3BiP	117.932	6.92×10^{-3}
BTNO5BiP	119.15	5.91×10^{-3}
BTNO10BiP	111.64	6.22×10^{-3}
BTNO15BiP	109.56	6.99×10^{-3}
Dopagens com Bi_2O_3	Frequência 1 MHz	Medidas Elétricas

As figuras (4.25) e (4.26) mostram a influência da série com o ligante de PVA para todas as dopagens com Bi_2O_3 e PbO . Analisando os gráficos na frequência de 1 MHz, concluiu-se que as constantes dielétricas para as dopagens com Bi_2O_3 não exibiram nenhum padrão com aumento das concentrações, enquanto que nas dopagens de PbO houve um padrão crescente das constantes dielétricas com o aumento das concentrações. A maior constante foi da amostra BTNO15PbP, com o valor 201.58 na frequência de 1 MHz.

As perdas dielétricas para a série com o ligante de PVA não exibiram padrão com o aumento das concentrações de Bi_2O_3 , enquanto que nas concentrações de PbO houve um padrão de crescimento das perdas dielétricas com o aumento das concentrações de PbO . A perda dielétrica mais baixa foi do composto BTNO5BiP, com o valor de 5.91×10^{-3} .

As figuras (4.27) e (4.28) relacionam todas as dopagens para a série com o ligante de glicerina. Não se observou nenhum padrão nas constantes dielétricas das amostras com o aumento das concentrações dos fundentes. A maior constante dielétrica foi do BTNO15PbG, de valor 119.15 em 1 MHz.

As perdas dielétricas nas dopagens com Bi_2O_3 não exibiram nenhum padrão, enquanto que nas dopagens de PbO houve crescimento das perdas dielétricas com o aumento das concentrações. A menor perda pertenceu a cerâmica BTNO3BiG, com valor de 5.43×10^{-3} .

As amostras de BTNO com ligantes de PVA e de glicerina mostraram características interessantes. O BNT0 com PVA exibiu constante de 76.89 e perda dielétrica de 5.26×10^{-3} na frequência de 1MHz. O BTNO com glicerina teve constante dielétrica de 70.98 e perda de 4.92×10^{-3} na frequência de 1 MHz. Somente a adição de ligantes nas cerâmicas de BTNO provocou aumento das constantes dielétricas e das perdas dielétricas.

4.7 Microondas

4.7.1 Experimento Hakki-Coleman

A técnica Hakki-Coleman mede as características dos modos de propagação eletromagnéticos dos ressoadores dielétricos. Em particular, a literatura estuda principalmente o modo de propagação TE_{016} . Os principais parâmetros que devem ser obtidos são: constante dielétrica na frequência de ressonância, a perda dielétrica do material e o fator de qualidade do ressoador. As amostras analisadas para esta técnica exibiram as melhores performances nas medidas elétricas em RF e estão descritas na tabela (2.7).

Os parâmetros calculados pelo método Hakki-Coleman estão identificados na tabela (4.10), incluindo constante dielétrica, largura de banda, perda dielétrica e fator de qualidade. Foi utilizado o programa computacional HakColv.2.0, para estimar as constantes dielétricas e os fatores de qualidade.

Não foi possível obter o Q_r com o programa HakColv.2.0. Como o fator Q devido às perdas por radiação aumenta com o número azimutal ℓ e com a frequência, foram consideradas mínimas as perdas por radiação para o modo de propagação TE_{016} [21,22].

Tabela 4.10 - Resultados das medidas em microondas dos ressoadores dielétricos analisados pelo experimento Hakki-Coleman

Amostras	f_0(GHz)	ϵ_r	$Q_d \times f_0$(GHz)	$\tan \delta_e$
BTNO	3.246	58.301	86.492	3.761×10^{-2}
BTNO3BiP	3.305	61.226	122.780	2.697×10^{-2}
BTNO3PbG	2.996	82.408	77.18	3.887×10^{-2}
BTNO5BiP	2.624	108.385	123.034	2.135×10^{-2}
BTNO5PbG	2.85	90.653	102.531	2.783×10^{-2}
BNT010BiP	2.602	108.305	68.921	3.78×10^{-2}
Hakki-Coleman		Medidas em Microondas		

Os resultados da tabela (4.10) foram obtidos com auxílio das equações (3.20) a (3.26). As cerâmicas de BTNO dopadas apresentaram características muito interessantes em microondas, como altas constantes dielétricas, perdas dielétricas relativamente baixas e bons fatores de qualidade.

A menor constante dielétrica mostrada na tabela pertenceu ao BTNO puro, com o valor de 58.301. O menor fator de qualidade ($Q_d \times f_0$) apresentado foi da amostra BTNO10BiP, com o valor de 68.921 GHz. A perda dielétrica mais alta estimada foi da cerâmica BTNO3PbG, com o valor de 3.887×10^{-2} .

A análise da tabela revelou que a amostra com as melhores características foi a cerâmica BTNO5BiP, pois apresentou a maior constante dielétrica entre todas as peças analisadas, com valor de 108.385. Esta amostra ainda exibiu a menor perda dielétrica, em torno de 2.7×10^{-2} . O fator de qualidade também foi o maior, com o valor de 123.034 GHz ($Q_d \times f_0$).

4.7.2 Cavidade Ressonante Metálica

As amostras analisadas nesta técnica são as mesmas analisadas na técnica Hakki-Coleman e estão descritas na tabela (2.7). Os parâmetros calculados são idênticos ao experimento Hakki-Coleman e os resultados obtidos estão apresentados na tabela (4.11).

Tabela 4.11 - Características principais dos ressoadores dielétricos analisados na cavidade ressonante metálica

Amostras	$f_0(\text{GHz})$	ϵ_r	$Q_d \times f_0(\text{GHz})$	$\tan \delta_e$
BTNO	3.209	59.66	260.634	1.234×10^{-2}
BTNO3BiP	3.211	64.87	234.849	1.370×10^{-2}
BTNO3PbG	2.768	96.578	104.638	2.648×10^{-2}
BTNO5BiP	2.603	110.2	180.127	1.559×10^{-2}
BTNO5PbG	2.811	93.188	102.531	1.997×10^{-2}
BNT010BiP	2.658	103.77	252.858	1.052×10^{-2}

Cavidade Ressonante Metálica	Medidas em Microondas
-------------------------------------	----------------------------------

Os resultados da tabela (4.11) foram obtidos com o auxílio das equações (3.25) a (3.27) e mostraram variações significativas nas características do modo TE_{016} do dielétrico. Em comparação a técnica Hakki-Coleman, observou-se um pequeno deslocamento nas frequências de ressonância e as constantes dielétricas aumentaram, com exceção da amostra BTNO10BiP. As perdas dielétricas diminuiram. Em consequência disto, os fatores de qualidade exibiram melhoras significativas, podendo ser atribuído a blindagem metálica, pois não permitiu passagem de radiação pelas paredes da cavidade [23,24,25].

A menor constante dielétrica pertenceu ao BTNO puro, com o valor calculado de 59.66. A perda dielétrica mais alta estimada foi da cerâmica BTNO3PbG, com o

valor de 2.648×10^{-2} . O fator de qualidade multiplicado pela frequência de ressonância ($Q_d \times f_0$) apresentou o menor valor para a amostra BTNO5PbG, com o valor de 102.531 GHz. Já a maior perda dielétrica estimada foi da amostra BTNO3PbG, com o valor de 2.648×10^{-2} .

A amostra com a melhor característica nesta técnica foi do BTNO10BiP, apresentando constante de 103.7, sendo a segunda mais alta das amostras analisadas. A perda dielétrica mostrou uma queda em relação à medição do Hakki-Coleman, com o valor de 1.05×10^{-2} . O fator de qualidade multiplicado pela frequência de ressonância ($Q_d \times f_0$) foi o maior entre as cerâmicas dopadas, com o valor de 252 GHz.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Esta dissertação teve por objetivo fabricar materiais dielétricos que operassem na faixa de microondas (300MHz-300GHz), possuindo a capacidade tanto de armazenamento quanto de radiação de energia eletromagnética. Os ressoadores dielétricos analisados neste trabalho exibiram características muito interessantes para aplicações em antenas dielétricas. Na montagem deste perfil, organizaram-se as principais características dos materiais estudados. Portanto, concluiu-se que:

- A técnica de difração de raios X (XRD) revelou que a fase pura de BTNO foi formada com sucesso, a qual teve auxílio do método de refinamento de estruturas cristalinas Rietveld, marcando o papel crucial na identificação da estrutura cristalina, do grupo espacial, dos parâmetros de rede, dos principais planos cristalográficos e da densidade da célula unitária. O valor do parâmetro de ajuste S foi 1.53 para a diferença entre as intensidades observada e calculada (tabelas (4.1) e (4.2)), confirmando o ajuste ideal com o modelo teórico;
- Com o valor da densidade teórica, partiu-se para a medição das densidades das peças cerâmicas pelo método de Arquimedes. As amostras englobaram todas as séries com ligantes e todas as concentrações de fundentes. As densidades calculadas apresentaram níveis de densificação satisfatórios, na faixa média de 70 a 80% (tabelas (4.3) e (4.4)). Destaque para a série de amostras dopada com PbO utilizando o ligante de PVA, que exibiram densidades relativas acima de 80%;
- A análise na microscopia eletrônica (MEV) revelou que os grãos das cerâmicas encontraram-se bem agregados, apresentando certo grau de porosidade. A porosidade foi diminuindo com o aumento das concentrações de PbO e Bi₂O₃. A morfologia dos grãos apresentou alguns formatos: os esféricos e os lamelares. Os grãos esféricos surgiram nas

dopagens com Bi_2O_3 e os grãos lamelares surgiram nas dopagens com PbO (figuras (4.2) a (4.9)). O destaque foi para as dopagens com chumbo, pois os grãos do tipo lamelas foram característicos dos compostos da família Aurivillius, apresentando uma orientação preferencial no crescimento dos grãos;

- A técnica por energia dispersiva (EDX) identificou a composição das cerâmicas através de suas radiações características apresentadas nas figuras (4.10) a (4.18). As energias características de cada átomo ficaram bem definidas, não havendo alteração dos valores das energias com o aumento nas concentrações de PbO e Bi_2O_3 . A identificação do oxigênio (O) foi estimada em torno de 0.5 keV. O bismuto (Bi) apresentou picos em 2.4, 10.8 e 13 keV. O titânio (Ti) exibiu pico principal em torno de 4.5 keV. O nióbio (Nb) mostrou picos em torno de 1.9 e 2.2 keV. Observaram-se transições eletrônicas do tipo $L\alpha$ para o bismuto e o chumbo, enquanto que transições do tipo $K\alpha$ ocorreram para o titânio e o nióbio;
- Na espectroscopia IR distante, a cerâmica pura de BTNO apresentou bandas largas nos seguintes números de onda: 612.365 cm^{-1} , 375.134 cm^{-1} e 226.623 cm^{-1} (figuras (4.19) e (4.20)). A espectroscopia vibracional por infravermelho revelou algumas mudanças no espectro com o aumento de concentrações de PbO e Bi_2O_3 , apresentando o alargamento das algumas bandas. Verificou-se que o aumento das concentrações de PbO provocaram o alargamento das bandas 375 cm^{-1} e 226 cm^{-1} , enquanto que a banda em torno de 612.365 cm^{-1} permaneceu inalterada. Para as dopagens com Bi_2O_3 , houve alargamento nas bandas 612 cm^{-1} e 375 cm^{-1} , enquanto que a banda em torno de 226 cm^{-1} permaneceu inalterada. O alargamento das bandas caracterizou apenas uma desorganização na vibração molecular da estrutura do BTNO. Não houve deslocamento das bandas nas dopagens com PbO e Bi_2O_3 , indicando que os fundentes não ingressaram na rede cristalina. Os fundentes atuaram melhorando as características elétricas das cerâmicas;

- As medidas elétricas mostraram o padrão das constantes dielétricas das cerâmicas na faixa de frequência 100Hz até 10MHz (tabelas (4.8) e (4.9)). O aumento nas dopagens com PbO na série com ligante de PVA mostraram padrão regular de crescimento das constantes dielétricas e das perdas dielétricas. A série com glicerina exibiu padrão regular de crescimento das constantes dielétricas somente a partir de 5% de dopagem com PbO. As perdas dielétricas mostraram seqüência de crescimento com o acréscimo das concentrações de óxido de chumbo. A amostra BTNO15PbG exibiu maior constante dielétrica e a amostra BTNO3PbP. As dopagens com Bi₂O₃ não mostraram nenhum padrão de crescimento nas constantes e perdas dielétricas nas séries de ligantes a medida que as concentrações dos fundentes cresciam. A amostra BTNO3BiP apresentou maior constante dielétrica e a amostra BTNO3BiG apresentou a menor perda dielétrica da série. Analisando somente a série de amostras utilizando o ligante de PVA, houve um padrão de crescimento nos parâmetros ϵ_r e D para o incremento nas concentrações de PbO. A amostra BTNO15PbP apresentou maior constante dielétrica, enquanto que a amostra BTNO5BiP com maior constante. Já para a série de amostras com glicerina, houve padrão de crescimento das perdas dielétricas com o incremento das concentrações de PbO. A amostra BTNO15PbG apresentou a maior constante dielétrica, enquanto que a amostra BTNO3BiG apresentou a menor perda dielétrica;
- O método Hakki-Coleman apresentou características muito interessantes para aplicações em microondas. Todas as peças analisadas exibiram altas constantes dielétricas na faixa de 60 a 110, as perdas dielétricas mostraram variações de 2×10^{-2} a 3×10^{-2} , as frequências de operação estiveram na faixa de 2.5 a 3.3 GHz e os fatores de qualidade indicaram variações de 60 a 120 GHz (tabela (4.10)). O ressonador dielétrico com o melhor desempenho foi o BTNO5BiP;
- A cavidade ressonante metálica demonstrou melhor performance com relação aos parâmetros dos ressoadores dielétricos, indicando constantes dielétricas e frequências de operação praticamente na mesma faixa obtida

pelo método ressonante HK, porém as perdas dielétricas obtidas foram mais baixas, indicando valores variando de 1×10^{-2} a 2.6×10^{-2} , conseqüentemente os fatores de qualidade ($Q_d \times f_0$) melhoraram, variando de 102 a 260 GHz (tabela (4.11)). O ressoador dielétrico com o melhor desempenho foi o BTNO10BiP.

Resumindo, os compostos dielétricos de BTNO são candidatos muito promissores para aplicações em antenas dielétricas, devido às suas excelentes propriedades em microondas abordadas neste trabalho. As altas constantes dielétricas destes ressoadores vão permitir o processo de miniaturização, uma das características essenciais para a tecnologia moderna. As frequências em microondas e os fatores de qualidade das amostras analisadas neste trabalho poderão ser explorados nas aplicações em dispositivos operando em banda larga como, por exemplo, aplicações na telefonia móvel ou em satélites.

As perspectivas para os compostos estudados é que eles possam ter papel importante nas aplicações em antenas dielétricas com operação em banda larga. Este perfil se aplica principalmente nas comunicações por satélite e na telefonia móvel. Alguns projetos estão em fase de conclusão e os resultados remanescentes farão parte de futuras publicações científicas. Estes projetos abrangem:

- Espectroscopia Raman;
- Espectroscopia de Impedância;
- Medição do Coeficiente de Temperatura;
- Estudo e Simulação das Antenas de Monopolo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] POZAR, D.M., *Microwave Engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1998.

- [2] KAJFEZ, D.; GUILLON, P., *Dielectric Resonators*, eds., Artech House, Inc., Washington, 1986.

- [3] SEBASTIAN, M.T., *Dielectric Materials for Wireless Communication*, Elsevier, Ltd., London, 2008.

- [4] ZHOU,Z.; CHENG,B.; LI,Y.; DONG,X., Preparation of Textured Bi₃TiNbO₉ Ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 104, Issues 2-3, 15 August 2007, Pages 225-229.

- [5] GUPTA, U.N.; SAMUEL, V.; MUTHURAJAN, H.; KUMAR, H.H.; PATIL, S.D.; RAVI, V., A Co-precipitation Method for Preparation of Bi₃TiNbO₉ Powders, *Ceramics International*, Volume 34, Issue 3, April 2008, Pages 675-677.

- [6] PARDO, L.; MOURE, A.; CASTRO, A.; MILLÁN, P.; CHATEIGNER, D., Microcharacterization of Grain-oriented Ceramics Based on Bi₃TiNbO₉ Obtained from Mechanochemically Activated Precursors, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 21, Issues 10-11, 2001, Pages 1403-1407.

- [7] MOURE, A.; PARDO, L.; ALEMANY, C.; MILLÁN, P.; CASTRO, A., Piezoelectric Ceramics Based on Bi₃TiNbO₉ from Mechanochemically Activated Precursors, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 21, Issues 10-11, 2001, Pages 1399-1402.
- [8] LEUNG, K-W.; LUK, K-W., *Dielectric Resonator Antennas*, Research Studies Press, Ltd., Baldock, Hertfordshire, England, 2003.
- [9] PETOSA, A., *Dielectric Resonator Antenna Handbook*, Artech House, Inc., Boston, London, 2007.
- [10] MOULSON, A.J.; HERBERT, J.M., *Electroceramics – Materials*Properties*Applications*, 1nd, Chapman & Hall, London, 1990.
- [11] BARSOUM, M.W., *Fundamentals of Ceramics*, The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997.
- [12] CULLITY, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., United States of America, 1978.
- [13] EMILIO, S., *Dos Raios X aos Quarks*, Editora Universidade de Brasília, Brasília, 1987.
- [14] BLEISCHER, L.; SASAKI, J.M.; *Introdução à Difração de Raios-X em Cristais*, Universidade Federal do Ceará, 2000.

- [15] JENKINS, R.; SNYDER, R.L., *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [16] HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D., *Symmetry and Spectroscopy – An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Publications, Inc., New York, 1978.
- [17] GAUGLITZ, G.; VO-DIHN, *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [18] REITZ, J.R.; MILFORD, F.J.; CHRISTY, R.W., *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, 7ª edição, Editora Campus Ltda., 1982.
- [19] CHEN, L.F.; ONG, C.K.; NEO, C.P.; VARADAN, V.V.; VARADAN, V.K., *Microwave Electronics – Measurement and Materials Characterization*, John Wiley & Sons, Ltd., 2004, England.
- [20] MALISKA, A.N., *Microscopia Eletrônica de Varredura*, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [21] HAKKI, B.W.; COLEMAN, P.D., A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range , *IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, February, 1960, U.S.

- [22] COURTNEY, W.E., Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. MTT-18, no. 8, August, 1970, Lexington.
- [23] KRUPKA, J., Frequency Domain Complex Permittivity Measurements at Microwave Frequencies, *Measurement Science and Technology*, 17, april, 2006, Poland.
- [24] KRUPKA, J.,CROS, D, AUBOURG, M., GUILLON,P., Study of Whispering Gallery Modes in Anisotropic Single-Crystal Dielectric Resonators, *IEEE Transactions of Microwave Theories and Techniques*, Volume 42, issue 1, January, 1994, p. 56-61.
- [25] KRUPKA, J.,CROS, D, AUBOURG, M., GUILLON,P., Study of Whispering Gallery Modes in Anisotropic Single-Crystal Dielectric Resonators, *IEEE Transactions of Microwave Theories and Techniques*, Volume 42, issue 1, January, 1994, p. 56-61.

APÊNDICE

Artigos Decorrentes da Dissertação

DIELECTRIC RESONATOR ANTENNA: OPERATION OF THE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) SUBSTRATE WITH AN EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION

A.F.L. Almeida, R.R. Silva, P.B.A. Fechine, H.H.B. Rocha, F.S.A. Cavalcante, M.A. Valente and A.S.B. Sombra

Proc. do VI Encontro SBPMAT, 28 Outubro-01 Nov. Natal-RN –Brazil (2007)

STRUCTURAL PROPERTIES STUDY OF THE MAGNETO-DIELECTRIC COMPOSITE $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ (CRFO)- $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.75}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ (FCTO)

H.H.B. Rocha, F.N.A. Freire, R.R. Silva, J.A.C. de Paiva, J.M. Sasaki, M.R.P. Santos, J.C. Góes and A.S.B. Sombra.

Submetido ao Composites A (Agosto 2008)

ELECTRICAL PROPERTIES OF A HIGH DIELECTRIC CERAMIC MATRIX COMPOSITE: $\text{Ca}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (CNFTO)

A.D.S.B. Costa, R.C.S. Costa, R.R. Silva, M.A.S. Silva, M.R.P. Santos, E.O. Sancho, R.S.T.M. Sohn, J.S. Almeida and A. S. B. Sombra,

Submetido ao J. Electronic Materials (Novembro 2008)

BULK AND PATCH FERRITE RESONATOR ANTENNAS BASED IN THE CERAMIC MATRIX COMPOSITE: GdIGXYIG1-X

P.B.A. Fechine, A.F.L. Almeida, R.S. de Oliveira, R.R. Silva and A.S.B. Sombra, *Aceito no Microwave and Optical Technology Letters (June 2009)*

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)