



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DA
HEXAFERRITA $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) ADICIONADAS COM PbO E
 Bi_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE RF E MICROONDAS**

GUILHERME FRANCISCO DE MORAIS PIRES JÚNIOR

FORTALEZA – CEARÁ

FEVEREIRO / 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

GUILHERME FRANCISCO DE MORAIS PIRES JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DA
HEXAFERRITA $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) ADICIONADAS COM PbO E
 Bi_2O_3 PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE RF E MICROONDAS**

*Proposta de Dissertação de Mestrado
apresentada à Coordenação do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
de Teleinformática da Universidade
Federal do Ceará como parte dos
requisitos para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia. de
Teleinformática.*

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio
Bezerra Sombra

FORTALEZA – CEARÁ

FEVEREIRO / 2010

(Folha reservada para a ficha catalográfica a ser elaborada pela biblioteca)

GUILHERME FRANCISCO DE MORAIS PIRES JÚNIOR

**Estudo das Propriedades Dielétricas e Magnéticas da Hexaferrita $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y)
Adicionadas com PbO e Bi_2O_3 para Aplicação em Dispositivos de RF e microondas.**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Teleinformática e aprovada em sua forma final pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará.

Guilherme Francisco de Moraes Pires Júnior

Banca examinadora:

Prof. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, Dr.
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Victor Alexandrovic Dmitriev, Dr.
Universidade Federal do Pará - UFPA

Prof. Paulo César Cortez, Dr.
Universidade Federal do Ceará - UFC

FORTALEZA-CEARÁ

FEVEREIRO / 2010

Dedico este trabalho a Deus,
a minha mãe Joana pelo exemplo de vida, força e fé,
as minhas irmãs Andressa e Wanessa que são a fonte da minha inspiração,
e a minha namorada Misaele pelo amor e pelas palavras nos momentos difíceis.
Esta conquista é de vocês.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra por sua dedicação, paciência, pontualidade, respeito e amizade que o torna um profissional inconfundível, e excepcional orientador, oferecendo todas as condições necessárias em um ambiente agradável de trabalho dirigido de maneira sábia, e objetiva no Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM).
- Ao Dr. Júlio César Góes pela ajuda na obtenção e análise das micrografias deste trabalho, e por sua amizade.
- Ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC sob a coordenação do Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
- Ao Dr. Mauro Miguel Costa do Departamento de Física da Universidade Federal do Mato Grosso por sua amizade, contribuição, e esclarecimentos nos resultados obtidos através da Espectroscopia de Impedância.
- Ao Dr, J. C. Denardim do Departamento de Física da Universidade de Santiago no Chile pela realização das medidas de histerese magnética.
- Aos colegas do LOCEM Herbert; Henrique; Alisson; Cauby; Miranda; Emmanuelle; José; Jefferson; Marcelo; Helainne e Francisca pela amizade, contribuições e discussões no decorrer deste trabalho.
- Aos demais funcionários e colegas do Departamento de Física e do Departamento de Engenharia de Teleinformática da UFC.
- Ao meu grande amigo e irmão Cláudio por sua amizade sincera e verdadeira.
- À amiga Iolita pela amizade e convivência ao longo dos anos.
- A minha família, amigos e demais pessoas que de forma indireta ou direta contribuíram para concretização desse trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida nos dois anos de Mestrado vinculada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática pela UFC.

*Somos o que fazemos, mas somos, principalmente, o que
fazemos para mudar o que somos.*

(Eduardo Hughes Galeano)

RESUMO

O crescente desenvolvimento da indústria de telecomunicações exige o incessante estudo e a posterior fabricação de dispositivos eletrônicos passivos de miniaturização, com alto desempenho eletromagnético e confiabilidade, além de baixo custo. Todas essas exigências são para garantir sistemas de comunicação que operem adequadamente em frequências bem definidas, as quais esses dispositivos eletrônicos se propõem a operar.

Nos últimos 60 anos as cerâmicas magnéticas (hexaferritas) se consolidaram e tornaram-se muito atrativas para uso nesses dispositivos eletrônicos que exigem grande eficiência. As cerâmicas atualmente oferecem significantes vantagens por apresentarem baixo custo de produção para dispositivos eletrônicos que operam em rádio frequência (RF) e microondas, além de serem materiais de baixo peso, estáveis com a temperatura e extremamente passíveis de miniaturização (compactação). As cerâmicas magnéticas possuem também menores perdas dielétricas, e são preferidas em muitas das aplicações tecnológicas atuais. Este trabalho está dividido em duas etapas. A primeira consiste em obter a cerâmica magnética (hexaferrita) $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) através da síntese de estado sólido com moagem mecânica de alta energia e a segunda consiste em estudar as propriedades dielétricas de uma série do material $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ adicionada com óxido de chumbo (PbO) e óxido de bismuto (Bi_2O_3) e discutir a influência da concentração desses óxidos e dos aglutinantes PVA (Álcool Polivinil) e TEOS (Tetraetil ortosilicato). A Difração de Raios-X (DRX) foi essencial no trabalho para caracterização estrutural da cerâmica desejada. A morfologia das amostras foi estudada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). E adicionalmente experimentos foram realizados para avaliar o desempenho dielétrico e magnético das espécies em estudo na faixa de rádio frequência e microondas para posterior análise de uma aplicação tecnológica cabível. Os experimentos realizados indicaram que a adição de PbO e Bi_2O_3 conduziu a maiores valores de permissividade dielétrica e a menores perdas dielétricas para Co_2Y em RF e microondas, ou seja, mais compacta (miniaturizável) e eficiente em dispositivos projetados para operar nessa frequências respectivamente.

Palavras chaves: Hexaferritas; cerâmicas magnéticas; síntese de estado sólido.

ABSTRACT

The increasing development of the industry of telecommunications demands the incessant study and the later manufacture of passive electronic devices of miniaturization, with high electromagnetic performance and trustworthiness, beyond low cost. All these requirements are for guaranteeing communication systems that operate adequately in well definite frequencies, which these electronic devices if consider to operate.

In last the 60 years the magnetic ceramics (hexaferrites) if had consolidated and become very attractive for use in these electronic devices that demand great efficiency. The ceramics currently offer significant advantages for presenting low cost of production for electronic devices that operate in radio frequency (RF) and microwaves, beyond being material of low weight, steady with the temperature and extremely liabilities of miniaturization (compacting). The magnetic ceramics also possess lesser dielectric losses, and are preferred in many of the current technological applications. This work is divided in two stages. The first one consists of getting the magnetic ceramics (hexaferrite) $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) through of the solid-state synthesis with milling mechanics of high energy and the second is to study the dielectric properties of a series of the material $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ added with lead oxide (PbO) and bismuth oxide (Bi_2O_3) and to discuss the influence of the concentration of these oxides and of the binders PVA (polyvinyl alcohol) and TEOS (Tetraetilortosilicate). The X-ray Diffraction (XRD) was essential in the work for structural characterization of the desired ceramic. The morphology of the samples was studied by the Scanning Electron Microscopy (SEM). And experiments had been additionally carried through to evaluate the dielectric and magnetic performance of the species in study in the radio and microwaves range frequency for later analysis of an appropriate technological application. The experiments showed that the addition of PbO and Bi_2O_3 lead to higher values of dielectric permittivity and lower dielectric losses for Co_2Y in RF and microwave, which is more compact (miniaturize) and efficient devices designed to operate on those frequencies respectively.

Keywords: Hexaferrites; magnetic ceramics; solid-state synthesis

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE SÍMBOLOS	18
LISTA DE SIGLAS	19
1. INTRODUÇÃO	20
1.1 Cerâmicas magnéticas.....	21
1.2 Visão geral: Aplicação e função das hexaferritas	22
1.3 Composição química e estrutura da hexaferrita.....	23
2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	26
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
3.1 O Método de Rietveld.....	27
3.2 Propriedades dielétricas	31
3.3 Propriedades magnéticas.....	35
3.4 Espectroscopia complexa de impedância	40
3.4.1 Modelo de Debye	41
3.4.2 Equação de Cole-Cole	44
3.4.3 Equação de Cole-Davidson.....	46
3.4.4 Equação empírica de Havriliak-Negami	48
3.5 Antena ressoadora dielétrica (DRA).....	50

	11
3.6 Análise do DRA cilíndrico.....	52
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	55
4.1 Síntese cerâmica	56
4.2 Difração de Raios-X	57
4.3 Fabricação das pastilhas cerâmicas de Co_2Y	60
4.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	61
4.5 Histerese magnética	62
4.6 Medidas em rádio frequência.....	62
4.7 Medidas em microondas	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1 Identificação de fase e análise Rietveld.....	65
5.2 Microestrutura.....	69
5.3 Análise magnética.....	72
5.4 Espectroscopia Complexa de Impedância	75
5.4.1 Análise dielétrica à temperatura ambiente	75
5.4.2 Análise dielétrica em função da temperatura	83
5.5 Análise em microondas.....	100
6. CONCLUSÕES.....	104
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	106
8. REFERÊNCIAS	107

9. PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO	112
9.1 Artigos submetidos e em processo de submissão para revistas internacionais.....	112
9.2 Trabalhos apresentados em congressos e encontros	112
ANEXOS	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura cristalina da hexaferrita $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$	24
Figura 1.2 – Secção transversal da hexaferrita ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$) com o eixo c orientado verticalmente.....	25
Figura 3.1 – Resposta de um capacitor de placas paralelas com área unitária e seu circuito equivalente sobre um campo elétrico alternado.....	34
Figura 3.2 – Diagrama vetorial da permeabilidade relativa complexa.....	36
Figura 3.3 – Ciclo de histerese para um material magnético.....	37
Figura 3.4 – Processo de magnetização nas regiões I, II, III e IV da curva para um material magnético.....	38
Figura 3.5 – Ciclos de histerese ilustrando a distinção entre materiais magnéticos ‘duro’ e ‘mole’	39
Figura 3.6 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Debye.....	42
Figura 3.7 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Debye.....	43
Figura 3.8 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Debye.....	44
Figura 3.9 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.....	45
Figura 3.10 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole.....	45
Figura 3.11 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole.....	46
Figura 3.12 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.....	47

Figura 3.13 – Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson.....	47
Figura 3.14 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Davidson.....	48
Figura 3.15 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.....	49
Figura 3.16 – Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami.....	49
Figura 3.17 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami.....	50
Figura 3.18 - Diferentes formas geométricas para as DRAs: cilíndrica, semi-esférica, retangular, esférica e as de baixo perfil: disco circular e triangular.....	51
Figura 3.19 - DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$	53
Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental.....	55
Figura 4.2 - (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica.....	57
Figura 4.3 - Ilustração do dispositivo usado na medida de microondas pelo método Hakki-Coleman.....	63
Figura 4.4 - Perda de retorno em função da frequência para um DRA qualquer.....	64
Figura 5.1 - (a) Difratoograma padrão e (b) o obtido através da moagem mecânica por 1h ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).....	65
Figura 5.2 - Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença (Observado – Calculado).....	66
Figura 5.3 - Padrões de difração de Raios-X à temperatura ambiente das amostras: (a) Y; (b) Y – Pb10P; (c) Y – Bi10P; (d) Y – Pb10T ; (e) Y – Bi10T; (f) Padrão de referência.....	68
Figura 5.4 - Micrografia da amostra Y com um fator de ampliação 10.000X.....	69

Figura 5.5 - Micrografia da amostra Y – Pb10P com um fator de ampliação 10.000X.....	70
Figura 5.6 - Micrografia da amostra Y – Bi10P com um fator de ampliação 10.000X.....	70
Figura 5.7 - Micrografia da amostra Y – Pb10T com um fator de ampliação 10.000X.....	71
Figura 5.8 - Micrografia da amostra Y – Bi10T com um fator de ampliação 10.000X.....	71
Figura 5.9 - Curvas de histerese magnética para as amostras: Y; Y – Pb3P; Y – Pb5P; Y – Pb10.....	73
Figura 5.10 - Curvas de histerese magnética para as amostras: Y – Bi3P; Y – Bi5P; Y – Bi10P.....	74
Figura 5.11 - Curvas de histerese magnética para as amostras: Y – Pb3T; Y – Pb5T; Y – Pb10T.....	74
Figura 5.12 - Curvas de histerese magnética para as amostras: Y – Bi3T; Y – Bi5T; Y – Bi10T.....	75
Figura 5.13 - Variação da permissividade dielétrica com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras.....	76
Figura 5.14 - Variação da tangente de perdas dielétricas com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras.....	77
Figura 5.15 – Variação da condutividade AC com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras.....	80
Figura 5.16 – Variação do módulo elétrico real com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras.....	82
Figura 5.17 - Variação do módulo elétrico imaginário com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras.....	83
Figura 5.18 – Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b)Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P.....	84
Figura 5.19 – Variação da tangente de perdas dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b)Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P.....	85

- Figura 5.20** – Variação da condutividade AC em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P.....87
- Figura 5.21** – Variação da parte real da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P.....88
- Figura 5.22** – Variação da parte imaginária da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P.....89
- Figura 5.23** – Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y.....91
- Figura 5.24** - de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y – Pb3P.....91
- Figura 5.25** - de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y – Pb5P.....92
- Figura 5.26** - de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y – Pb10P.....92
- Figura 5.27** – Variação do módulo elétrico real em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P.....95
- Figura 5.28** – Variação do módulo elétrico imaginário em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P.....96
- Figura 5.29** – Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para a amostra Y.....97
- Figura 5.30** – Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para a amostra Y – Pb3P.....98
- Figura 5.31** – Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para a amostra Y – Pb5P.....98
- Figura 5.32** - Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para a amostra Y – Pb10P.....99
- Figura 5.33** - Variação da constante dielétrica (ϵ'_r) em função da concentração de PbO e Bi₂O₃ para o ligante PVA.....101
- Figura 5.34** - Variação da constante dielétrica (ϵ'_r) em função da concentração de PbO e Bi₂O₃ para o ligante TEOS.....101
- Figura 5.35** – Variação da tangente de perdas dielétricas ($Tan\delta_e$) em função da concentração de PbO e Bi₂O₃ para o ligante PVA.....102
- Figura 5.36** – Variação da tangente de perdas dielétricas ($Tan\delta_e$) em função da concentração de PbO e Bi₂O₃ para o ligante TEOS.....102

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Sequência de parâmetros no refinamento das amostras.....	59
Tabela 4.2 - Sumário descritivo das amostras preparadas.....	61
Tabela 5.1 – Parâmetros refinados para a hexaferrita ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) modelo usando dados de Difração de Elétrons (CuK_α , $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$).....	67
Tabela 5.2 – Valores obtidos para análise magnética.....	72
Tabela 5.3 - Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perdas dielétrica ($\text{Tan}\delta_e$) em Radio frequência para as amostras sinterizadas a 1150°C por 4h à temperatura ambiente (300 K)...	75
Tabela 5.4 – Valores de densidades obtidas para as amostras.....	79
Tabela 5.5 – Valores de ϵ'_r e $\text{Tan}\delta_e$ em função da temperatura em 1 kHz.....	86
Tabela 5.6 - Valores de ϵ'_r e $\text{Tan}\delta_e$ em função da temperatura em 100 kHz.....	86
Tabela 5.7 – valores de Z' e σ_{dc} em função da temperatura em 1 Hz.....	93
Tabela 5.8 - Energias de ativação.....	99
Tabela 5.9 – Valores de D:h, f_r , ϵ'_r e $\text{Tan}\delta_e$ em microondas.....	100

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ϵ_r'	Componente real da permissividade dielétrica relativa
ϵ_r''	Componente imaginária da permissividade dielétrica relativa
$\text{Tan} \delta_e$	Tangente de perdas dielétricas
M'	Componente real do módulo elétrico
M''	Componente imaginária do módulo elétrico
σ_{ac}	Condutividade AC
σ_{dc}	Condutividade DC
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância
λ	Comprimento de onda
ω	Frequência angular
μ_0	Permeabilidade dielétrica do vácuo
μ_r'	Componente real da permeabilidade relativa
μ_r''	Componente imaginária da permeabilidade relativa
$\text{Tan} \delta_m$	Tangente de perdas magnéticas
χ_m	Susceptibilidade magnética
B	Indução magnética
M	Magnetização
f_0	Frequência de ressonância
λ_0	Comprimento de onda no espaço livre
H_c	Força coersiva
M_s	Magnetização de saturação
M_r	Magnetização remanescente
K	Constante de Boltzmann

LISTA DE SIGLAS

RF	Rádio frequência
MW	Microondas
PVA	Álcool polivinil
TEOS	Tetraetil ortosilicato
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRA	Antena ressoadora dielétrica
CC	Cole-Cole
CD	Cole-Davidson
HN	Havriliak-Negami
BW	Largura de banda
ICSD	Inorganic crystal structure database
FWHM	Full width at half maximum
VSWR	Voltage standing wave ratio

1. INTRODUÇÃO

A palavra cerâmica é derivada de *keramos* (Grego) que significa objeto ou mercadoria queimada feita com argila ou barro. Simplesmente interpretado como cerâmica na sua definição mais tradicional. Essa matéria prima foi e até hoje é usada para fabricação de utensílios como vasos, louças, porcelanas, azulejos, tijolos, vidros e refratários. A necessidade de estudar e compreender melhor a natureza e propriedade das cerâmicas na sua definição mais ampla possível para atender os sistemas de telecomunicações nos últimos 60 anos fez com que esses materiais ocupassem hoje um grande papel no setor tecnológico e recebem hoje o nome de cerâmicas avançadas (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os pioneiros no estudo das primeiras ferritas com propriedades promissoras foram Takeshie e Kato no Japão. Posteriormente, Snock e seus colaboradores na Holanda deram continuidade na pesquisa desses materiais e produziram ferritas para escala comercial “soft ferrites”. Em 1952 a Philips já produzia as primeiras ferritas e Schonberg nos E.U.A divulgou o desenvolvimento de ferritas para memórias digitais em computadores (GOLDMAN, 2006).

O estudo das propriedades destes materiais e o desenvolvimento de novos materiais com características específicas têm sido objeto de pesquisas em engenharia e ciência dos materiais, física e engenharia elétrica. Recentemente, com o incremento da demanda por dispositivos de alta velocidade e circuitos de alta frequência, o conhecimento das propriedades destes materiais operando na faixa de RF e microondas tornam-se amplamente necessário.

Inúmeras são as indústrias que dependem desses materiais para desenvolvimento de seus produtos: dispositivos eletrônicos (núcleo de transformadores, antenas, cabeças magnéticas para escrita/leitura, Ímãs permanentes), informática (hardware), comunicação (celular e internet sem fio), aeroespacial (satélite e radar) (CALLISTER, 2001) com a finalidade de atender o exigente mercado consumidor que prioriza o seu bem estar acima de tudo. Nesse contexto a pesquisa é de grande importância para a busca de novos materiais que atendam as elevadas exigências que as aplicações eletromagnéticas modernas requerem das cerâmicas dielétricas e magnéticas fazendo uso de novas técnicas e novos materiais, e conseqüentemente obtendo um conjunto de soluções e ideias futuras que se espera ter para um grande número de aplicações.

1.1 Cerâmicas magnéticas

As cerâmicas magnéticas (hexaferritas) são assim chamadas por apresentarem em sua composição a maior parte de ferro, que é responsável pelas características magnéticas desse material. Essa classe de novos materiais cerâmicos sólidos forma suas diferentes estruturas cristalinas em altas temperaturas (tipicamente 1000 – 1500° C) depois da mistura estequiométrica de óxidos magnéticos. Esses materiais são ferrimagnéticos exibindo uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo e são considerados bons isolantes elétricos, com alta permeabilidade, constante dielétrica entre 10 e 15 ou maior, resistividade intrínseca ($\sim 10^{14}$) maior que a dos metais e baixas perdas dielétricas (BALANIS, 1989). Uma consequência direta dessa elevada resistividade é a minimização do aparecimento de correntes parasitas produzidas por um campo magnético alternado que aparecem em muitos dispositivos que operam em rádio frequência e microondas. Embora todos os materiais ferrimagnéticos apresentem essas características é somente nas hexaferritas que elas são bastante acentuadas. O crescente e rápido estudo das propriedades das hexaferritas fizeram dessas cerâmicas os principais materiais usados na fabricação de dispositivos eletrônicos que operam em diversas faixas de frequência, principalmente em microondas. Hoje as hexaferritas encontram grandes aplicações em diferentes setores do mercado consumidor:

- Bens de consumo (Entretenimento);
- Setor elétrico;
- Indústria automotiva;
- Telecomunicações e aplicações customizadas (aplicações militares, foguetes e etc);

O tipo de mercado determina o custo do material magnético ou componente. O custo é menor na primeira categoria e aumenta sucessivamente para as outras categorias.

Nos circuitos elétricos quanto à funcionalidade, as hexaferritas têm aplicação:

- Transformadores;
- Indutores (Circuitos LC);
- Filtros;
- Dispositivos de microondas;
- Linha de retardo;

Classificação com relação a frequência de operação:

- Correntes contínuas: Ímãs permanentes, motores CC, geradores e etc;
- 50 – 60 Hz (frequência da rede elétrica);
- 400 Hz (frequência da aviação);
- até 20kHz (áudio);
- 25kHz – 100kHz (circuitos de potência de alta frequência);
- 100kHz – 100MHz, Rádio frequência (RF);
- 1GHz ou mais (Microondas e Radar);

Em geral, a frequência usada é também um indicativo do tamanho do dispositivo.

Valendo a relação:

Frequência maior → Menor o tamanho do componente.

Frequência menor → Maior o tamanho do componente.

1.2 Visão geral: Aplicação e função das hexaferritas

Aplicações CC: Ímãs permanentes, alto-falantes, microfones, tubo de imagem em TV (Transformadores Flyback), motores elétricos portáteis. Outra aplicação é na sintonia fina da recepção de canais de TV, a partir do ajuste da indutância de uma bobina enrolada em uma hexaferrita.

Em fontes de tensão: Fontes de tensão reguladas (5-15V), para alimentação de equipamentos eletrônicos, computadores e etc. Em fontes chaveadas, as hexaferritas têm larga aplicação. Os transistores que irão chavear em alta frequência, utilizam os pulsos gerados por transformadores de pulso, compostos de pequenos toróides com núcleo de hexaferritas.

Em áudio: Sinais na faixa de 20 – 20kHz, voz ou música são captados e reproduzidos com o uso de hexaferritas.

Em Telecomunicações: Telefonia, rádio-difusão e televisão. Os circuitos que operam na faixa de 100kHz – 100MHz utilizam indutores, filtros ressonantes LC, transformadores e geradores de tom em centrais e aparelhos telefônicos.

Uma requisição imposta pela legislação de vários países é a proteção contra interferência eletromagnética (EMI), que pode causar interferência nos pulsos de circuitos digitais, sistemas computadorizados e etc. Para eliminar ou reduzir a EMI, são usados filtros na entrada dos equipamentos eletrônicos, compostos de bobinas envoltas em núcleo de hexaferritas.

As antenas ressoadoras dielétricas (DRAs) que são antenas feitas com esses materiais magnéticos que têm dimensões reduzidas, e concentram o sinal eletromagnético recebido ou enviado apresentando pequenas perdas por histerese é hoje uma das aplicações mais estudadas e pesquisadas no meio acadêmico.

Além dessas aplicações, muitas outras então disponíveis quando se fala em dispositivos de gravação magnética: memórias magnéticas, fitas de áudio (K7), discos flexíveis (FD), discos rígidos (HD), tarjas magnéticas para cartão de crédito, discos de memória magneto-óptica, mídia magnética, cabeças de gravação magnética e pós-magnéticos para uso em toner de fotocopiadoras.

As demais aplicações para os materiais magnéticos incluem: sensores, ferrofluidos e material absorvedor para radar. O radar, Radio Detection and Ranging (Detecção e Telemetria pelo Rádio), é um dispositivo que permite detectar objetos a longas distâncias. Composto por uma antena transmissora/receptora de sinais eletromagnéticos (SKOLNIK, 1990). As hexaferritas são usadas em finas camadas do revestimento externo de alguns aviões de combate, de modo a absorver o sinal de radar, fazendo tais aviões virtualmente “invisíveis”.

1.3 Composição química e estrutura da hexaferrita

As hexaferritas são classificadas em 5 (cinco) principais tipos dependendo da fórmula química e estrutura cristalina. Tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), Tipo W ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{27}$), Tipo Y ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), Tipo Z ($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) e Tipo X ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) onde Me representa o elemento divalente de primeira transição. (Me = Zn, Co, Cu, Ni) (HAIJUN; LIANGYING, 2002).

Entre elas, a hexaferrita do tipo Y, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) cuja estrutura cristalina foi determinada por Braun (Fig. 1.1), é formada de unidades básicas de hexaferritas hexagonais do tipo M (BaFe_4O_7 : Blocos S) e espinel cúbica (CoFe_2O_4 : blocos T), as quais são responsáveis pela estrutura cristalina hexagonal da hexaferrita Co_2Y , com direção de

magnetização paralela ao eixo *c*. Conhecida do inglês, como (ferroxplanar hexaferrites), devido à fácil magnetização dos planos que são perpendiculares ao eixo *c* (SMIT; WIJN,1959; WOHLFARTH, 1982) (Fig. 1.2).

O resultado dessa fácil magnetização é a redução do campo magnético aplicado externamente requerido para ressonância ferromagnética, e por isso torna-se um material ideal para frequências em GHz.

Todas as estruturas espinéis $Fe_{3-x}M_xO_4$, onde *M* representa um constituinte metálico, tal como, Cu, Mn, Zn, Ga, Co, etc tem a magnetita Fe_3O_4 como sistema chave na formação dessa estrutura cristalina.

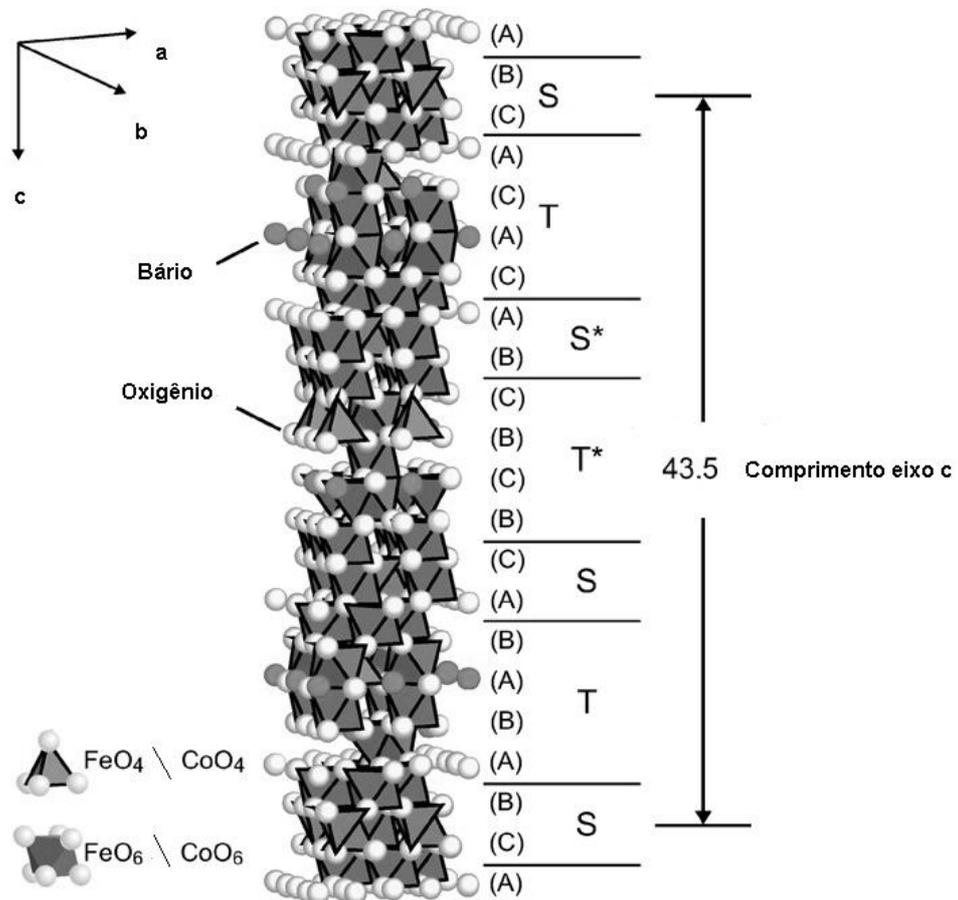


Figura 1.1 – Estrutura cristalina da hexaferrita $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (* indica uma rotação de 180° em torno do eixo *c*) (OHKUBO et al. , 2003)

Os blocos S e T presentes na estrutura cristalina da hexaferrita Co_2Y têm estrutura de corpo fechado de face centrada (fcc: face centered close-packed structure, ABCABC – com camadas sequenciais de átomos de oxigênio), e hexagonal de corpo fechado (hcp: hexagonal close-packed structure, ABAB – com camadas sequenciais de átomos de oxigênio e bário), respectivamente.

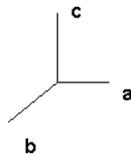
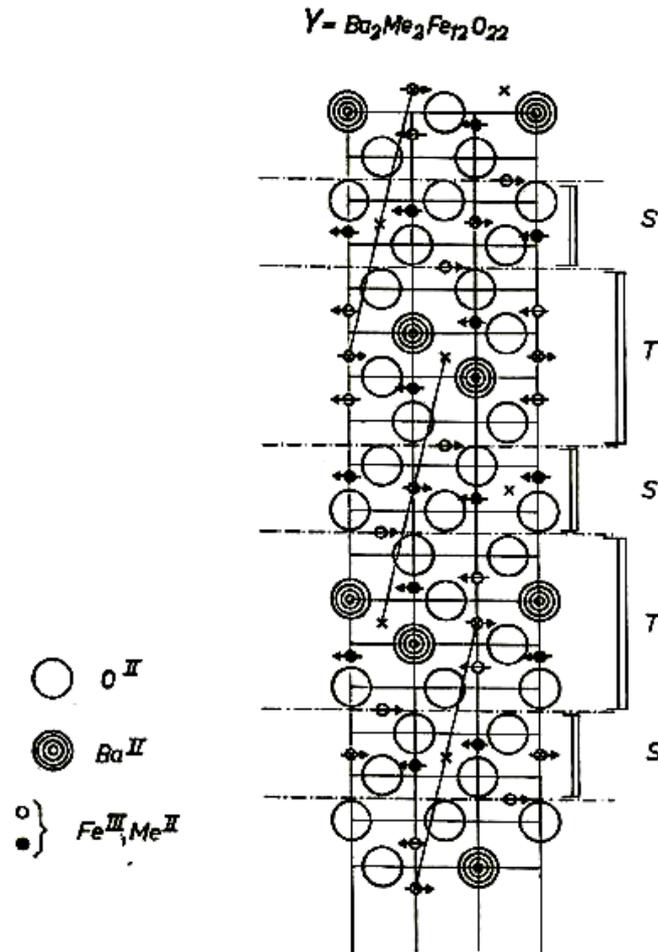


Figura 1.2 – Secção transversal da hexaferrita ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) com o eixo c orientado verticalmente. As setas indicam a orientação dos spins, as quais são todas perpendiculares ao eixo c. (X indica o centro de simetria) (SMIT; WIJN, 1959)

2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

A tecnologia atual que envolve os sistemas de telecomunicação é dependente de materiais capazes de operar com grande desempenho e eficiência na faixa onde estes dispositivos ou componentes são projetados para operar, sem esquecer do fator custo que é de extrema importância, pois é necessário manter a relação de custo benefício adequado para os consumidores. Então, nesse cenário o estudo e pesquisa de cerâmicas magnéticas, e em especial as hexaferritas, tornam-se cada vez mais forte e promissor para atender a demanda desse mercado que cresceu bastante nos últimos 20 anos.

Como motivação temos o desenvolvimento de equipamento portáteis e mais leves com alto desempenho aplicáveis no setor de telecomunicação móvel. Para isso é necessário miniaturizar e melhorar a fabricação desses dispositivos. Este objetivo pode ser alcançado com a utilização de novas antenas fabricadas com os ressoadores dielétricos (DRs). Os DRs têm sido usados amplamente em circuitos de microondas. Contudo nos últimos anos os DRs têm sido utilizados como antenas devido ao seu peso (baixo), pequeno tamanho, grande eficiência de radiação, grande largura de banda, grande integração com outros circuitos e baixo custo. Para conseguir ressoadores de microondas, com características adequadas ao mercado de comunicação sem fio, é necessário desenvolver cerâmicas com alta permissividade dielétrica (ϵ_r), pequenas perdas dielétricas ($\text{Tan}\delta_e$) e estáveis com a variação de temperatura.

Essas observações agregaram-se para motivar a obtenção da hexaferrita, constituída pela fase $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y), e estudar a adição dos óxidos PbO e Bi_2O_3 na tentativa de conferir melhores propriedades dielétricas à mesma. O efeito dos ligantes ou aglutinantes (PVA - Álcool polivinil e TEOS – Tetraetilortosilicato) também foi estudado. A Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram empregados para elucidar as propriedades microestruturais das espécies sob investigação.

A Espectroscopia Complexa de Impedância (CIS) com variação de temperatura foi empregada na investigação das propriedades dielétricas em RF. Uma vez que essas são extremamente dependentes da temperatura. E medidas em microondas foram também realizadas para investigar o comportamento das amostras em altas frequências.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O Método de Rietveld

Foi de fundamental importância para interpretação dos resultados obtidos pela técnica de Difração de Raios-X para confirmação e análise da estrutura cristalina das amostras preparadas. Desenvolvido por H. Rietveld no final da década de 1960, o método que leva seu nome permite a realização simultânea do refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial, com precisão maior do que com qualquer outro método separadamente.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros de estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade. Os parâmetros da estrutura cristalina incluem as coordenadas (x, y, z) da posição dos átomos na cela unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a, b, c) da cela unitária e os ângulos (α , β , γ) entre os vetores; tensões e deformações; textura; tamanho de cristalitos; discordância e defeitos planares.

Os parâmetros de perfil das reflexões englobam a largura das reflexões e a forma do pico. Os parâmetros globais incluem a função da radiação de fundo e parâmetros de correção que abrangem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade compreendem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma.

Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico (registrado na forma digitalizada) adequado à(s) fase(s) que se pretende(m) estudar, o qual é comparado com todo o difratograma observado; a diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada refinamento estrutural.

Nos últimos anos foram criados diversos programas de refinamento que utilizam o método Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões, principalmente o DBWS, GSAS, Fullprof, que hoje são os programas mais utilizados pela comunidade científica.

Existem também outros programas que foram criados mais recentemente com interface gráfica, são eles: Philips PC-Rietveld, Riqas, Rietan e outros .

Em geral, para aplicação do método Rietveld se faz necessário o conhecimento da estrutura das fases que compõem a mistura com um bom grau de aproximação, além de se ter posse de padrões difratométricos de boa qualidade. O método Rietveld (YOUNG; LARSON; SANTOS, 2000) baseia-se na minimização por mínimos quadrados residual de uma função S_y , que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença entre a intensidade observada e calculada.

Assim temos a função residual S_y dada por:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.1)$$

onde:

$w_i = 1/y_i$, é o peso de cada intensidade;

y_i é a intensidade observada na i -ésima iteração; e

y_{ci} é a intensidade calculada na i -ésimo iteração.

Observa-se que os pesos w_i refletem apenas o erro de contagem aleatória nas intensidades observadas, não sendo considerado o erro nas intensidades calculadas. Caso o modelo estrutural não seja adequado, ou ainda, a forma do pico não esteja bem definida, a intensidade calculada estará errada.

A intensidade calculada y_{ci} de uma fase é determinada pelo somatório do modelo estrutural $|F_K|^2$ e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg, acrescido da sua radiação de fundo (ou linha de base):

$$y_{ci} = S_t \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi} \quad (3.2)$$

onde:

S_t é o fator de escala;

k é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

L_{pk} representa a função polarização e função de Lorentz;

ϕ é a função do perfil de reflexão;

P_k é a função de orientação preferencial;

A é o fator de absorção;

F_k é o fator de estrutura para a k-ésima reflexão de Bragg, e

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo na i-ésima interação.

Para várias fases a equação anterior se torna:

$$y_{ci} = \sum_t S_t \sum_k L_{Pk,t} / F_{k,t}^2 \phi(2\theta_{i,t} - 2\theta_{k,t}) P_{K,t} A_t + y_{bi} \quad (3.3)$$

onde o índice “t” refere-se às fases em questão.

A análise quantitativa de fases baseia-se em dois fatos simples: primeiro; cada material cristalino produz um difratograma característico, as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra; e segundo o fator de escala é proporcional à intensidade do difratograma de cada fase, significando que as quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala resultantes do refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

Se todas as fases estão identificadas e são cristalinas, a fração em massa (weight fraction) de cada fase (W) pode ser determinada através da equação relatada por Hill e Howard:

$$W_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{\sum_i^N (ZMV)_i} \quad (3.4)$$

onde p é o valor de i para uma fase particular entre as “N” fases presentes, e S , Z , M e V , são, respectivamente, o fator de escala, o número de fórmula unitária por cela unitária, a massa da fórmula unitária (em unidades de massa atômica) e o volume de cela unitária. Esta é a base de um método que promove a análise quantitativa de fases sem a necessidade de padrões ou procedimentos de calibração difíceis.

Um bom ajuste depende de quão adequado é o modelo, ou seja, se o modelo contém os parâmetros necessários para descrever a estrutura cristalina, bem como do alcance de um mínimo global (e não local). Um refinamento chegou ao seu final quando os parâmetros não

variam mais e a função minimização atingiu o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, e que fornecem um subsídio ao usuário para tomar decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento.

A avaliação do ajuste ou refinamento do difratograma é feita através da análise de fatores de confiança. No refinamento Rietveld um dos fatores de confiança analisados é o R_{WP} , dado por:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (3.5)$$

do ponto de vista matemático, este é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado. A convergência do refinamento é verificada pela análise deste índice. Um refinamento bem sucedido se expressa quando da observação de que R_{wp} está diminuindo ao final de cada ciclo do ajuste.

O índice de qualidade do refinamento é dado pela expressão:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})}{n - p}} \quad (3.6)$$

onde:

S é chamado “Goodness-of-fit”;

R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} ;

n é o número de pontos considerados, ou seja, o número de pontos sendo utilizados no refinamento; e p é o número de parâmetros refinados. Em geral, valores de $S < 1$ indicam ajuste inadequado da radiação de fundo, tempo insuficiente de contagem ou utilização de maior número de parâmetros do que o necessário. Enfim, S deve estar próximo de 1,0 ao término do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{WP} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. O R_{exp} é dado por:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n - p}{\sum w_i y_i^2}} \quad (3.7)$$

3.2 Propriedades dielétricas

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

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

Os fenômenos dielétricos, como outros fenômenos naturais, foram descobertos bem antes de Cristo. Por volta de 600 a.C, quando os filósofos gregos descobriram o âmbar. Esses fenômenos receberam pouca atenção até meados do século XVIII, embora o condensador de Leyden jar, o qual poderia armazenar cargas, foi descoberto em 1745 pelo físico alemão Van Musschenbrack, da Universidade de Leyden (SKILLING, 1948). Depois de 90 anos (em 1837) Faraday, na Inglaterra, foi o primeiro a declarar que a capacitância de um condensador era dependente do material dentro do condensador (FARADAY, 1938). Ele chamou a razão da capacitância do condensador totalmente preenchido com material dielétrico e a capacitância do mesmo condensador vazio (espaço livre), de capacitância indutiva específica, a qual é hoje denominada permissividade.

Em 1873, seguiu as descobertas da lei de força entre cargas de Coulomb, a lei de condutividade elétrica de Ohm, a lei de indução magnética e elétrica de Faraday e Ampère, e Maxwell (MAXWELL, 1954) consolidou essas descobertas compactando toda essa teoria eletromagnética nas suas quatro equações, chamadas de equações de Maxwell, que governa todo fenômeno eletromagnético.

As quatro equações de Maxwell na forma diferencial são:

$$\Delta \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{lei de Ampère}) \quad (3.8)$$

$$\Delta \times \mathbf{F} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{lei de Faraday}) \quad (3.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{sem nome}) \quad (3.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{lei de Gauss}) \quad (3.11)$$

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

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

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (3.12)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{F} \quad (3.13)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{F} \quad (3.14)$$

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

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (3.15)$$

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (3.16)$$

onde $\mu_0 = 1.257 \times 10^{-6} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ e $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, são respectivamente as permissividade e permeabilidade do espaço livre. μ_r e ε_r são chamados permeabilidade relativa e permissividade relativa (ou simplesmente constante dielétrica), respectivamente.

A ação de um campo elétrico variante no tempo aplicado sobre um capacitor de placas paralelas separadas de uma distância d , e com área transversal unitária (Fig. 3.1), produz uma corrente total, dada por:

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} + \varepsilon^* \frac{d\mathbf{F}}{dt} \quad (3.17)$$

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

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.18)$$

$$= (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')\varepsilon_0 \quad (3.19)$$

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

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_m \exp(j\omega t) \quad (3.20)$$

Substituindo a Eq.(3.18) e usando as relações (3.13) e (3.14) na Eq.(3.17), obtemos:

$$\mathbf{J}_T = \sigma \mathbf{F} + j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'')\mathbf{F} \quad (3.21)$$

$$= (\sigma + \omega\varepsilon'')\mathbf{F} + j\omega\varepsilon'\mathbf{F} \quad (3.22)$$

O primeiro termo do lado direito é a componente de perda devido ao espalhamento inelástico dos portadores de carga em sua migração, o qual é presente em todas as frequências, incluindo

$\omega = 0$ (campos contínuos). O segundo termo é também relativo a perdas devido ao atrito no processo de polarização, que desaparece quando $\omega = 0$ e aumenta com o aumento de ω , e terceiro termo não apresenta perdas sendo devido à corrente de deslocamento. Em muitos casos a contribuição do primeiro termo é desprezada, e a $(\text{Tan}\delta_e)$ é dada por:

$$\text{Tan}\delta_e = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (3.23)$$

a qual é chamada de tangente de perdas dielétricas, como mostra a Figura 3.1.

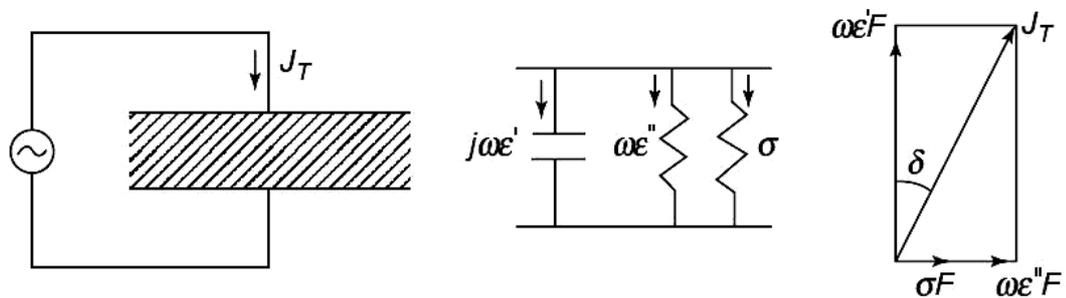


Figura 3.1 – Resposta de um capacitor de placas paralelas com área unitária e seu circuito equivalente sobre um campo elétrico alternado (KAO, 2004)

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

$$\sigma_{ac} = \omega\epsilon_r'' \quad (3.24)$$

$$= \omega\epsilon_r' \text{Tan}\delta_e \quad (3.25)$$

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

3.3 Propriedades magnéticas

As cerâmicas magnéticas são amplamente usadas em dispositivos eletrônicos que operam em rádio frequência e microondas, e o comportamento e interação dos mesmos com ondas eletromagnéticas estudadas. Sobre essas condições a energia é dissipada no material por vários mecanismos (FECHINE, 2008), e assim como no caso dielétrico, todo comportamento pode ser descrito com a ajuda da permeabilidade complexa, dada por:

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (3.26)$$

onde, μ' e μ'' são respectivamente a parte real e imaginária de μ^* . E a permeabilidade relativa complexa:

$$\mu_r^* = \mu_r' - j\mu_r'' \quad (3.27)$$

A indução magnética nos materiais pode ser descrita como:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (3.28)$$

e se a magnetização (\mathbf{M}) é considerada proporcional ao campo magnético, temos:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \chi_m \mathbf{H}) \quad (3.29)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} = \mu\mathbf{H} \quad (3.30)$$

onde χ_m é a susceptibilidade magnética, e $\mu_r = 1 + \chi_m$ é a permeabilidade relativa do material.

A tangente de perda magnética ($\text{Tan}\delta_m$) do material é expresso, como:

$$\text{Tan}\delta_m = \frac{\mu_r''}{\mu_r'} \quad (3.31)$$

e a Figura 3.2 representa o diagrama vetorial da permeabilidade complexa.

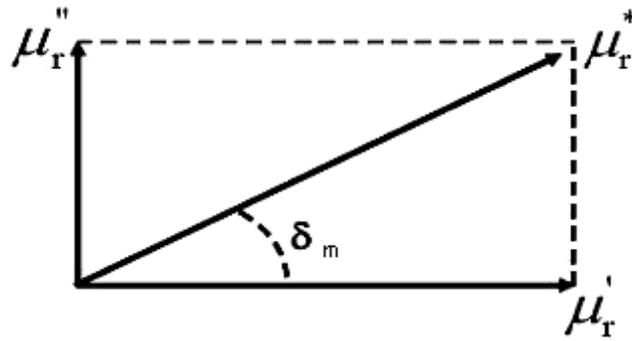


Figura 3.2 – Diagrama vetorial da permeabilidade relativa complexa (FECHINE, 2008)

Existem vários tipos de materiais magnéticos classificados segundo a sua susceptibilidade magnética (χ_m) (MOULSON, HERBERT, 2003). A maioria dos materiais são **Diamagnéticos** e possuem susceptibilidade negativa e muito pequena da ordem (10^{-6}) com permeabilidade relativa menor que 1. Não apresenta momento de dipolo magnético intrínseco, e quando submetido a um campo magnético externo apresenta momentos de dipolo que se opõem a direção do campo aplicado e é tão fraco que é desconsiderado. Exemplos: gases inertes, hidrogênio, muitos metais, a maioria dos não-metais e a maioria dos compostos orgânicos. Os **Paramagnéticos** possuem momentos de dipolo magnético desalinhados na ausência de um campo magnético externo, e susceptibilidade positiva da ordem de (10^{-6} - 10^{-3}), e permeabilidade relativa maior que 1. Quando submetidos a um campo magnético externo os momentos de dipolo magnético se alinham na direção do campo aplicado. Obedece a lei de Curie ($\chi_m \propto \frac{1}{T}$), ou seja, a tendência desse alinhamento encontra dificuldade na agitação térmica. Os diamagnéticos e paramagnéticos são considerados não magnéticos, e isso porque sua magnetização só aparece na presença de um campo magnético externo. Os **Ferromagnéticos** apresentam momentos de dipolo magnético alinhados espontaneamente abaixo da temperatura de Curie, temperatura que os tornam paramagnéticos. A susceptibilidade magnética é da ordem de 10^6 , com permeabilidade relativa elevada. Exemplos: Fe, Co e Ni.

Os **Antiferromagnéticos** são materiais que apresentam momentos de dipolo magnético antiparalelo ou oposto que se cancelam mutuamente gerando susceptibilidade quase nula ($\sim 10^{-3}$). Exemplos: MnO, FeO e outros óxidos. E os **Ferrimagnéticos** apresentam momentos de dipolo magnético resultante devido à diferença entre momentos de dipolo diferentes.

Exemplo: magnetita. Ou seja, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea e não nula na ausência de um campo magnético externo.

A maioria das características dos materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos está relacionada com B e H ou $(M$ e $H)$. O ciclo de histerese magnética (Fig. 3.3) exhibe com maior detalhe o processo de magnetização nos vários domínios dos materiais, uma vez que relaciona a resposta de magnetização dos materiais com a aplicação de um campo externo. A curva ‘virgem’ ou magnetização inicial (curva 0 – IV) representa a relação experimental determinada quando a espécie em estudo está desmagnetizada antes da medida de indução magnética ($B = \mu H$) para um campo aplicado.

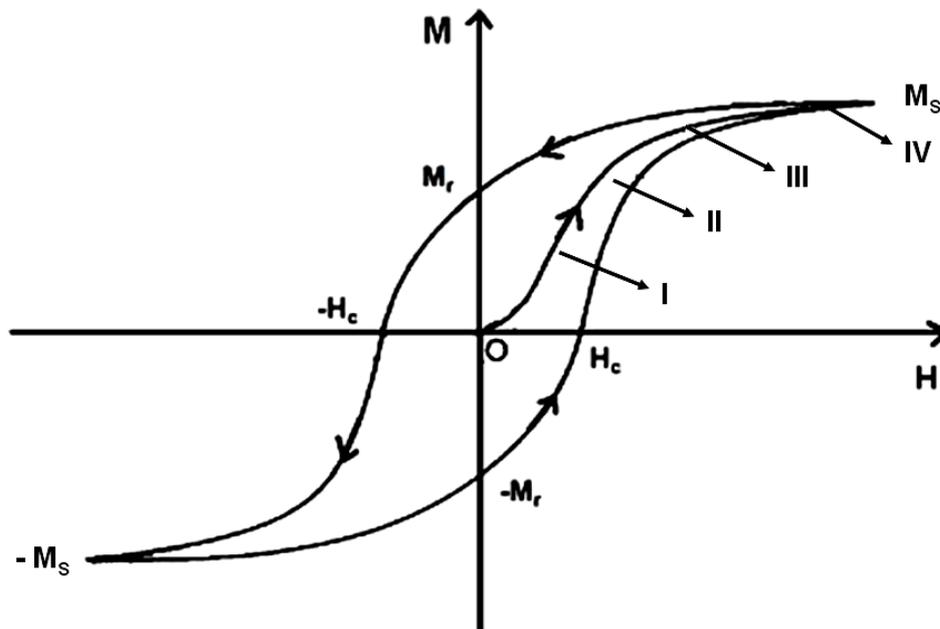


Figura 3.3 – Ciclo de histerese para um material magnético

O ciclo tem início na origem e à medida que o campo aplicado H aumenta o valor da magnetização aumenta até atingir um valor máximo, chamado magnetização de saturação (M_s), proporcional a densidade de fluxo de saturação (B_s). Depois de atingir o valor (M_s) o campo é reduzido até o valor inicial ($H = 0$), e observa-se que material permanece com uma magnetização residual ou remanescente (M_r), e que os valores de magnetização são diferentes dos valores iniciais do ciclo de histerese.

O campo coercivo ou força coerciva reverso ($-H_c$) é o valor de campo preciso para que a magnetização volte a ser nula ($M = 0$) depois da saturação. Com aplicação do campo no sentido inverso o material volta a atingir a saturação ($-M_s$), e permanece com uma magnetização remanescente ($-M_r$) quando o a intensidade do campo aplicado volta a ser nula, e um campo coercivo (H_c) é necessário para obtermos uma magnetização nula, e assim fecha-se o ciclo de histerese.

A Figura 3.4 mostra o processo de magnetização das regiões I, II, III e IV com maior detalhe para um material magnético. Primeiro desmagnetizado ($H = 0$), e depois com a posterior aplicação de um campo externo que provoca a orientação dos momentos de dipolo magnético, que têm origem do movimento dos elétrons constituintes do material.

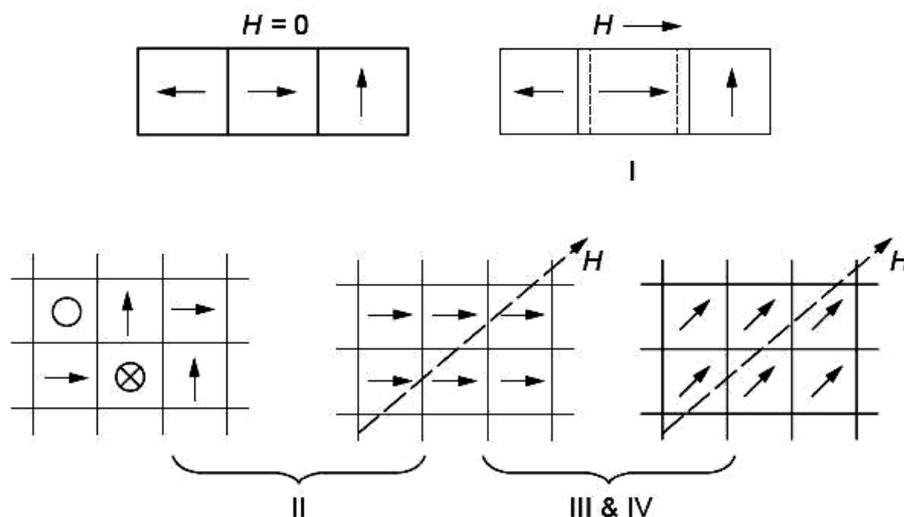


Figura 3.4 – Processo de magnetização nas regiões I, II, III e IV da curva para um material magnético (KAO, 2004)

A permeabilidade inicial do material é definida através do ciclo de histerese obedecendo à relação:

$$\mu_0 = \lim_{M \rightarrow 0} (M/H) \quad (3.32)$$

Energia é dissipada na forma de calor em cada ciclo de histerese complexo para um material magnético. A energia perdida por histerese (W_h) por unidade de volume do material:

$$W_h = \oint BdH \quad (3.33)$$

Os materiais magnéticos são comumente caracterizados como ‘duro’ ou ‘mole’, dependendo da magnitude de sua coersividade. A Figura 3.5 mostra os ciclos de histerese típicos para esses materiais.

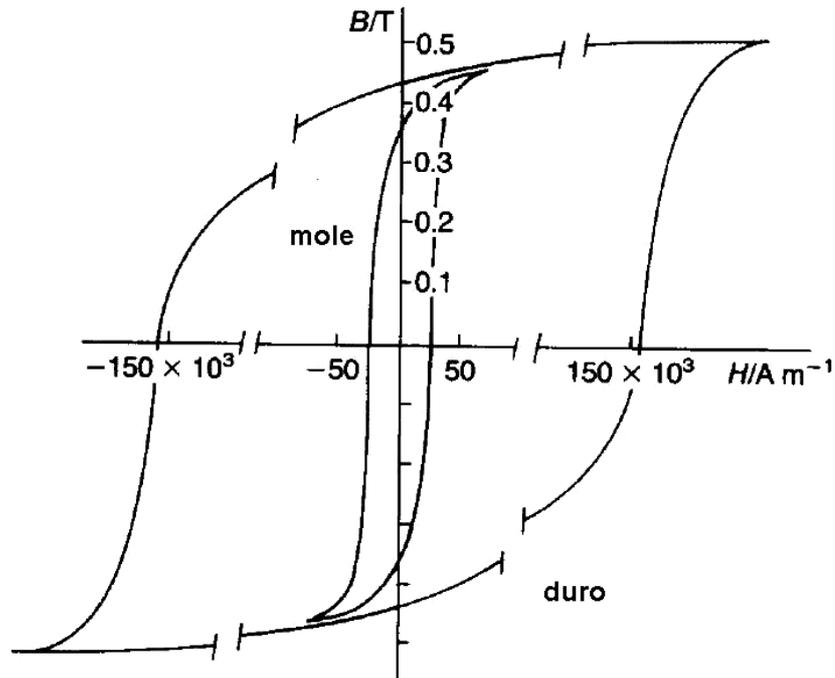


Figura 3.5 – Ciclos de histerese ilustrando a distinção entre materiais magnéticos ‘duro’ e ‘mole’ (MOULSON; HERBERT, 2003)

Os materiais magnéticos duro devem possuir altos valores de (M_s , M_r e H_c), ou seja, devem ser difíceis de ser desmagnetizados, para serem usados como ímãs permanentes. Apresentado maiores perdas por histerese. E os materiais magnéticos mole devem ter alto valor de magnetização de saturação (M_s), baixas perdas por histerese, baixo campo coersivo e alta permeabilidade inicial para aplicações tecnológicas.

3.4 Espectroscopia complexa de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância é um método de caracterização elétrica desenvolvido para o estudo dos processos elétricos em materiais (BARTNIKAS, 1987), circuitos (DORF; SVOBODA, 2003), dispositivos eletrônicos (CHATTERJEE; KUO; LU, 2008; PINGREE, 2007) processos eletroquímicos (BRETT; BRETT 1993), entre outros. Ressalta-se que a medida de impedância elétrica é não destrutiva e possui uma precisão adequada para o estudo de materiais e dispositivos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Nas medidas de espectroscopia de impedância, a frequência se estende de 0,1 mHz a 100 GHz sendo que no intervalo de frequência entre 0,1 mHz a 100 MHz, na maioria dos casos, a medida relativamente é simples de ser feita. Ela pode ser automatizada controlando-se a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização, a precisão da medida etc (TERUYA, 2008).

Escrevendo-se a tensão e a corrente elétrica alternada como grandezas complexas:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad \text{e} \quad I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (3.34)$$

onde V_0 é a amplitude da tensão, I_0 é a amplitude da corrente elétrica, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, f é a frequência) e ϕ é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão elétrica. A impedância complexa, Z^* , é definida como:

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (3.35)$$

onde Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária da impedância elétrica. O ângulo de fase é dado por:

$$\phi = \text{Tan}^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.36)$$

Quando se estuda amostras dielétricas sob tensão alternada descrevem-se os resultados através da permissividade elétrica complexa. Os valores das partes real, ϵ' , e imaginária, ϵ'' , da permissividade elétrica são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como:

$$C^* = C' - jC'' \quad (3.37)$$

Usando que a corrente elétrica através de um capacitor é $I^* = C^* \frac{dV^*}{dt}$ e as equações 3.35, 3.36 e 3.37, a parte real e imaginária da capacitância elétrica complexa, em termos da impedância elétrica real e imaginária, são escritas como:

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (3.38)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (3.39)$$

Estas relações permitem calcular os valores das partes real e imaginária da capacitância complexa e posteriormente os valores das permissividades real e imaginária. Por exemplo, se for usado um capacitor de placas paralelas de área A e a separação entre os eletrodos, d , tem-se $\epsilon' = \frac{d}{A} C'$ e $\epsilon'' = \frac{d}{A} C''$.

No estudo de dielétricos se utilizam as curvas da permissividade elétrica real, ϵ' , e a imaginária, ϵ'' , em função da frequência. Entretanto, muitas vezes as curvas experimentais são representadas através das curvas de ϵ' e a tangente do ângulo de perda é determinada por $\tan \delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$. Esta grandeza fornece a energia dissipada na amostra em cada ciclo da tensão elétrica. Existe na literatura vários modelos e equações empíricas para estudar a relaxação dielétrica de materiais. O modelo de Debye (DEBYE, 1929) é o mais simples e descreve um material com um único tempo de relaxação dipolar. A partir da equação de Debye os pesquisadores Cole-Cole (COLE; COLE 1941), Cole-Davidson (DAVIDSON; COLE 1951) e Havriliak-Negami (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967) propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais (BÖTTCHER; BORDEWIJK, 1978; ASAMI, 2002).

3.4.1 Modelo de Debye

O primeiro modelo de relaxação dielétrica foi proposto por Debye (1929) que assumiu que as moléculas dipolares possuíam a forma esférica e se encontravam num solvente não polar. As esferas são sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. Debye assumiu também que a concentração de esferas na solução é pequena para

garantir que não haja interação entre as mesmas. A permissividade dielétrica ε^* obtida pelo modelo de Debye tem a forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3.40)$$

onde, τ é o tempo de relaxação, ε_s e ε_∞ são respectivamente a permissividade dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$) e para alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$). A parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência angular é:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.41)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.42)$$

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência associadas ao modelo de Debye.

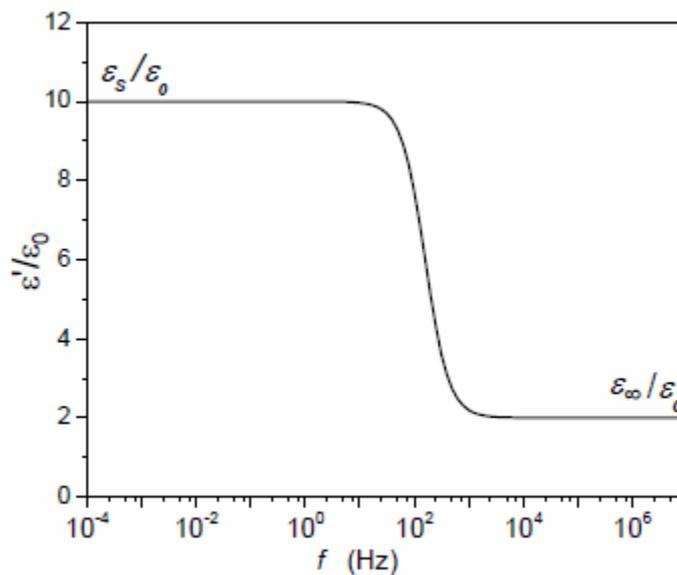


Figura 3.6 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Debye (TERUYA, 2008)

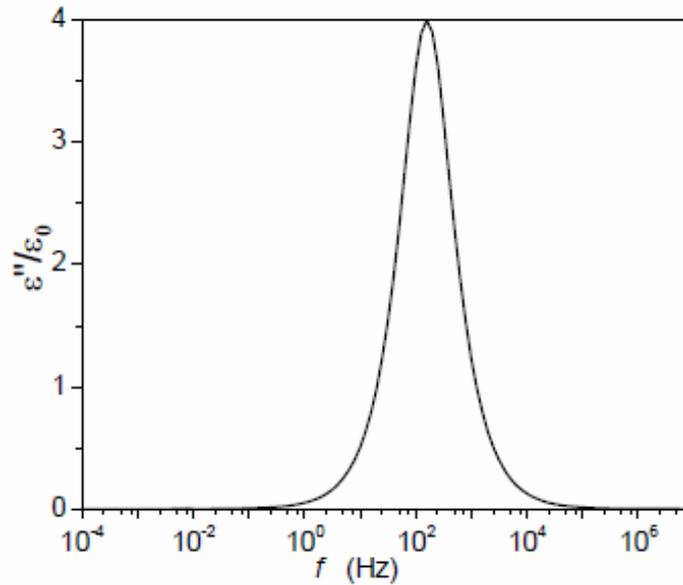


Figura 3.7 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Debye
(TERUYA, 2008)

A permissividade real decresce do valor estático, ϵ_s , até o valor de alta frequência, ϵ_∞ , e a curva da permissividade imaginária apresenta um pico de formato simétrico em relação à posição do seu máximo, denominado de pico de relaxação dielétrica, e a sua posição é determinada pela relação $\omega\tau = 1$. Eliminando-se ω das equações da permissividade real e imaginária (equações 3.41 e 3.42) encontra-se que:

$$\left(\epsilon' - \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right) \right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (3.43)$$

que corresponde a equação de um círculo com raio $R = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2$ e o seu centro localizado

nas coordenadas: $\epsilon'_c = \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right)$ e $\epsilon''_c = 0$, como é mostrado na Figura 3.8.

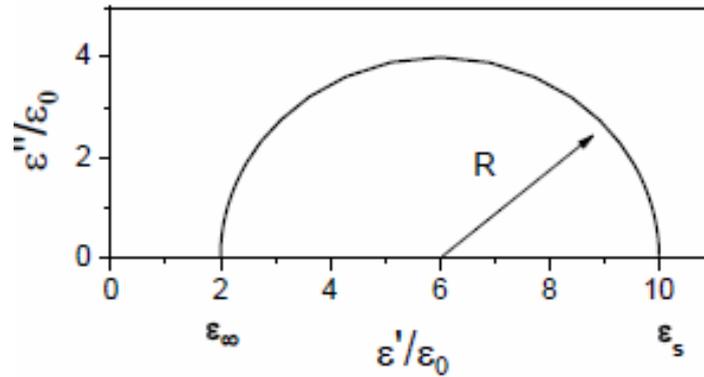


Figura 3.8 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; onde $\varepsilon_{\infty}/\varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s/\varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Debye (TERUYA, 2008)

3.4.2 Equação de Cole-Cole

A equação de Cole-Cole (CC) é uma modificação na equação de Debye introduzindo o expoente $(1 - \alpha)$ no termo $j\omega\tau$ ($0 \leq \alpha < 1$) propondo assim uma equação empírica para descrever a permissividade dielétrica complexa. O objetivo foi interpretar resultados experimentais que não podiam ser descritos pelo modelo de Debye. A permissividade complexa é escrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3.44)$$

e a parte real e imaginária da permissividade dielétrica é escrita respectivamente, como:

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (3.45)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (3.46)$$

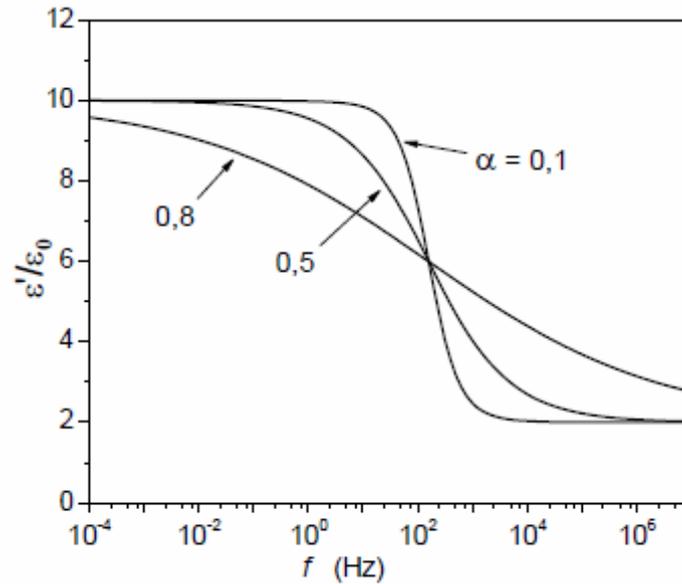


Figura 3.9 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole (TERUYA, 2008)

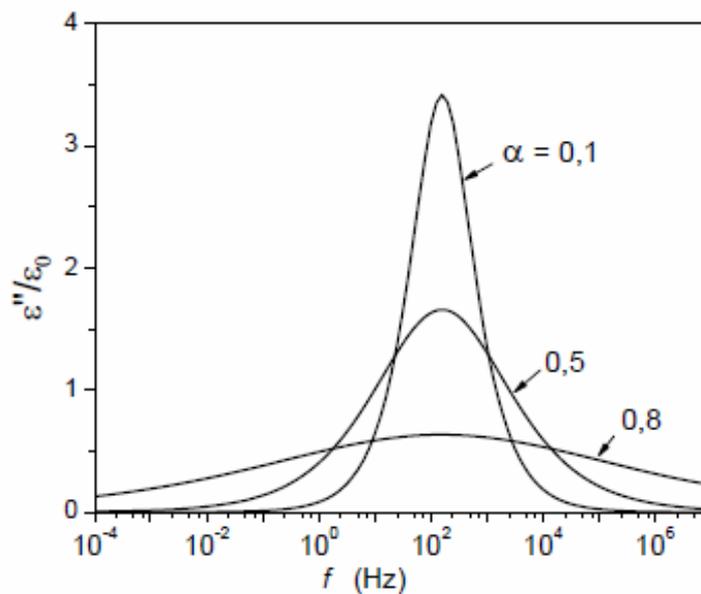


Figura 3.10 - Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Cole (TERUYA, 2008)

Na Figura 3.9 são mostradas as curvas de permissividade real e na Figura 3.10 as curvas de permissividade imaginária em função da frequência. As diferenças entre as curvas de CC e de Debye são que o pico da curva de ϵ'' versus a frequência se alarga quando α aumenta e a curva de ϵ' real decresce mais suavemente com a frequência. Como mostrado na

Figura 3.11 se obtém um arco de círculo para ε'' versus ε' mas o centro do círculo está localizado em $\varepsilon'' = -\left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{tg}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)$ e $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$, e raio é igual a

$$R = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{sec}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right).$$

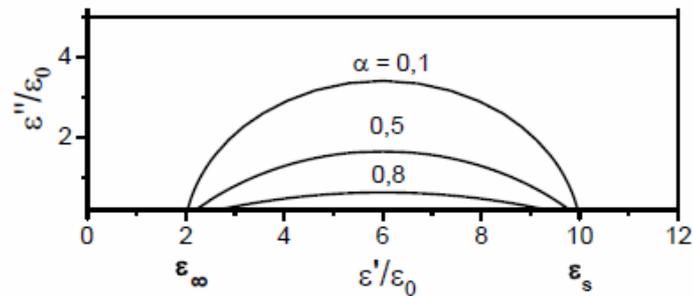


Figura 3.11 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; onde $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Cole (TERUYA, 2008)

3.4.3 Equação de Cole-Davidson

A equação de Cole-Davidson (CD) é outro tipo de modificação da equação de Debye introduzindo que o termo $(1 + j\omega\tau)$ é elevado ao expoente β ($0 < \beta \leq 1$), ou seja:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (3.47)$$

e a parte real e imaginária da permissividade elétrica é respectivamente:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi\beta \quad (3.48)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \sin \varphi\beta \quad (3.49)$$

As Figuras 3.12 e 3.13 mostram que as curvas da permissividade real e imaginária são distintas das obtidas com os modelos anteriores.

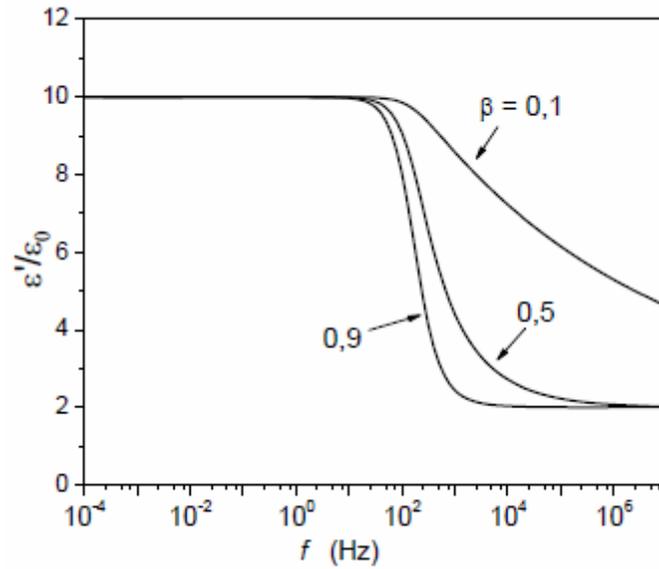


Figura 3.12 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson (TERUYA, 2008)

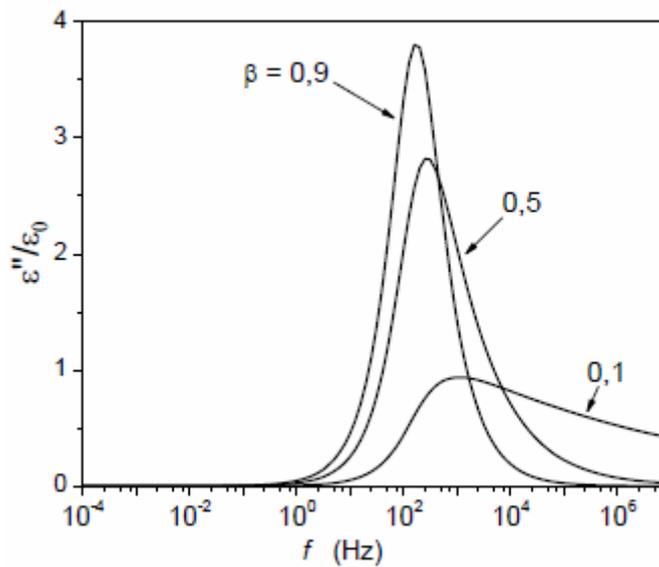


Figura 3.13 – Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Cole-Davidson (TERUYA, 2008)

A curva de ϵ'' versus a frequência tem um pico assimétrico em relação ao seu máximo e saliente-se que o pico decresce mais suavemente no seu lado à direita. Além disto, como é mostrado na Figura 3.14 é ϵ'' versus ϵ' uma curva que não tem mais o formato de um arco de um semicírculo.

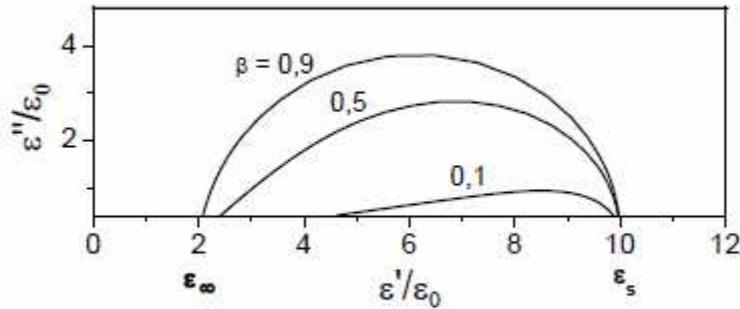


Figura 3.14 - Semicírculo no plano de ε'' versus ε' ; onde $\varepsilon_{\infty} / \varepsilon_0 = 2$, $\varepsilon_s / \varepsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Cole-Davidson (TERUYA, 2008)

3.4.4 Equação empírica de Havriliak-Negami

A equação empírica de Havriliak-Negami (HN) é mais geral e englobou as equações CC e CD. A equação de HN é escrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\left[1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}\right]^{\beta}} \quad (3.50)$$

onde $(1-\alpha)$ e β são as duas constantes previamente definidas nas equações de CC e CD. Assim, o expoente α produz o alargamento da curva de ε' enquanto que a constante β introduz a assimetria do pico na curva de ε'' . No caso particular de $\beta = 1$ a equação de HN se reduz a equação de Cole-Cole e se $\alpha = 0$ ela se reduz a equação de Cole-Davidson e quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$ obtém-se a equação de Debye.

A parte real e imaginária de ε^* são dadas respectivamente por:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{M^{\beta}} \cos(\beta\phi) \quad (3.51)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{M^{\beta}} \text{sen}(\beta\phi) \quad (3.52)$$

onde o ângulo ϕ e M são:

$$\phi = \arctan \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}(\pi\alpha/2)} \quad (3.53)$$

$$M = \left[\left(\left(1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{(1-\alpha)} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 \right)^{1/2} \right] \quad (3.54)$$

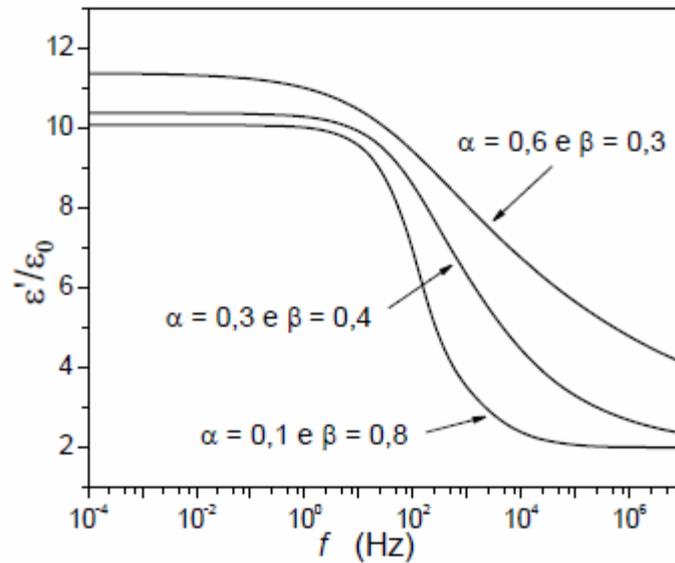


Figura 3.15 - Permissividade real em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami (TERUYA, 2008)

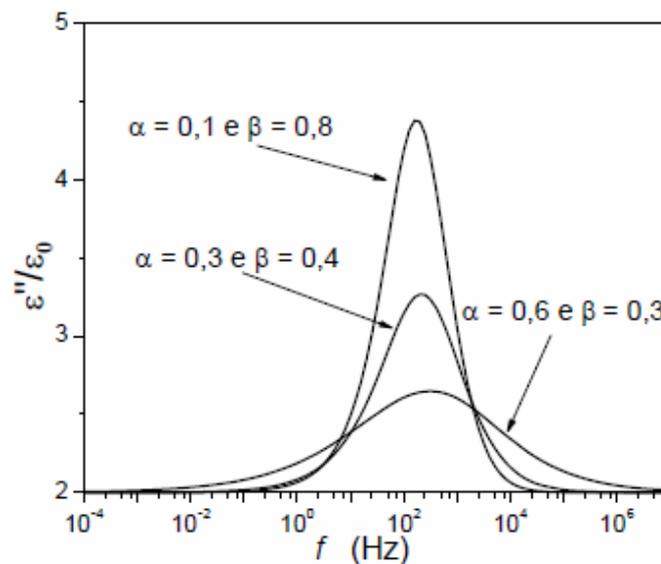


Figura 3.16 – Permissividade imaginária em função da frequência associada ao modelo Havriliak-Negami (TERUYA, 2008)

As Figuras 3.15 e 3.16 mostram respectivamente as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência. Na Figura 3.17, as curvas de ϵ'' versus ϵ' apresentam formatos que dependem dos valores dos expoentes α e β .

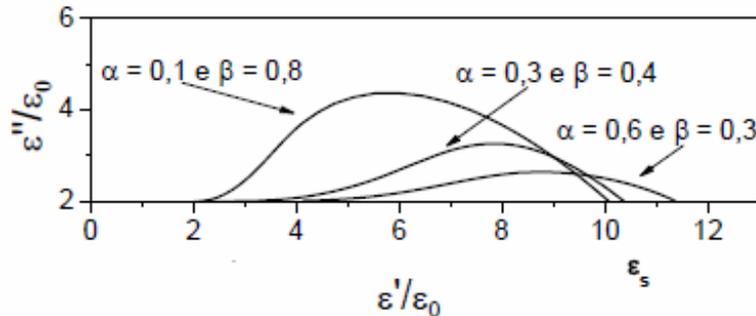


Figura 3.17 - Semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_{\infty} / \epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s / \epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s associado ao modelo Havriliak-Negami (TERUYA, 2008)

As funções de HN e os seus casos particulares (CC e CD) são frequentemente utilizadas na interpretação de resultados experimentais de medidas dielétricas.

3.5 Antena ressoadora dielétrica (DRA)

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

A grande vantagem nesse tipo de antenas é o fato de não possuírem perdas por condução elétrica, como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Suas perdas pequenas na prática são referentes a imperfeições nos materiais dielétricos, no qual as antenas são fabricadas. Com isso, as antenas ressoadoras dielétricas possuem grande eficiência de radiação por haver poucas perdas devido à ausência de metais, tornando possível a utilização das DRAs em aplicações acima de microondas, próximas de ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito grande (LUCK; LEUNG, 2003).

Depois de a DRA cilíndrica ser estudada, estudos posteriores para DRAs retangulares (MCALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e semi-esféricas (MCALLISTER; LONG, 1984) foram realizados pela comunidade científica. Outras formas também acabaram sendo estudadas, incluindo a triangular (ITTIPIBOON et al., 1993), esférica (LEUNG; LUK; YUNG, 1994) e anel-cilíndrico (MONGIA et al., 1993; LEUNG et al., 1997) para as DRAs. A Figura 3.18 mostra as diferentes formas geométricas para as DRAs, que independente da sua forma irradia conforme os dipolos magnéticos quando operam no seu modo fundamental, e quando comparadas com as antenas microstrip levam vantagens devido sua maior largura de banda (BW). Isso porque a antena microstrip irradia somente em duas linhas estreitas, enquanto que as DRAs irradiam através de toda sua superfície, exceto a superfície em contato com o plano aterrado. A anulação de ondas na superfície é outra vantagem em relação à microstrip.

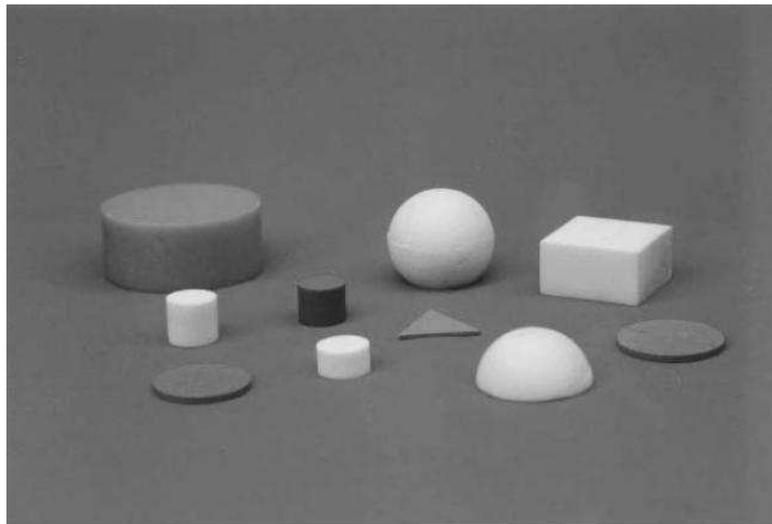


Figura 3.18 – Diferentes formas geométricas para as DRAs: cilíndrica, semi-esférica, retangular, esférica e as de baixo perfil: disco circular e triangular (LUCK; LEUNG, 2003).

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

- Possuem geometria simples: cilíndrica, esférica, retangular, as quais são fáceis de fabricação.
- Muito compactas em alta frequência, com largo valor de ϵ_r' (30 a 100). E possuem dimensão proporcional a $\lambda_0/\sqrt{\epsilon_r'}$, onde λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância (f_0) da DRA.
- Tem grande eficiência de radiação por não apresentar perdas por condução.
- Possuem mecanismo de excitação simples, flexíveis e fáceis de controlar.
- Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressoador, o padrão de radiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado.

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

3.6 Análise do DRA cilíndrico

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

A Figura 3.19 mostra a geometria de um DRA cilíndrico, de raio a , e altura d . A solução aproximada para os campos dentro do ressoador usando-se coordenadas cilíndricas e o modelo de cavidades ressonantes, e assumindo que a superfície dos condutores são perfeitamente magnéticas, podemos escrever as funções de ondas, para o modos TE e TM na direção de z :

$$\psi_{TE_{n\pm m}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TE}}{a} \rho \right) \left\{ \frac{\text{sen}(n\phi)}{\cos(n\phi)} \right\} \text{sen} \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (3.55)$$

$$\psi_{TM_{n\pm m}} = J_n \left(\frac{X_{np}^{TM}}{a} \rho \right) \left\{ \frac{\text{sen}(n\phi)}{\cos(n\phi)} \right\} \text{cos} \left[\frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right] \quad (3.56)$$

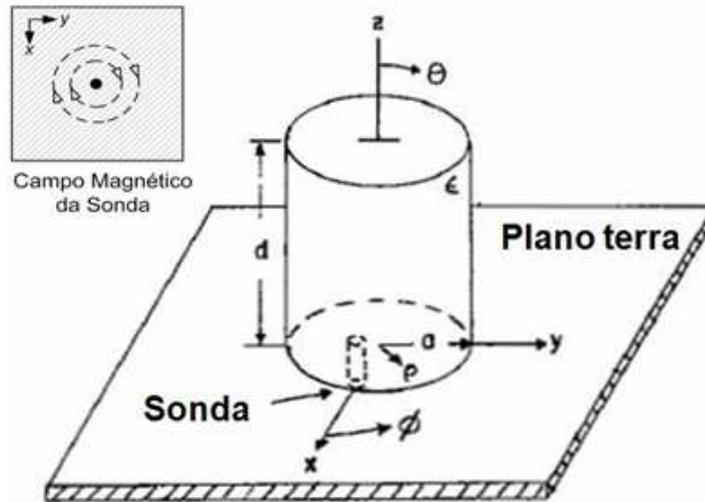


Figura 3.19 – DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$ (LUCK; LEUNG, 2003).

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

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

$$\text{TE: } J_n \left(X_{np}^{TE} \right) = 0 \quad (3.57)$$

$$\text{TM: } J_n' \left(X_{np}^{TE} \right) = 0 \quad (3.58)$$

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

$$k_r^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left(\frac{2\pi f}{c} \right)^2 \quad (3.59)$$

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

$$k_r = \frac{1}{a} \left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\} \quad (3.60)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d} \quad (3.61)$$

Podemos obter a frequência de ressonância substituindo as equações (3.60) e (3.61) na equação (3.59):

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\} + \frac{(\pi a)^2}{4d^2} (2m+1)^2} \quad (3.62)$$

com isso podemos observar que o ressonador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio (a) e altura (d) do ressonador pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão, uma vez que a permissividade (ϵ) e a permeabilidade (μ) são características do próprio material em estudo.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais praticados neste trabalho. São descritos os materiais, equipamentos e métodos empregados para o processamento, caracterização e dos materiais cerâmicos sob investigação, bem como a metodologia de preparação de espécies para cada tipo de medição. A Figura 4.1 ilustra as etapas da metodologia experimental utilizada nesta dissertação para produção do material, caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico.

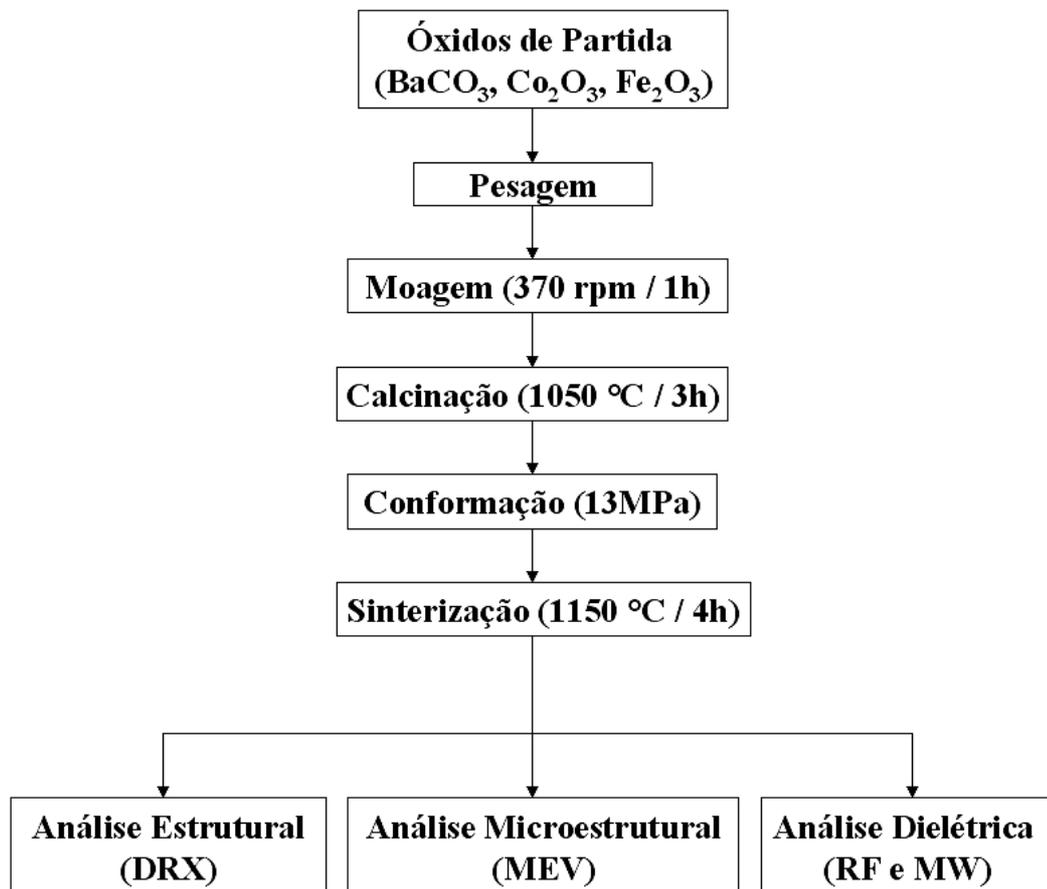


Figura 4.1 – Fluxograma do procedimento experimental

4.1 Síntese cerâmica

A síntese de materiais cerâmicos envolve a seleção e homogeneização dos reagentes; tratamento térmico subsequente, denominado calcinação, visando à síntese de uma fase. A síntese de materiais cerâmicos, quando realizada pela submissão de uma mistura de óxidos a elevadas temperaturas, é denominada processo de reação de estado sólido ou método cerâmico convencional (FREIRE, 2008; ROCHA, 2006).

A preparação do pó policristalino de Co_2Y foi feita a partir das pesagens dos reagentes BaCO_3 (99.9%, Aldrich), Co_2O_3 (99.9%, Aldrich) e Fe_2O_3 (99.9%, Aldrich) obedecendo a estequiometria necessária para obtenção da fase desejada. A reação química que melhor descrevem a síntese, ignorados outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, é representada pela equação 4.1.



Posteriormente esses reagentes foram macerados juntos e depositados em reatores de aço inoxidável, e acrescentado esferas também de aço inoxidável de diâmetro e massa iguais respectivamente a 10 mm e 4g aproximadamente obedecendo a proporção de 12 esferas para cada 5g de reagentes, e com esses reatores realizamos a moagem mecânica de alta energia por 1 h em moinho planetário ‘‘Fritsch Pulverisette 6’’ com o objetivo de melhor homogeneizar os reagentes de partida e ativar o pó pela diminuição do tamanho das partículas. Sob as esferas e os materiais inseridos nos reatores, durante esse processo de moagem, agem forças centrífugas originadas devido à rotação do recipiente sobre seu próprio eixo (e translação em relação ao suporte), e ainda devido à rotação (sobre seu próprio eixo) do suporte que o sustenta, conforme ilustrado na Figura 4.2(a) (daí a terminologia moinho planetário). O recipiente e o suporte giram em direções divergentes, de forma que as forças centrífugas atuam alternadamente nas mesmas direções e em direções opostas aos movimentos experimentados pelos recipientes. Isto resulta num efeito friccional, pela passagem das esferas pelas paredes internas do recipiente, e num efeito impactante, devido aos impactos conferidos pelas esferas contra as paredes do recipiente, apresentado na Figura 4.2(b).

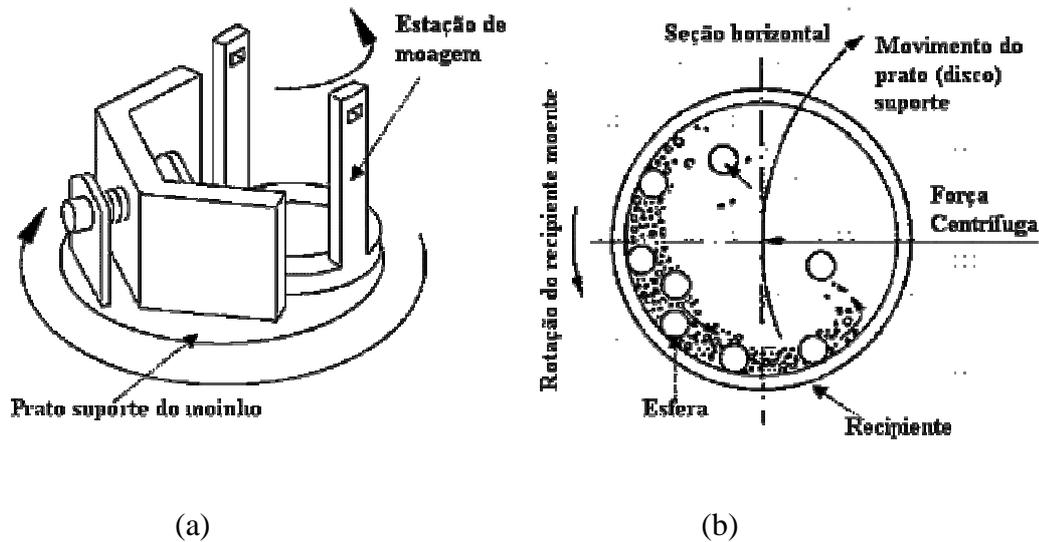


Figura 4.2- (a) Estação de moagem e suporte do moinho para os recipientes, (b) movimentos experimentados pelo recipiente durante a moagem mecânica. (FREIRE, 2008)

Essa moagem foi feita em condições atmosféricas ambiente, no caso ar, com velocidade de rotação de 370 rpm. O pó resultante dessa moagem foi transferido para um cadinho de alumina e levado ao forno resistivo da marca “Jung” modelo N1100 para sofrer calcinação em 1050° C durante 3 h.

4.2 Difração de Raios-X

O pó resultante da calcinação foi investigado por Difração de Raios-X para confirmação de fase e caracterização de estrutura cristalina. Os dados difratométricos foram obtidos por um difratômetro de Raios-X *Rigaku* modelo *DMAXB* na geometria parafocal Bragg-Brentano, composto por um monocromador, um tubo convencional de Raios-X (alvo de cobre) ajustado para operar com uma potência máxima de 2kW, um goniômetro, um conjunto de fendas e um sistema de detecção. Foi utilizada radiação das linhas $K\alpha_1$ do cobre, o qual possui comprimento de onda aproximadamente igual a 1,54056 Å.

As amostras (pós) foram fixada a uma porta-amostra (de silício) por colagem (com graxa de silicone) e submetida à incidência de um feixe de Raios-X. Completam as condições experimentais empregadas: temperatura ambiente próxima a 25°C, passo angular (2θ) igual a

0,02°, ângulo inicial (2θ) igual a 20°, ângulo final (2θ) igual a 80°, e velocidade angular do feixe igual a 0,5°/min no modo contínuo.

No arquivo de controle de entrada de dados (ICF) para o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld, utilizando-se o programa *DBWS9807a* foram selecionadas as seguintes instruções no modelo de refinamento:

- Raios-X (0);
- Função perfil Pseudo-Voigt (5);
- Número de fases igual a um para a fase isolada identificada (1);
- Modelo de background representado por polinômio de 5ª ordem em 2θ (0);
- Nenhuma região excluída (0);
- Nenhum conjunto de fatores de espalhamento atômico adicionados manualmente (0);
- Difratorômetro de Raios-X (0);
- Função March-Dollase como modelo de orientação preferencial (1);
- Modelo de assimetria de Riello (1);
- Modelo de rugosidade combinado (1);
- Formato livre para arquivo de entrada contendo os dados de difração observados (1);
- Nenhuma correção ou utilização de padrão interno para absorção (0).

A maioria dos parâmetros instrumentais e estruturais foi refinada. Para execução do refinamento, as informações indispensáveis acerca da estrutura do material contidas no arquivo de entrada foram coletadas no banco de dados do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) da Capes.

O programa usado para a análise Rietveld, *DBWS9807a*, tem um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada. Dentro deste arquivo existem sequências de *codewords*, que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. A Tabela 4.1 mostra a sequência usada no processo de refinamento.

Tabela 4.1 – Sequência de parâmetros no refinamento das amostras

Codeword	Parâmetros
1	Deslocamento da amostra
2	Background
3	Fator de escala
4	W
5	Fator de assimetria
6	NA e NB
7	Parâmetros de rede (a, b, c ; α , β , γ) e orientação preferencial se existir
8	Posições atômicas (x, y, z) e parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos
9	V e U
10	Fator de ocupação se necessário

O procedimento para realização do refinamento consistiu primeiramente em ajustar parâmetros de deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, background, fator de escala, largura do pico de difração a meia altura (W), fator de assimetria, perfil de pico (NA e NB), parâmetros de rede (a, b, c ; α , β , γ), possível orientação preferencial, posições atômicas (x, y, z), parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos e parâmetros instrumentais (U e V). Devemos ressaltar que não refinamos as posições atômicas especial, visto que isso é um parâmetro intrínseco da amostra, bem como, também tivemos bastante atenção ao refinar os parâmetros de rede.

Os dados extraídos do arquivo de saída do refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969) foi usado para calcular o tamanho médio das partículas (cristalitos). A análise do tamanho do cristalito (D_{hkl}) foi determinada usando a Eq. de Scherrer (Eq. 4.2), onde K é o coeficiente de forma (possuindo valor entre 0.9 e 1), λ é o comprimento de onda (1.5405 Å), β é o largura de pico máxima a meia altura (FWHM- full width at half maximum) para cada fase e θ é o ângulo de difração.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

O parâmetro β precisa ser corrigido usando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{W_{exp}^2 - W_{inst}^2} \quad (4.3)$$

onde W_{exp} e W_{inst} são respectivamente os comprimentos experimentais e instrumentais, obtido do padrão LaB₆ usando a equação:

$$W_{inst}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (4.4)$$

onde U , V , W foram obtidos do arquivo de saída extraído do refinamento de Rietveld para a amostra de LaB₆. O tamanho do cristalito foi obtido assumindo o coeficiente $K = 1$ (considerando a forma aproximadamente esférica).

4.3 Fabricação das pastilhas cerâmicas de Co₂Y

Amostras foram preparadas com (0; 3; 5 e 10% em massa) de PbO (90.0%, Aldrich) e Bi₂O₃ (99.9%, Aldrich) dos pós calcinados, e foi acrescentado (5% em massa) dos ligantes PVA (Álcool polivinil, 10 % Vol.) e TEOS (Tetraetil ortosilicato) para reduzir a fragilidade e tentar conferir melhores propriedades. Depois disso, as amostras foram prensadas (conformadas) em fôrma cilíndrica de aproximadamente 12mm de diâmetro, sob uma pressão de 13MPa em prensa hidráulica e sinterizadas a 1150°C durante 4 horas em refratários e deixadas resfriar a uma taxa de 5°/min a temperatura ambiente. e receberam a nomenclatura conforme a Tabela 4.2. O método de picnometria foi empregado para determinação da densidade experimental das amostras sinterizadas (amostras sólidas). Essas amostras sólidas foram colocadas em um picnômetro de vidro preenchido com um líquido de densidade conhecida (no presente trabalho, água destilada), o volume do líquido que transborda tem o mesmo volume do sólido. Assim, a densidade do sólido (amostra) é determinada a partir das medidas de massa e volume encontradas.

Tabela 4.2 - Sumário descritivo das amostras preparadas

Nomenclatura	Descrição da amostra	Ligante (5%)
Y	Co ₂ -Y	--
Y - Pb3P	Co ₂ -Y + PbO (3%)	PVA
Y - Pb5P	Co ₂ -Y + PbO (5%)	PVA
Y - Pb10P	Co ₂ -Y + PbO (10%)	PVA
Y - Bi3P	Co ₂ -Y + Bi ₂ O ₃ (3%)	PVA
Y - Bi5P	Co ₂ -Y + Bi ₂ O ₃ (5%)	PVA
Y - Bi10P	Co ₂ -Y + Bi ₂ O ₃ (10%)	PVA
Y - Pb3T	Co ₂ -Y + PbO (3%)	TEOS
Y - Pb5T	Co ₂ -Y + PbO (5%)	TEOS
Y - Pb10T	Co ₂ -Y + PbO (10%)	TEOS
Y - Bi3T	Co ₂ -Y + Bi ₂ O ₃ (3%)	TEOS
Y - Bi5T	Co ₂ -Y + Bi ₂ O ₃ (5%)	TEOS
Y - Bi10T	Co ₂ -Y + Bi ₂ O ₃ (10%)	TEOS

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise das características morfológicas das espécies em estudo, ou seja, formato, tamanho e maneira de aglomeração das partículas que compõem a amostra têm grande importância, e pode refletir nas propriedades dielétricas e magnéticas nas etapas de compactação e sinterização, principalmente nas hexaferritas que são bastante sensíveis neste aspecto (ABDULLAH; YUSOFF, 1996). Com isso, torna-se possível relacionar e entender dados obtidos através de outras técnicas experimentais.

As fotomicrografias da superfície das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (*Vega XMU/TeScan, Bruker*), em amostras circulares cobertas com uma fina camada de ouro de poucos nanômetros de espessura. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou microvolume estudado gera sinais, que são convertidos em imagens de excelente nitidez e resolução, utilizadas para caracterizar morfológicamente as espécies sob investigação.

4.5 Histerese magnética

As curvas de histerese magnética das amostras foram obtidas a temperatura ambiente com Magnetometro de Amostras Vibrantes (VSM). O Magnetometro foi previamente calibrado usando fio de Ni puro, e a magnetização obtida em unidade de emu/g.

4.6 Medidas em rádio frequência

As medidas dielétricas foram primeiramente realizadas à temperatura ambiente (300 K) através de um analisador de impedância *Agilent 4294A* controlado por computador varrendo-se a faixa de frequência de 100Hz a 100MHz. Este estudo prévio foi importante na posterior escolha das amostras analisadas variando-se a temperatura (313 a 493 K) em uma faixa de 1Hz a 1MHz de frequência. Os critérios de escolha observados para as medidas a serem realizadas com variação de temperatura foram: menores valores de perdas dielétricas e maiores valores de permissividade dielétrica em rádio frequência, respectivamente para a concentração dos óxidos adicionados PbO e Bi₂O₃ e ligantes PVA e TEOS. Um controlador eletrônico digital microprocessado *COEL HW4200*, interligado a uma estufa, e acoplada a um analisador de impedância *Solartron SI 1260* foram usados nesta segunda parte de experimentos em rádio frequência. As amostras foram polidas com lixa fina de papel para tornar a superfície das amostras lisas e paralelas, e tinta condutora de prata foi utilizada para fixação dos eletrodos.

4.7 Medidas em microondas

As medidas realizadas na faixa de microondas para caracterização das amostras foram obtidas pelo uso da técnica Hakki-Coleman com o auxílio de um analisador de rede *HP8716ET* e especificando o modo para aplicação em dispositivos de microondas em telecomunicações (TE011) com base na literatura das seções 3.5 e 3.6.

Essa técnica que recebe o nome de seus idealizadores (*Hakki e Coliman*) (COURTNEY, 1970) é baseada no princípio de transmissão de microondas a partir de duas antenas situadas a poucos milímetros da amostra (transversalmente) a qual se deseja caracterizar (Figura 4.3). Uma antena emite e a outra funciona como receptora das microondas que atravessam a amostra, e o analisador de rede interpreta os sinais detectados, e em conjunto com um software é possível determinar a frequência de ressonância, com a qual é possível descobrir a permissividade dielétrica e a tangente de perdas dielétricas.

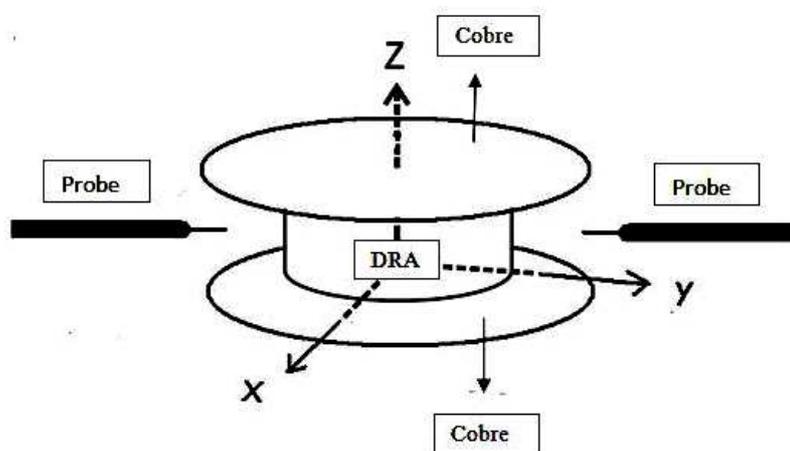


Figura 4.3 – Ilustração do dispositivo usado na medida de microondas pelo método Hakki-Coleman

A largura de banda (BW) de um DRA é relacionado com o fator de qualidade Q através da equação (FECHINE, 2008):

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}} \quad (4.5)$$

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

A frequência de ressonância do ressonador na antena ($f_r = f_0$) é o valor de frequência em que a perda de retorno foi mínima, como mostra a Figura 4.4. Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressonador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida a fonte (KAJFEZ; GUILLON, 1986; LUCK; LEUNG, 2003).

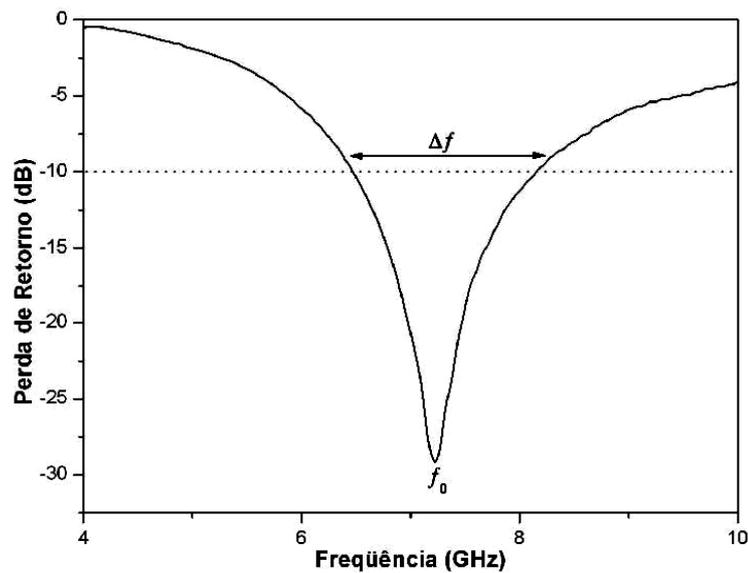


Figura 4.4 – Perda de retorno em função da frequência para um DRA qualquer (FECHINE, 2008)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Identificação de fase e análise Rietveld

A Fig. 5.1(a-b) mostra o difratograma padrão (ICSD) e o obtido pelo pó calcinado a 1050°C por 3 horas através da moagem mecânica de alta energia, respectivamente. A natureza dos padrões de difração mostra a formação da fase isolada Co_2Y . A identificação da maioria dos picos de difração foi realizada e concorda com a estrutura cristalina hexagonal reportada (BAI et al., 2002; HSIANG, YAO, 2007).

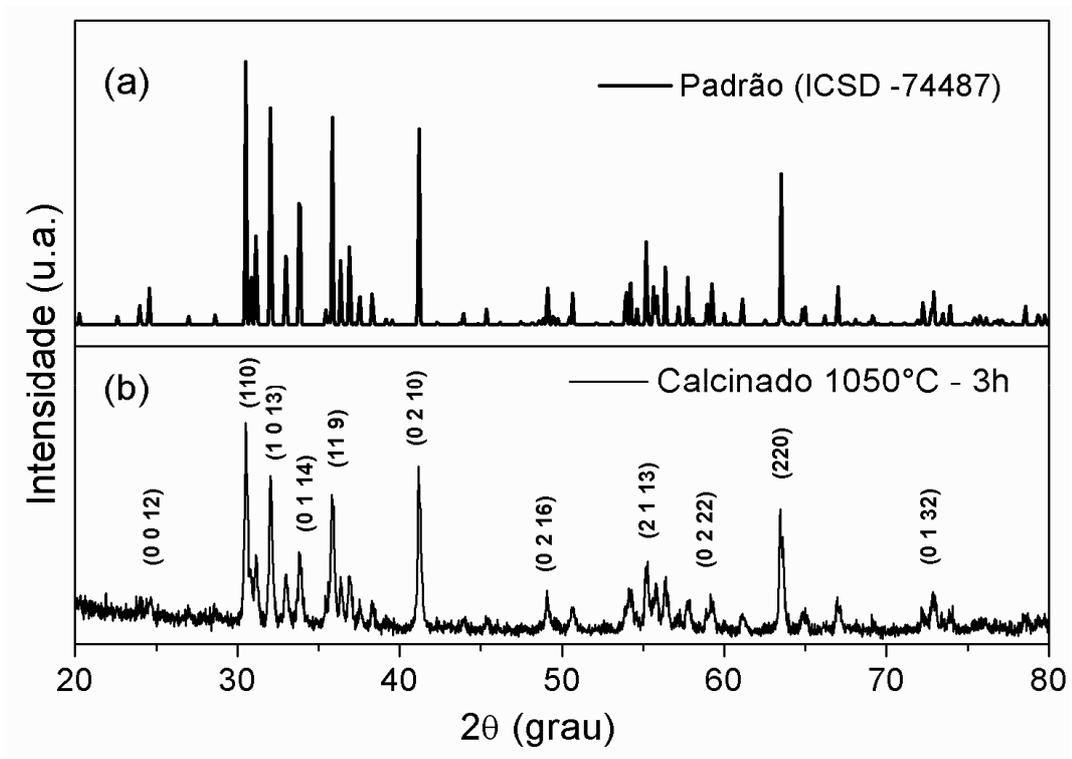


Figura 5.1 – (a) Difratograma padrão e (b) o obtido através da moagem mecânica por 1h ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)

A análise quantitativa de fase realizada pelo refinamento Rietveld confirmou a estrutura cristalina hexagonal com parâmetro de rede ($a = b = 5.8560 \text{ \AA}$ e $c = 43.4970 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ e $\gamma = 120^{\circ}$); volume da cela unitária = 1292.3 \AA^3 . O difratograma observado (OBS), calculado (CAL) e a diferença ($\text{DIF} = \text{OBS} - \text{CAL}$) é mostrado na Fig. 5.2(a-c), respectivamente para o refinamento Rietveld da hexaferrita Co_2Y .

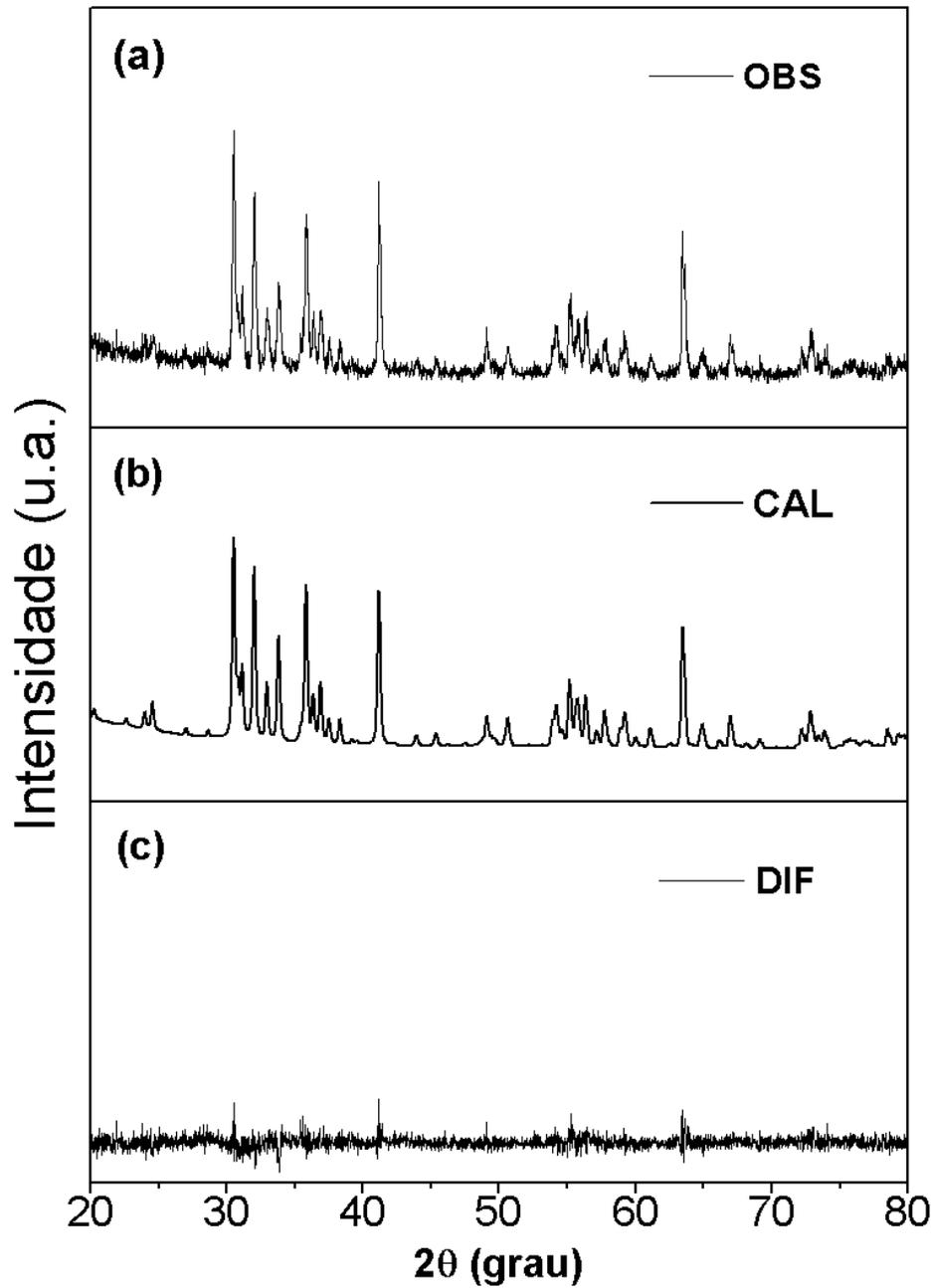


Figura 5.2 – Padrões de Difração do refinamento de Rietveld para $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
(a) Observado (b) Calculado e (c) Diferença (Observado – Calculado) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)

A Tabela 5.1 mostra as posições atômicas (x, y, z), sítios, parâmetro térmico isotrópico (B), fator de ocupação (S_0), para os parâmetros instrumentais ($U = 0.1042$, $V = -0.3564$, $W = 0.5829$) e índice de convergência $R_{wp} = 16.06$ % “weighted residual error”, $R_{exp} = 14.51$ % “value expected for R_{wp} ”, $S = 1.11$ “goodness of fit”, onde S é dado pela razão R_{wp} e R_{exp} , obtido com o programa *DBWS9807a* para análise de DRX através do método de Rietveld de refinamento para amostras policristalinas. O tamanho médio dos cristalitos foi de aproximadamente 50 nm.

Tabela 5.1 – Parâmetros refinados para a hexaferrita ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$) modelo usando dados de Difração de Elétron (CuK_{α} , $\lambda=1.5405$ Å) *.

Átomos	Sítio	x	y	z	B	S_0
Ba ₁	6 c	0.	0.	0.3	0.73	1.
Fe ₁ / Co ₁	6 c	0.	0.	0.3763	0.69/0.69	0.8571/0.1429
Fe ₂ / Co ₂	6 c	0.	0.	0.1523	0.66/0.66	0.8571/0.1429
Fe ₃ / Co ₃	6 c	0.	0.	0.0656	0.75/0.75	0.8571/0.1429
Fe ₄ / Co ₄	3 b	0.	0.	0.5	0.73/0.73	0.8571/0.1429
Fe ₅ / Co ₅	18 h	0.5043	0.4957	0.1098	0.73/0.73	0.8571/0.1429
Fe ₆ / Co ₆	3 a	0.	0.	0.	0.76/0.76	0.8571/0.1429
O ₁	6 c	0.	0.	0.4197	0.72	1.
O ₂	6 c	0.	0.	0.1975	0.71	1.
O ₃	18 h	0.1603	0.8397	0.0292	0.92	1.
O ₄	18 h	0.8312	0.1688	0.0846	0.65	1.
O ₅	18 h	0.1774	0.8226	0.1386	0.76	1.

* Grupo espacial: R-3 m H (166)

A Figura 5.3 mostra os padrões de difração de Raios-X à temperatura ambiente das amostras: (a) Y; (b) Y – Pb10P; (c) Y – Bi10P; (d) Y – Pb10T ; (e) Y – Bi10T. Em (f) o padrão de referência [41]. As outras cinco amostras representam o máximo em concentração para cada adição e ligante. Os picos de difração para todos os padrões concordam com os indexados previamente conforme a Fig. 5.1. Quando se compara à amostra Y, nenhum deslocamento nas posições dos picos mais intensos foi observado. Então, podemos concluir que a estrutura cristalina não foi afetada pela adição dos íons Bi^{+3} e Pb^{+2} , e uso dos ligantes PVA e TEOS.

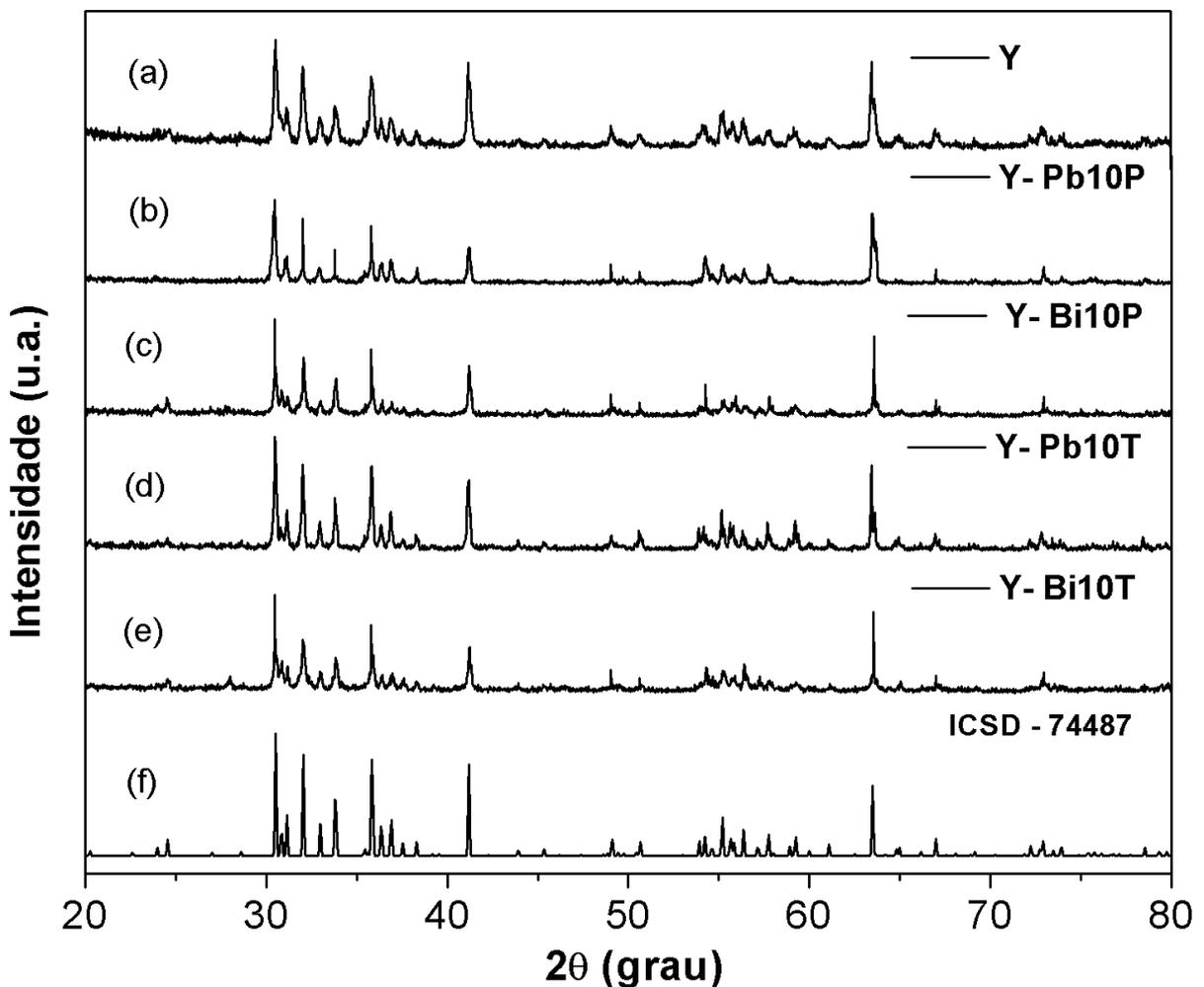


Figura 5.3 - Padrões de difração de Raios-X à temperatura ambiente das amostras: (a) Y; (b) Y – Pb10P; (c) Y – Bi10P; (d) Y – Pb10T ; (e) Y – Bi10T; (f) Padrão de referência

5.2 Microestrutura

As Figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostram as micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras Y, Y – Pb10P, Y – Bi10P, Y – Pb10T e Y – Bi10T , respectivamente com fator de ampliação igual a 10.000X. Para a amostra Y (Fig. 5.4) observamos que a morfologia dos grãos é do tipo esférica, e se distribuem uniformemente e de forma bem densa em toda a superfície da amostra, e o tamanho médio dos grãos na amostra é de 2 -5 μm aproximadamente.

A adição de PbO e Bi₂O₃ mudou o tipo de morfologia das espécies em estudo (Figuras. 5.5, 5.6, 5.7, 5.8), Além disso, as micrografias mostram que o tamanho dos grãos das amostras aumenta distintamente e a porosidade diminui. A Fig. 5.8 mostra a fratura na superfície da amostra Y – Bi10T devido ao polimento, e no centro da figura podemos observar uma distribuição uniforme de grãos com forma esférica. E por fim, pode-se afirmar que a utilização dos ligantes, em relação a cada adição específica, não afetou a microestrutura das amostras.

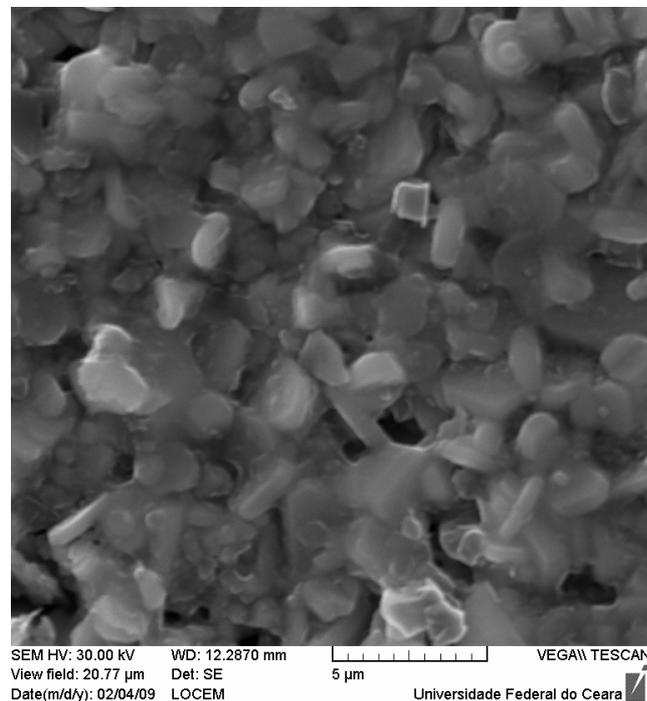


Figura 5.4 – Micrografia da amostra Y com um fator de ampliação 10.000X

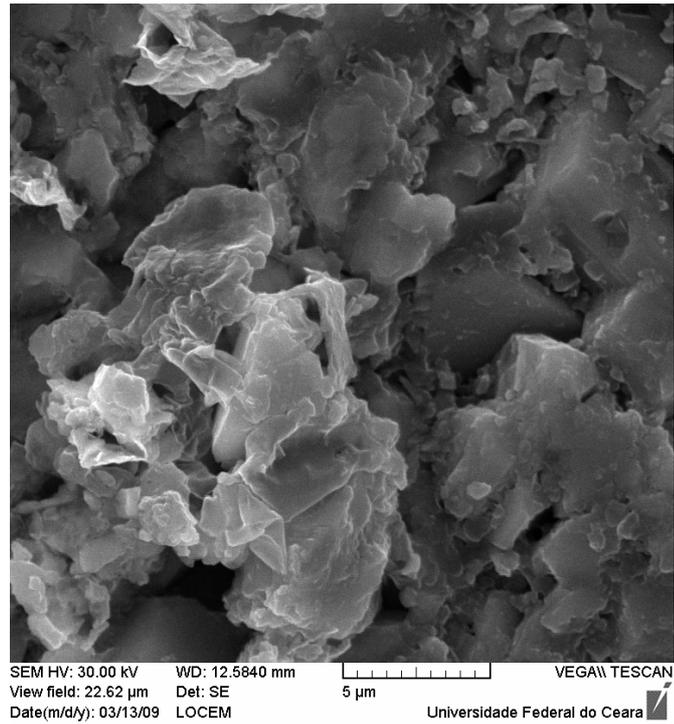


Figura 5.5 – Micrografia da amostra Y – Pb10P com um fator de ampliação 10.000X

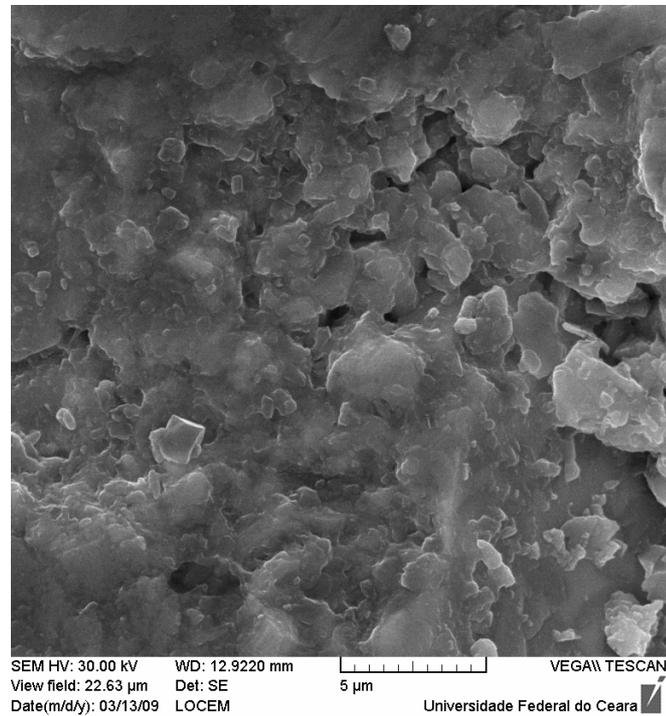


Figura 5.6 – Micrografia da amostra Y – Bi10P com um fator de ampliação 10.000X

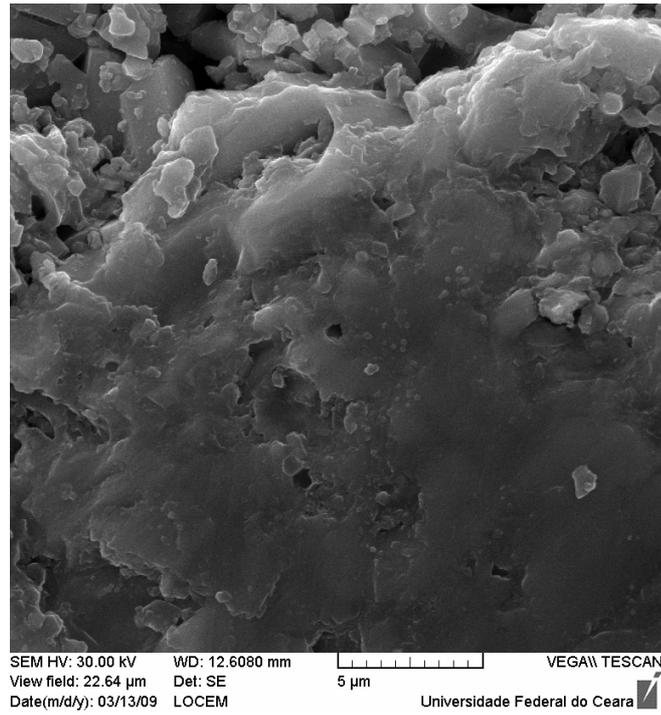


Figura 5.7 – Micrografia da amostra Y – Pb10T com um fator de ampliação 10.000X

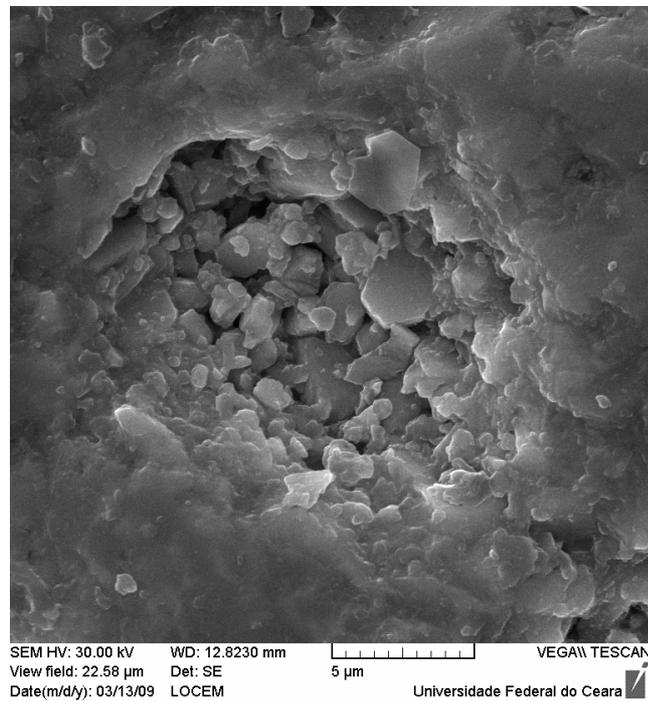


Figura 5.8 – Micrografia da amostra Y – Bi10T com um fator de ampliação 10.000X

5.3 Análise magnética

As Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 mostram a magnetização contra o campo aplicado (loop ou curva de histerese) para as amostras estudadas, à temperatura ambiente (300 K). Pela forma das curvas podemos atribuir a hexaferrita Co_2Y um material ferrimagnético ‘mole’ devido aos valores obtidos (Tabela 5.2) para força coersiva (H_c), magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r).

Tabela 5.2 – Valores obtidos para análise magnética *

Amostras	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	$-H_c$ (Oe)	H_{MAX} (kOe)
Y	21.9	4.73	48.2	4.68
Y - Pb3P	21.6	2.03	44.1	4.66
Y - Pb5P	22.9	2.65	47.8	4.67
Y - Pb10P	27.9	2.14	52.2	4.71
Y - Bi3P	22.2	3.51	41.8	4.69
Y - Bi5P	20.2	3.21	40.2	4.72
Y - Bi10P	21.1	3.71	49.2	4.73
Y - Pb3T	18.9	1.72	48.4	4.69
Y - Pb5T	22.2	1.94	45.4	4.70
Y - Pb10T	21.3	2.76	49.8	4.74
Y - Bi3T	23.6	1.69	49.4	4.70
Y - Bi5T	12.2	1.68	36.8	4.71
Y - Bi10T	24.5	1.01	52.1	4.70

* Magnetização de saturação (M_s), remanescente (M_r) e força coersiva (H_c) para todas as amostras estudadas

Como pode ser visto na Tabela 5.2 a coersividade, magnetização de saturação e magnetização remanescente para a mostra Y é 48.2 Oe, 21.9 emu/g e 4.73 emu/g respectivamente. Enquanto as outras amostras possuem força coersiva na faixa de 36.8 – 52.2 Oe e magnetização de saturação e remanescente na faixa de 12.2 – 27.9 emu/g e 1.01 – 3.71 emu/g respectivamente.

O maior valor de magnetização de saturação foi observado para a mostra Y – Pb10P, igual a 27.9 emu/g (ver na Tabela 5.2). A diferença de valores na força coersiva está relacionada com o tamanho de partículas das amostras. Quanto maior o tamanho das partículas, menor a coersividade.

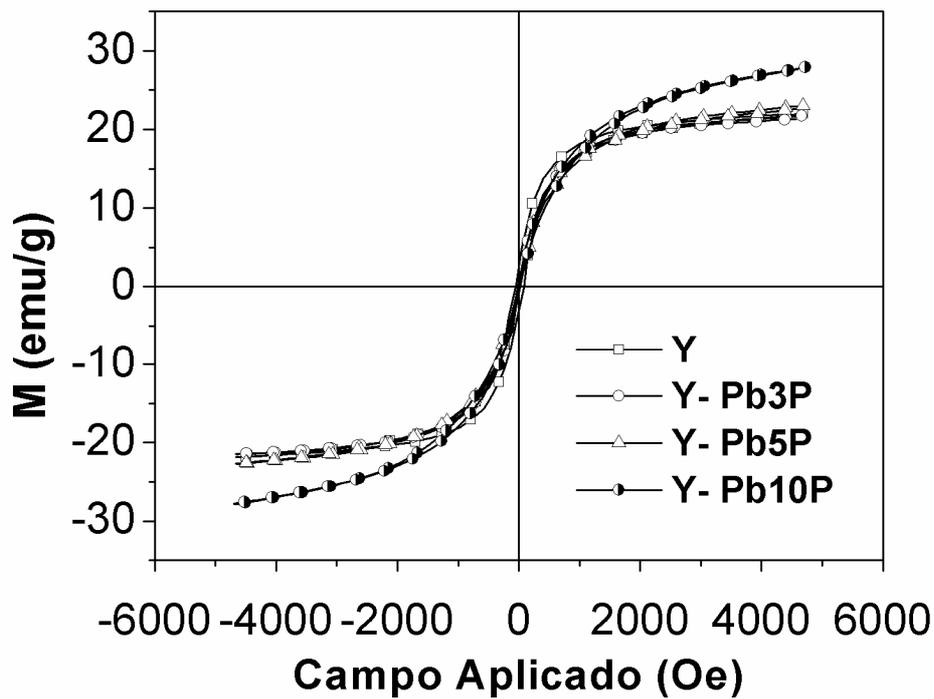


Figura 5.9 – Curvas de histerese magnética para as amostras: Y; Y – Pb3P; Y – Pb5P; Y – Pb10P

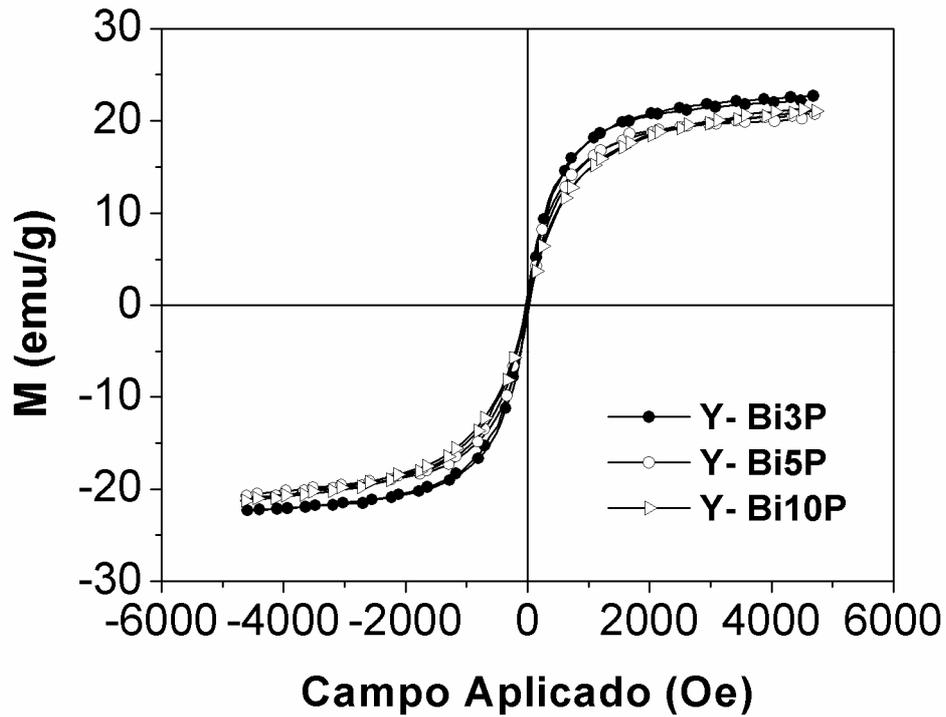


Figura 5.10 – Curvas de histerese magnética para as amostras: Y – Bi3P; Y – Bi5P; Y – Bi10P

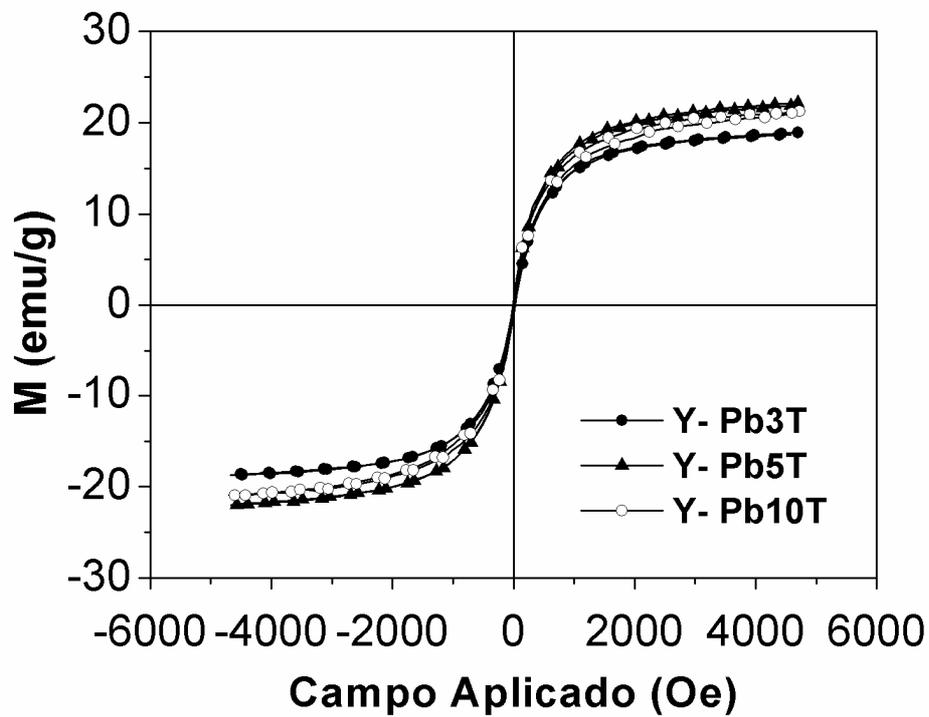


Figura 5.11 – Curvas de histerese magnética para as amostras: Y – Pb3T; Y – Pb5T; Y – Pb10T

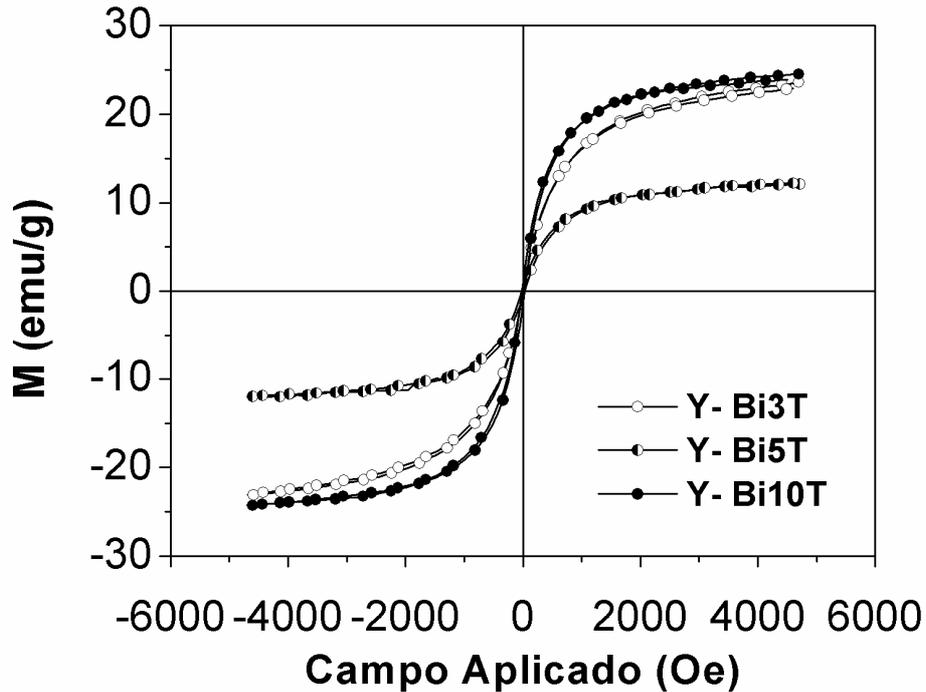


Figura 5.12 – Curvas de histerese magnética para as amostras: Y – Bi3T; Y – Bi5T; Y – Bi10T

5.4 Espectroscopia Complexa de Impedância

5.4.1 Análise dielétrica à temperatura ambiente

A Figura 5.13 mostra a variação da permissividade relativa dielétrica com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras. Como pode ser visto (Fig. 5.13) para todas as amostras observamos a diminuição dos valores de ϵ_r' com o aumento da frequência. Os valores da permissividade ϵ_r' (dados da Fig. 5.13), tangente de perdas dielétricas (dados da Fig. 5.14) das amostras em 100Hz, 10KHz, 1MHz e 100MHz são listados na Tabela 5.3. Pode-se observar que a amostra Y – Pb5T possui permissividade dielétrica maior se comparada com as outras amostras para frequência próxima de 100Hz. Os altos valores para a constante dielétrica podem ser atribuídos à estrutura não homogênea das hexaferritas. As amostras Y – Bi3P, Y – Pb3T, Y – Pb5T, Y – Bi3T e Y – Bi5T exibem dispersão que pode ser devido à polarização interfacial de Maxwell (MAXWELL, 1973). Esse comportamento da permissividade dielétrica pode ser explicado qualitativamente por suposição que o mecanismo no processo de polarização da hexaferrita é similar.

A Fig. 5.14 mostra a variação da tangente de perdas dielétricas em relação à frequência para todas as amostras à temperatura ambiente (300 K). Podemos observar a ausência de comportamento ressonante para as mesmas, e para todas elas existe uma diminuição do valor da $Tan\delta_e$ à medida que a frequência aumenta. Em 100MHz a menor perda foi observada para a amostra Y – Pb3P (1.03×10^{-2}) (ver Fig. 5.14a) e a maior para a amostra Y – Bi3T (4.84×10^{-1}) (ver Fig. 5.14d).

Considerando a menor adição (3%) em 100MHz para ambos os ligantes (PVA e TEOS), podemos dizer que a adição com PbO conduziu as menores perdas se comparadas com Bi_2O_3 . Considerando os ligantes PVA e TEOS, podemos observar que o aumento da adição (de 3% para 5%) produz uma variação de perdas de mesma ordem de grandeza.

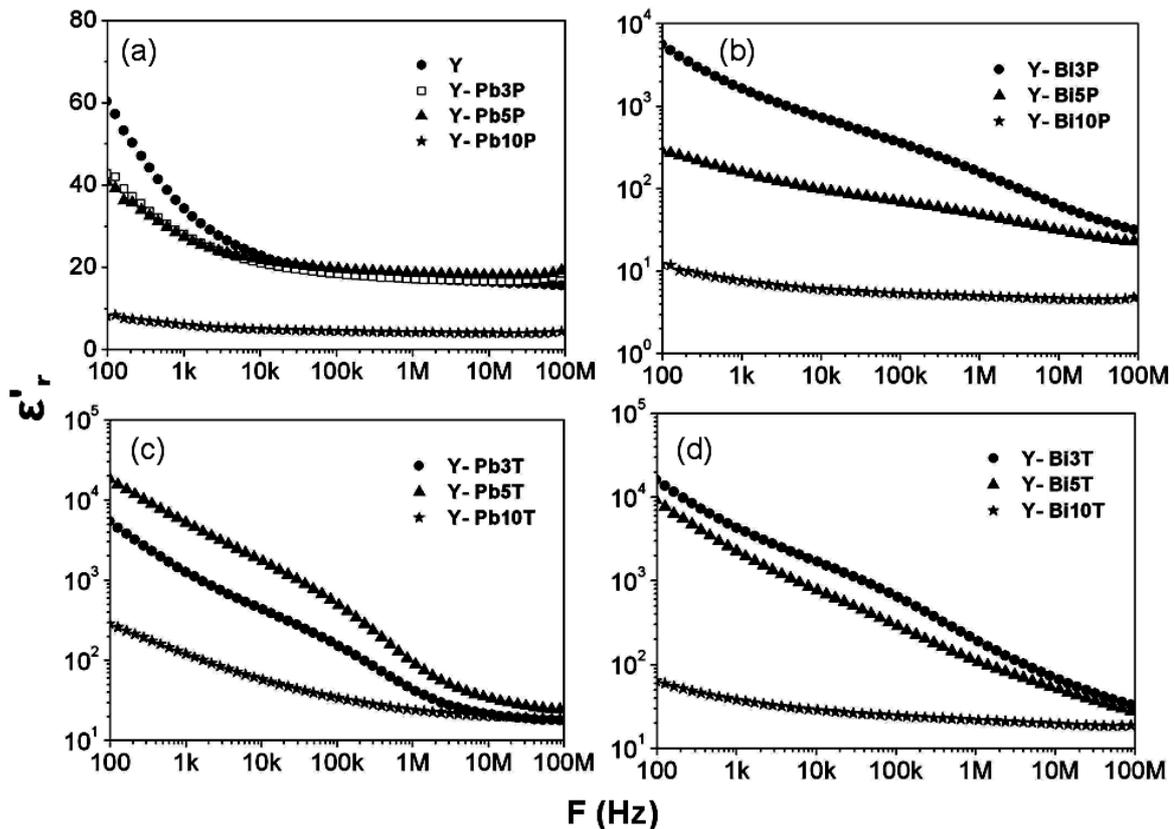


Figura 5.13 – Variação da permissividade dielétrica com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras

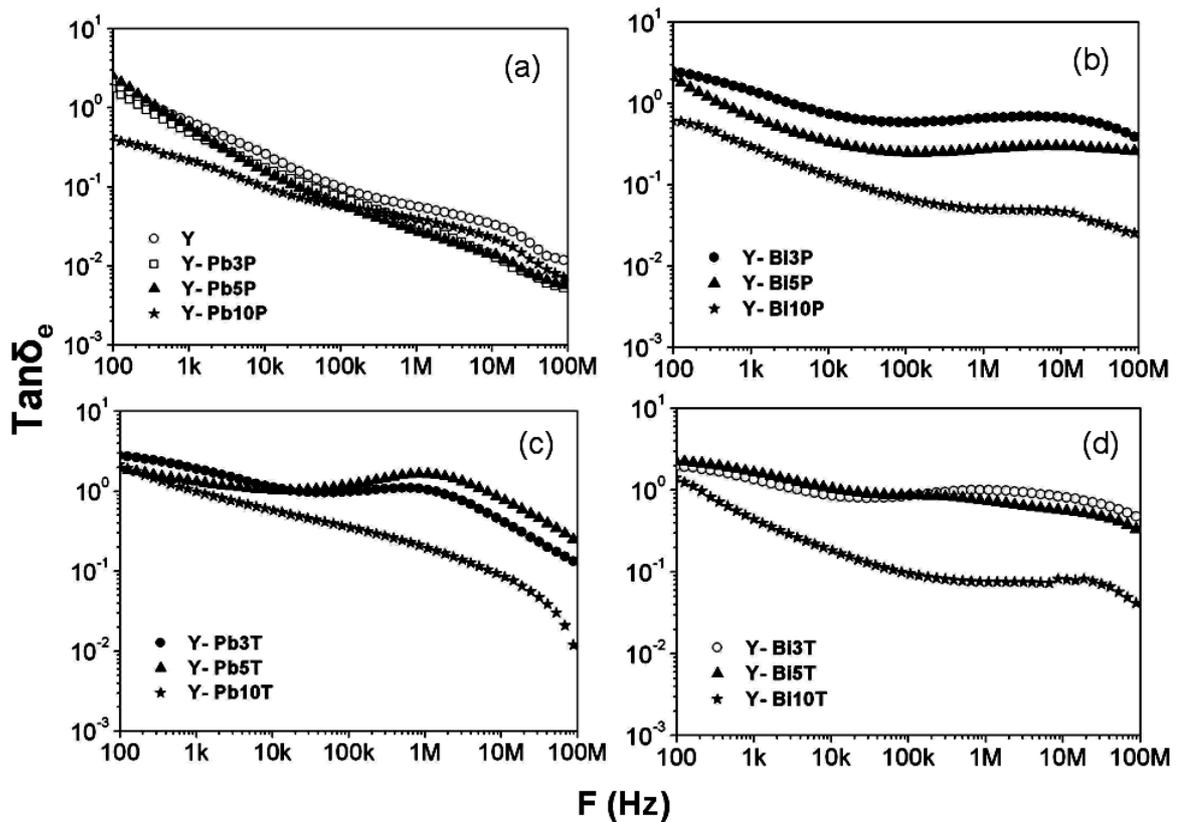


Figura 5.14 - Variação da tangente de perdas dielétricas com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras

A densidade experimental (obtida pela picnometria ou método de Arquimedes) e a densidade teórica foram obtidas para as amostras (Tabela 5.4). O menor valor de densidade relativa foi observado para a amostra Y – Bi5P (81.21 %) e o maior valor para a amostra Y – Pb10P (98.29%). Para a densidade relativa de 94.21 % (amostra Y – Pb3P) foi observado o menor valor da tangente de perdas dielétricas ($Tan\delta_e = 1.03 \times 10^{-2}$).

Considerando as amostras Y - Bi3T, Y - Bi5T e Y - Bi10T preparadas com o ligante TEOS podemos observar que a adição de Bi_2O_3 promoveu maiores valores de densidade relativa iguais a 89.79 %, 92.12 % e 94.16 %, respectivamente (ver tabela 5.4), e além disso, a menores valores na tangente de perdas dielétricas em 100MHz, iguais a 4.84×10^{-1} , 3.27×10^{-1} e 4.81×10^{-2} , respectivamente (ver tabela 5.3).

Tabela 5.3 - Permissividade dielétrica (ϵ'_r) e tangente de perdas dielétrica ($Tan\delta_e$) em Radio frequência para as amostras sinterizadas a 1150°C por 4h à temperatura ambiente (300 K)

Amostras	100Hz		10kHz		1MHz		100MHz	
	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$
Y	60.6	20.6x10 ⁻¹	23.0	2.59x10 ⁻¹	17.6	5.63x10 ⁻²	15.6	1.12x10 ⁻²
Y - Pb3P	43.0	16.8x10 ⁻¹	21.1	1.75x10 ⁻¹	17.3	3.41x10 ⁻²	19.5	1.03x10 ⁻²
Y - Pb5P	40.8	25.5x10 ⁻¹	21.9	1.54x10 ⁻¹	18.8	2.76x10 ⁻²	19.8	1.21x10 ⁻²
Y - Pb10P	8.2	44.8x10 ⁻²	5.0	9.83x10 ⁻²	4.3	3.94x10 ⁻²	4.6	8.00x10 ⁻²
Y - Bi3P	5590.0	24.7x10 ⁻¹	740.0	7.45x10 ⁻¹	157.0	6.59x10 ⁻¹	30.8	3.66x10 ⁻¹
Y - Bi5P	293.0	20.5x10 ⁻¹	97.9	3.39x10 ⁻¹	48.5	2.75x10 ⁻¹	23.0	2.61x10 ⁻¹
Y - Bi10P	12.1	59.8x10 ⁻²	6.0	1.28x10 ⁻¹	4.9	5.00x10 ⁻²	4.9	2.54x10 ⁻²
Y - Pb3T	5310.0	27.9x10 ⁻¹	430.0	11.2x10 ⁻¹	43.2	10.5x10 ⁻¹	18.1	1.34x10 ⁻¹
Y - Pb5T	18000.0	19.3x10 ⁻¹	1720.0	10.3x10 ⁻¹	93.6	16.6x10 ⁻¹	24.5	2.52x10 ⁻¹
Y - Pb10T	283.0	21.5x10 ⁻¹	57.7	57.6x10 ⁻²	24.2	20.0x10 ⁻²	19.0	1.09x10 ⁻²
Y - Bi3T	15800.0	19.6x10 ⁻¹	1690.0	86.3x10 ⁻²	196.0	9.89x10 ⁻¹	32.2	4.84x10 ⁻¹
Y - Bi5T	9010.0	22.7x10 ⁻¹	771.0	10.4x10 ⁻¹	111.0	7.45x10 ⁻¹	26.8	3.27x10 ⁻¹
Y - Bi10T	63.5	13.9x10 ⁻¹	28.6	18.4x10 ⁻²	21.9	7.59x10 ⁻²	19.1	4.18x10 ⁻²

As amostras Y - Pb3P, Y - Pb5T, Y - Bi5T e Y - Bi10T apresentam um aumento no valor da permissividade dielétrica em 100MHz com o aumento do valor da densidade relativa das amostras. È notório, e foi observado que todas as amostras preparadas com PVA apresentaram valores de tangente de percas dielétricas menores se comparadas com as outras preparadas com TEOS em 100MHz, com exceção da amostra Y – Pb10P. Todas as amostras utilizando-se o ligante TEOS tiveram maiores valores de tangente de percas dielétricas e permissividade dielétrica em 100MHz se compararmos a amostra Y, com exceção da amostra Y – Pb10T ($Tan\delta_e = 1.09x10^{-2}$, ver tabela 5.3).

Sendo assim, optou-se em escolher as amostras preparadas com PbO e PVA, mais precisamente a série Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P para analisar o comportamento da hexaferrita com a variação de temperatura 313 – 493 K. Isso será discutido com detalhes nas seções seguintes. Essa escolha foi devido aos menores valores de tangente de perdas dielétrica, e excelentes valores de permissividade dielétrica observados em maiores frequências, pois as mesmas podem ser potencialmente futuras aplicações em dispositivos que operam em RF e microondas.

Tabela 5.4 – Valores de densidades obtidas para as amostras

	d (teórica)	d (experimental)	Densidade relativa
Amostras	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(%)
Y	5.45	4.99	91.55
Y - Pb3P	5.70	5.37	94.21
Y - Pb5P	5.65	5.00	88.49
Y - Pb10P	5.27	5.18	98.29
Y - Bi3P	5.93	5.16	87.01
Y - Bi5P	5.80	4.71	81.21
Y - Bi10P	5.39	4.93	91.47
Y - Pb3T	5.85	5.17	88.37
Y - Pb5T	5.75	5.58	97.04
Y - Pb10T	5.57	5.08	91.20
Y - Bi3T	5.88	5.28	89.79
Y - Bi5T	5.84	5.38	92.12
Y - Bi10T	5.48	5.16	94.16

A condutividade AC (σ_{ac}) foi calculada dos dados dielétricos usando a relação empírica, $\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta_e$, onde ω é a frequência angular, e ϵ_0 é a permissividade livre do espaço. A Figura 5.15 mostra a variação da condutividade AC com a frequência (100Hz - 100MHz), à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras. Em geral os resultados das medidas revelam dispersão em σ_{ac} com relação à frequência.

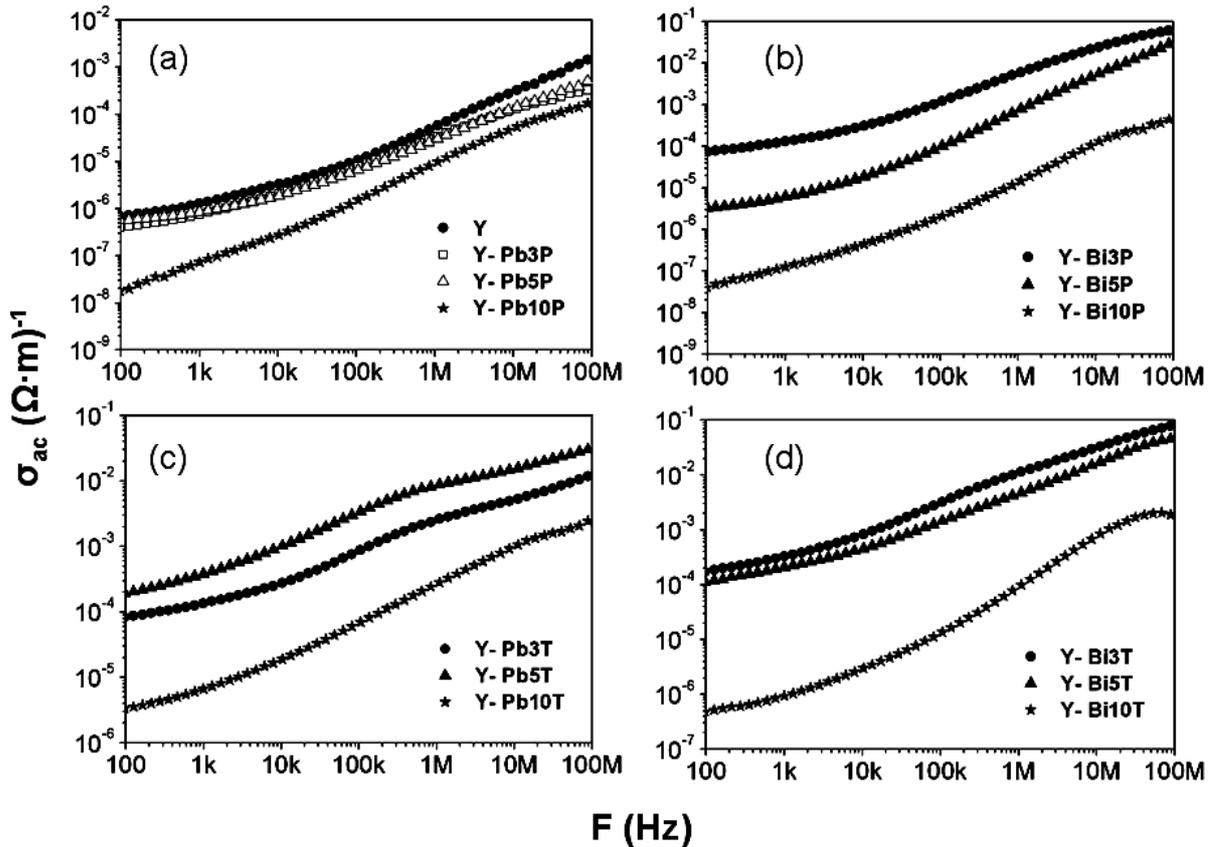


Figura 5.15 – Variação da condutividade AC com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras

Todas as amostras apresentam um aumento no valor de σ_{ac} com o aumento da frequência. Essa dispersão na condutividade elétrica para as ferritas policristalinas foi explicada com base no fenômeno de polarização interfacial que se forma devido à estrutura não homogênea das hexaferritas.

De acordo com o modelo de Maxwell e Wagner, e a teoria de Koops (KOOPS, 1951), as ferritas são consideradas capacitores de múltiplas camadas, as quais consistem de densas camadas condutivas (grãos) com $(\sigma_1, \varepsilon_1, d_1$ – condutividade, constante dielétrica e espessura, respectivamente) separadas por finas camadas resistivas (contorno de grão) com $(\sigma_2, \varepsilon_2 e d_2)$.

A impedância desse capacitor de múltiplas camadas pode ser expressa por:

$$Z^{-1} = R^{-1} + j\omega C \quad (5.1)$$

de acordo com a Eq. 5.1, acima de certa frequência o inverso da impedância desse capacitor e consequentemente a σ_{ac} aumenta com o aumento da frequência. ($\omega = 2\pi f$, frequência angular), R e C são a resistência e capacitância equivalente em paralelo do material, respectivamente

Parâmetros no processo de transporte elétrico no material podem ser analisados via módulo complexo. Esse formalismo representa uma boa aproximação baseada na análise de polarização. As curvas do módulo elétrico são mais expressivas para sistemas dielétricos com menores valores de capacitância. A variação das partes real e imaginária do módulo complexo, M' e M'' em função da frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras é mostrado nas Figs. 5.16 e 5.17, respectivamente usando-se as Eqs. (5.2 e 5.3).

$$M' = \frac{\varepsilon_r'}{a} \quad (5.2)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon_r''}{a} \quad (5.3)$$

onde $a = (\varepsilon_r')^2 + (\varepsilon_r'')^2$

Na Fig. 5.16 o valor de M' é muito pequeno (aproximadamente nulo) na região de baixa frequência. À medida que a frequência vai aumentando o valor de M' aumenta e tende a atingir um valor máximo de $M_\infty = 1/\varepsilon_\infty$ para frequências mais altas para todas as amostras.

Esse comportamento pode ser atribuído pela ausência de força restauradora governando a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico induzido. Esse fenômeno reforça o fenômeno de condução devido ao longo tempo de mobilidade dos portadores de carga.

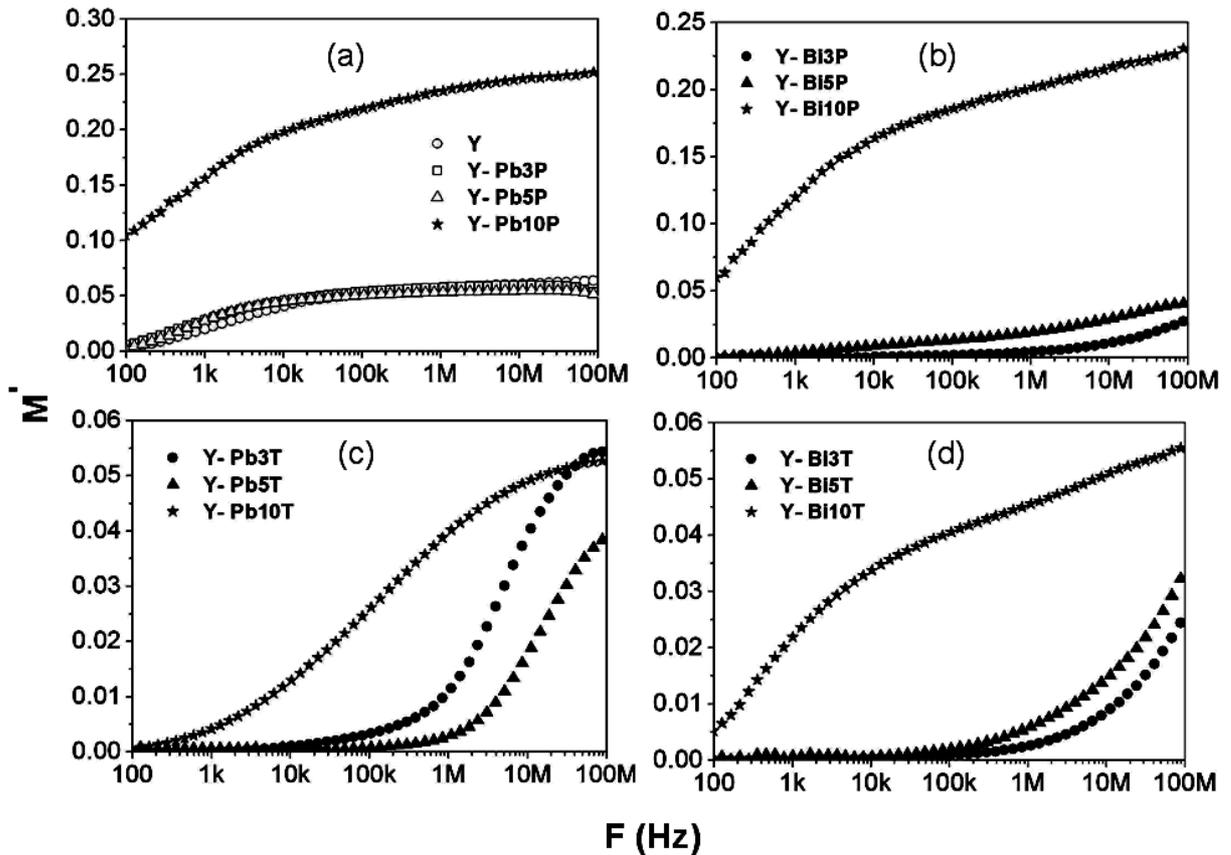


Figura 5.16 – Variação do módulo elétrico real com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras

Na Fig. 5.17 observamos os valores de M'' em função da frequência, onde aparecem picos de relaxação para todas as amostras. Os padrões de picos fornecem uma variedade de informações relativas no processo de transporte dos portadores de carga, tais como, mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência. Na Fig. 17a apresenta um pico de relaxação em 2kHz (M'')_{MAX} volta de 100MHz, e para 10% nós temos 0.014 para a amostra Y. Podemos observar o deslocamento desses picos assimétricos para baixas frequências com o aumento da adição de PbO. Além disso, a altura dos picos aumenta lentamente na medida em que cresce a adição de PbO. Das Figs. 17a e 17b observa-se que para 3% e 5% de Bi₂O₃ existe um pico de relaxação por a diminuição na frequência de ressonância para a região de 200Hz a 500kHz. Para a adição com PbO (Figs. 17a) o efeito é menos significativo e para a Fig. 17c as menores adições (3% e 5% de PbO) apresenta picos por volta de 4MHz a 11MHz, e diminui para 100kHz para 10% de PbO. Os picos de relaxação que se deslocam para baixas frequências podem indicar uma faixa de frequência na qual os íons confinados nos sítios podem estar transitando nas vizinhanças do mesmo. E o deslocamento dos picos de M'' para altas frequências pode ser atribuído ao

movimento dos íons que estão espacialmente confinados dentro de poços de potenciais (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006).

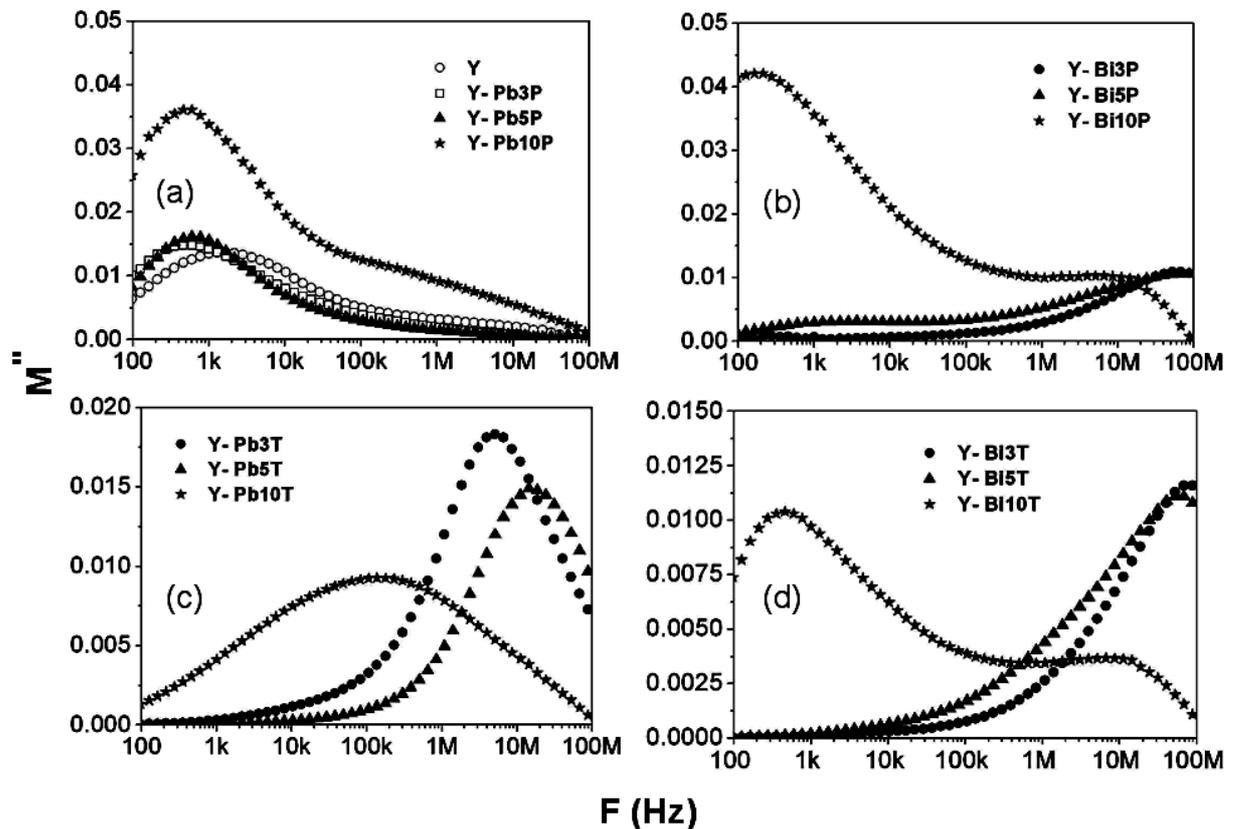


Figura 5.17 - Variação do módulo elétrico imaginário com a frequência à temperatura ambiente (300 K) para todas as amostras

5.4.2 Análise dielétrica em função da temperatura

Depois de analisarmos, e discutirmos as propriedades dielétricas em rádio frequência de todas as amostras, à temperatura ambiente (300 K), É necessário agora no presente trabalho mostrar , e descrever o comportamento dessas e de outras propriedades estudadas com a variação de temperatura (313 – 493 K) para a série Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P em RF. Essas 4 (quatro) amostras apresentaram conjuntamente os menores valores de perdas dielétricas, e maiores valores de permissividade dielétrica para a adição dos óxidos e ligantes sob investigação, à temperatura ambiente.

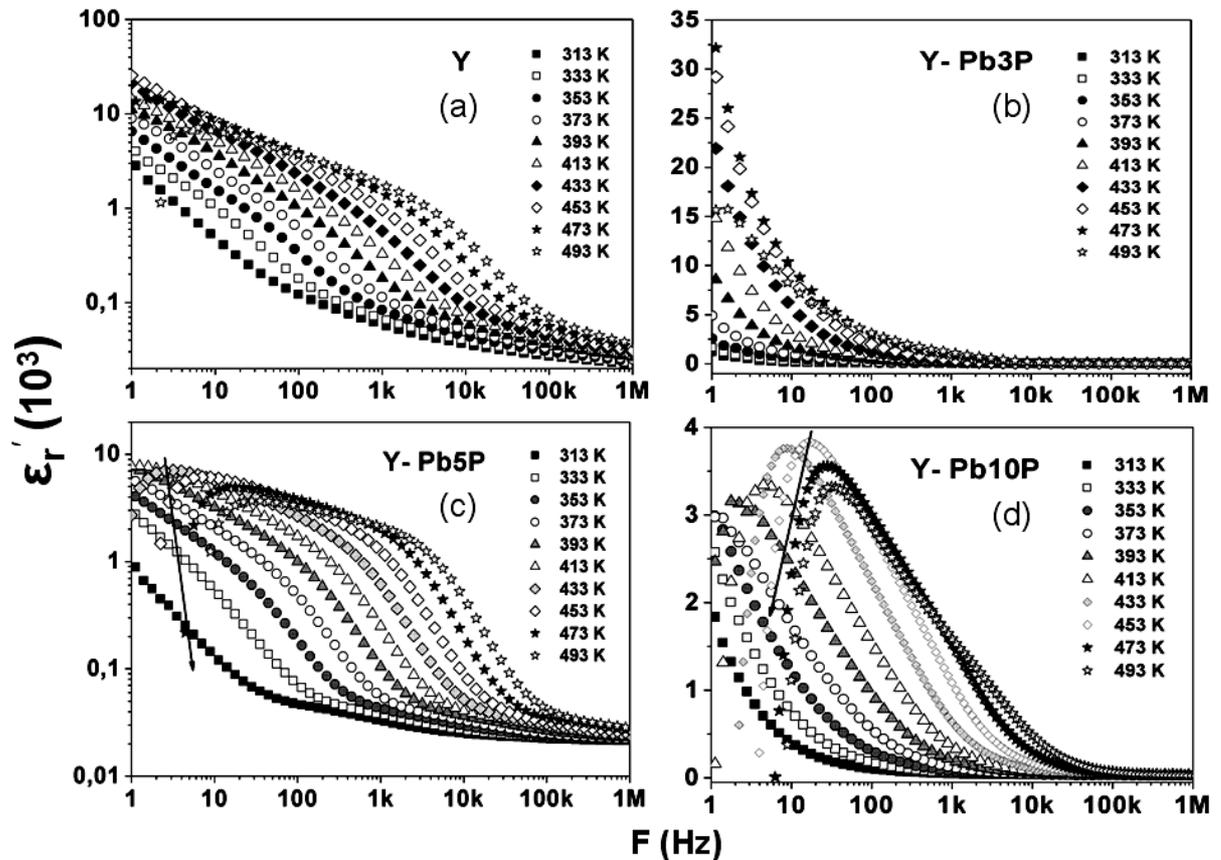


Figura 5.18 – Variação da Permissividade dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P

A variação da permissividade dielétrica real, ou constante dielétrica, em função da frequência e da temperatura é mostrado na Figura 5.18. Podemos observar que o valor da permissividade dielétrica diminui com o aumento da frequência, e aumenta para valores maiores de temperatura. As setas nas Figs. 5.18c e 5.18d indicam um efeito dispersivo para os maiores valores de temperatura em baixa frequência, o que poderia ser atribuído a eletrodo, carga espacial ou fenômeno de borda.

A Figura 5.19(a-d) mostra a variação da tangente de perdas dielétrica com a frequência e temperatura para a série Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P, respectivamente. Observamos que: 1) o valor da tangente de perda dielétrica diminui com o aumento da frequência e são aproximadamente nulos para frequências próximas de 1MHz para as 4 (quatro) amostras investigadas; 2) o valor da tangente de perda dielétrica aumenta com o aumento da temperatura para as 4 (quatro) amostras estudadas; 3) a adição de PbO provocou a diminuição dos valores da tangente de perdas dielétricas para frequências abaixo de 100 KHz; 4) as setas nas Figs. 5.19a, 5.19c e 5.19d indicam dispersão em baixa frequência com o aumento da

temperatura que pode ser atribuída a efeito de eletrodo, carga espacial ou a algum efeito de borda e 5) a seta menor na Fig. 5.19c indica um pico de perda próximo de 100 KHz que também aparece nas Figs. 5.19a e 5.19d.

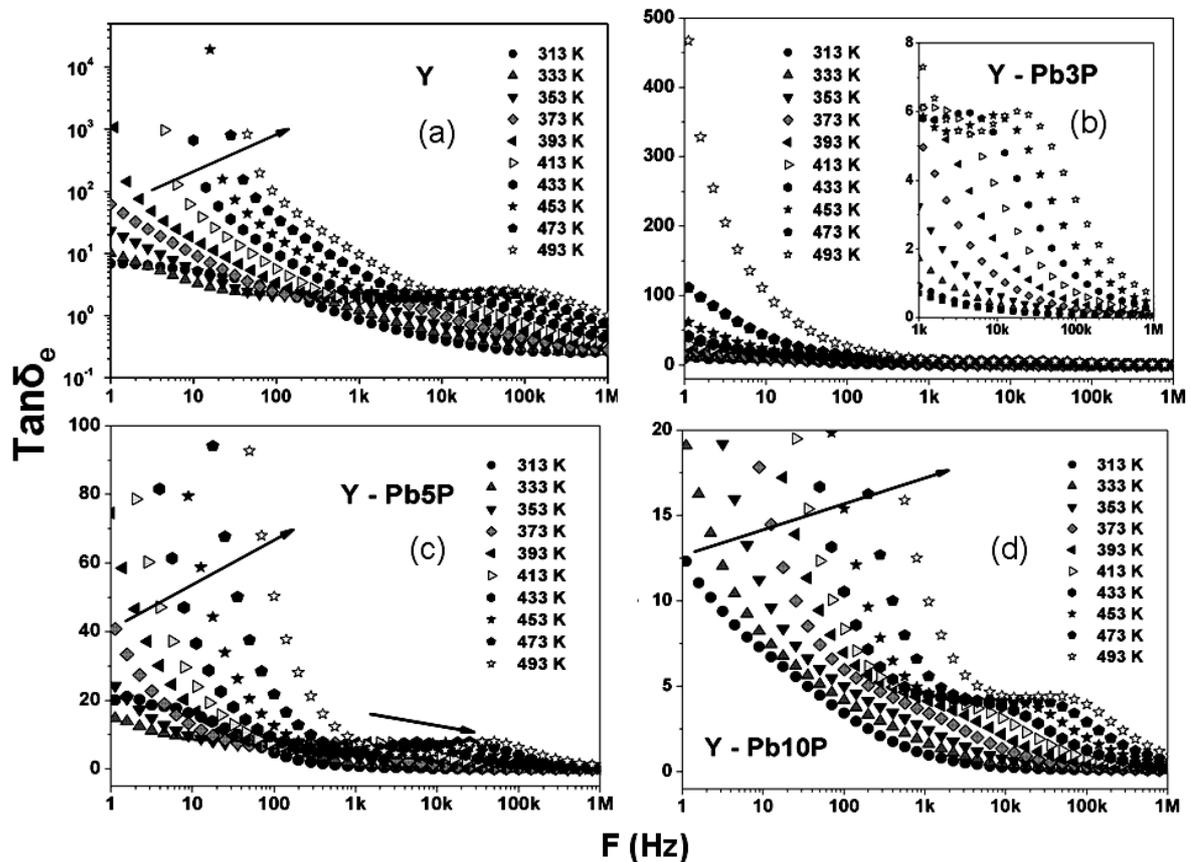


Figura 5.19 – Variação da tangente de perdas dielétrica em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P

As Tabelas 5.5 e 5.6 mostram os valores da permissividade dielétrica ϵ_r' e da tangente de perdas dielétricas $Tan\delta_e$ para as amostras analisadas em função da temperatura para as respectivas frequência de 1 kHz e 100 kHz obtidos dos dados das Figs. 5.18 e 5.19. Podemos observar que as amostras têm alta constante dielétrica, ou seja, $\epsilon_r' > 7$ (COSTA, 2007) em baixa e alta frequência, além de perdas pequenas da ordem de 10^{-1} , o que torna essa hexaferrita bastante atrativa para fabricação de dispositivos que operem em RF.

Tabela 5.5 – Valores de ϵ'_r e $Tan\delta_e$ em função da temperatura em 1 kHz

Amostras	Y		Y-Pb3P		Y-Pb5P		Y-Pb10P	
Temp.	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$
313 K	57.0	8.5×10^{-1}	34.0	6.9×10^{-1}	33.0	8.8×10^{-1}	40.0	10.5×10^{-1}
333 K	67.0	11.9×10^{-1}	35.0	9.3×10^{-1}	37.0	17.1×10^{-1}	50.0	17.2×10^{-1}
353 K	84.0	17.4×10^{-1}	38.0	17.2×10^{-1}	43.0	36.2×10^{-1}	70.0	25.9×10^{-1}
373 K	114.0	21.5×10^{-1}	45.0	32.4×10^{-1}	56.0	64.6×10^{-1}	120.0	35.2×10^{-1}
393 K	182.0	26.5×10^{-1}	63.0	52.0×10^{-1}	105.0	75.7×10^{-1}	200.0	42.3×10^{-1}
413 K	327.0	18.5×10^{-1}	109.0	62.2×10^{-1}	249.0	63.6×10^{-1}	360.0	45.3×10^{-1}
433 K	573.0	20.8×10^{-1}	224.0	61.1×10^{-1}	614.0	49.1×10^{-1}	640.0	45.6×10^{-1}
453 K	959.0	29.7×10^{-1}	441.0	58.2×10^{-1}	1260.0	42.0×10^{-1}	1084.0	47.0×10^{-1}
473 K	1445.0	50.2×10^{-1}	785.0	60.2×10^{-1}	1945.0	46.7×10^{-1}	1530.0	58.7×10^{-1}
493 K	1770.0	95.1×10^{-1}	1140.0	76.9×10^{-1}	2120.0	79.7×10^{-1}	1590.0	107.1×10^{-1}

Tabela 5.6 - Valores de ϵ'_r e $Tan\delta_e$ em função da temperatura em 100 kHz

Amostras	Y		Y-Pb3P		Y-Pb5P		Y-Pb10P	
Temp.	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$	ϵ'_r	$Tan\delta_e$
313 K	27.0	2.7×10^{-1}	22.0	0.8×10^{-1}	20.0	0.7×10^{-1}	30.0	1.3×10^{-1}
333 K	28.0	2.9×10^{-1}	22.0	0.9×10^{-1}	20.0	1.0×10^{-1}	30.0	1.6×10^{-1}
353 K	30.0	3.4×10^{-1}	22.0	1.25×10^{-1}	20.0	1.6×10^{-1}	30.0	2.1×10^{-1}
373 K	33.0	4.3×10^{-1}	24.0	1.76×10^{-1}	30.0	2.8×10^{-1}	30.0	3.2×10^{-1}
393 K	36.0	5.5×10^{-1}	20.0	2.77×10^{-1}	30.0	4.7×10^{-1}	30.0	5.1×10^{-1}
413 K	39.0	7.5×10^{-1}	30.0	4.44×10^{-1}	30.0	7.7×10^{-1}	40.0	8.2×10^{-1}
433 K	43.0	10.4×10^{-1}	30.0	7.41×10^{-1}	30.0	13.2×10^{-1}	40.0	12.8×10^{-1}
453 K	49.0	15.1×10^{-1}	30.0	12.3×10^{-1}	30.0	22.9×10^{-1}	40.0	19.8×10^{-1}
473 K	56.0	20.7×10^{-1}	30.0	20.9×10^{-1}	30.0	40.1×10^{-1}	50.0	29.2×10^{-1}
493 K	69.0	25.4×10^{-1}	30.0	34.3×10^{-1}	40.0	62.5×10^{-1}	70.0	3.93×10^{-1}

A dependência da condutividade AC com a frequência e temperatura é mostrado na Figura 5.20 para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P. Existe dispersão nos valores da condutividade com relação a frequência, visivelmente a partir de 100 Hz para as 4 (quatro) amostras. Podemos observar também que existe um aumento nos valores da condutividade com o aumento da temperatura para as amostras estudadas. O fenômeno de dispersão na condutividade pode ser analisado comumente usando-se a lei de Jonscher. O mecanismo de transporte elétrico pode ser explicado pela ativação térmica dos portadores de carga entre dois sítios separados por uma barreira de energia. Dos resultados obtidos na Figura 5.20 para a condutividade DC (1 Hz) para todas as temperatura as amostras seguem a relação de Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$), onde σ_0 é o chamado fator pré-exponencial; E_a a energia de ativação; K a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

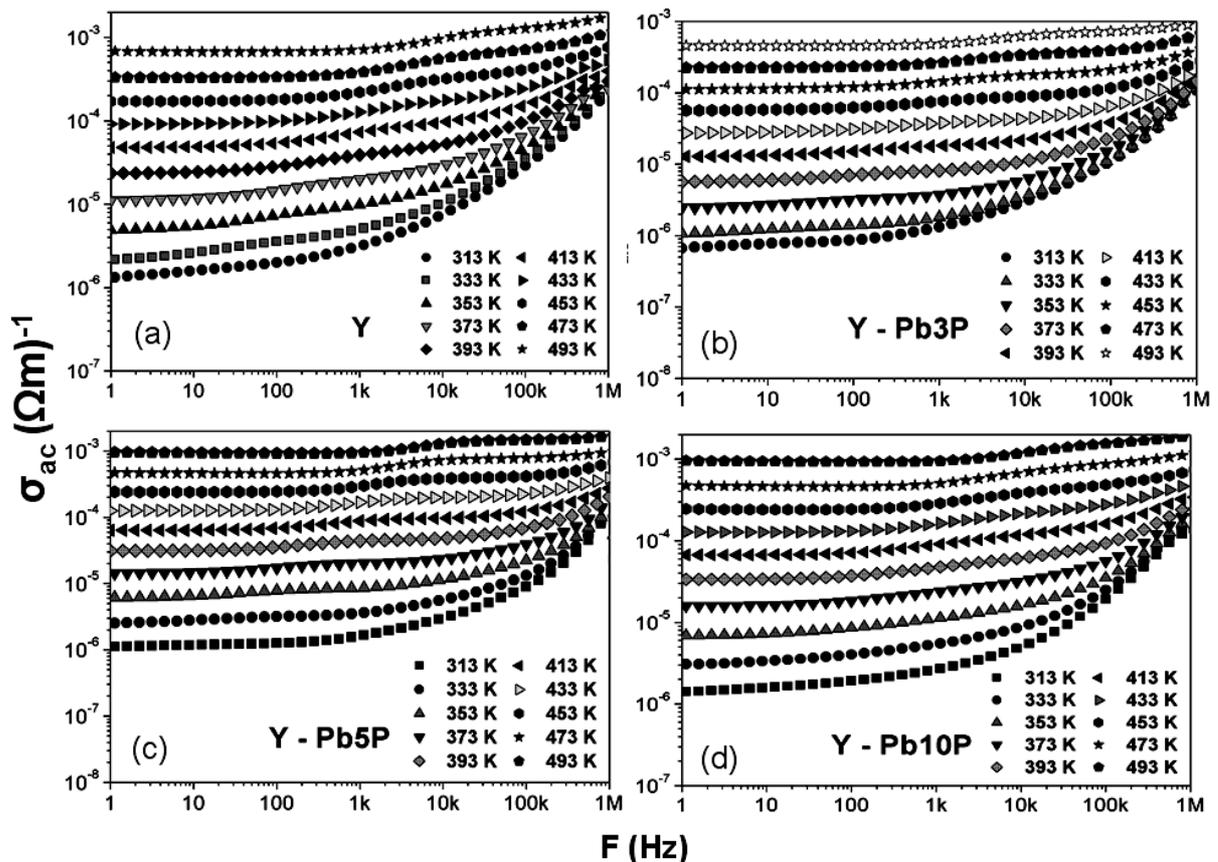


Figura 5.20 – Variação da condutividade AC em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P

A variação da parte real e imaginária da impedância em função da temperatura e frequência é mostrado nas Figuras 5.21 e 5.22. A Fig. 5.21 representando a parte real da impedância (Z') e sua dependência com a variação de temperatura (313 K– 493 K) e frequência para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P, e podemos observar que a parte real da impedância ou resistência diminui com o aumento da temperatura, e também existe uma diminuição dos valores de Z' com o aumento da frequência. A diminuição do valor da impedância com o aumento da frequência indica a possibilidade do aumento na condutividade AC com o aumento da frequência. As setas nas Figs. 5.21(a-d) indicam a convergência dos valores da impedância real no domínio de alta frequência devido à liberação de possíveis cargas espaciais, ou conseqüentemente a diminuição da barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais (ASHOK KUMAR et al., 2006).

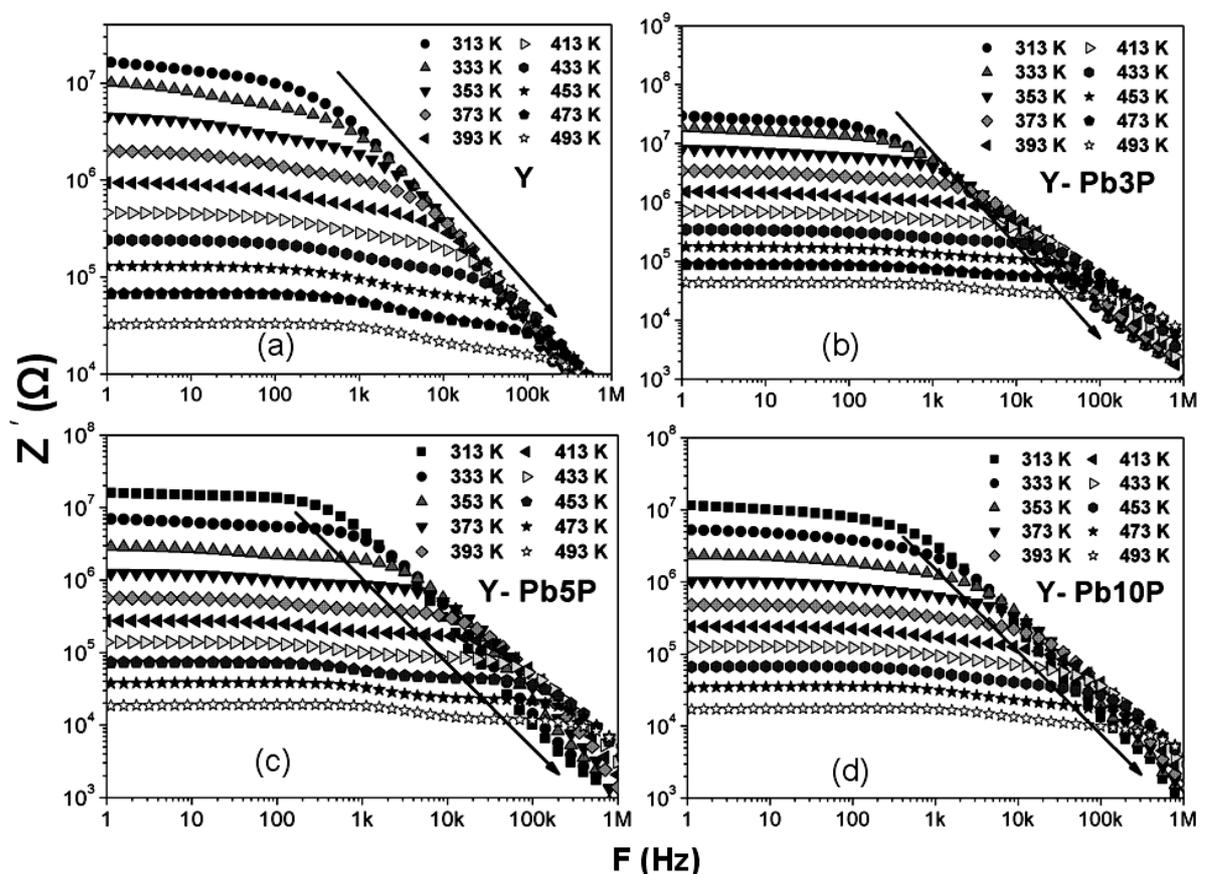


Figura 5.21 – Variação da parte real da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P

A Figura 5.22 representa a variação da parte imaginária da impedância (Z'') para diferentes temperaturas para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P. Este gráfico é

adequado para avaliação da frequência de relaxação da maioria dos componentes resistivos em RF. Nessas curvas de perdas temos importantes características observadas: 1) o aparecimento de dois picos indicados pelas setas nas Figs. 5.22(a-d); 2) a posição dos picos desloca-se para os valores de frequência maior com o aumento da temperatura; 3) os valores de Z'' diminui e desloca-se para o valor das maiores frequências com o aumento da temperatura; 4) o primeiro picos à esquerda tipicamente mais largo, e o segundo pico à direita tipicamente mais estreito e simétrico e 5) a altura dos picos diminuem com o aumento da temperatura. A convergência de todas as curvas acima de 10kHz pode ser devido à liberação de cargas espaciais.

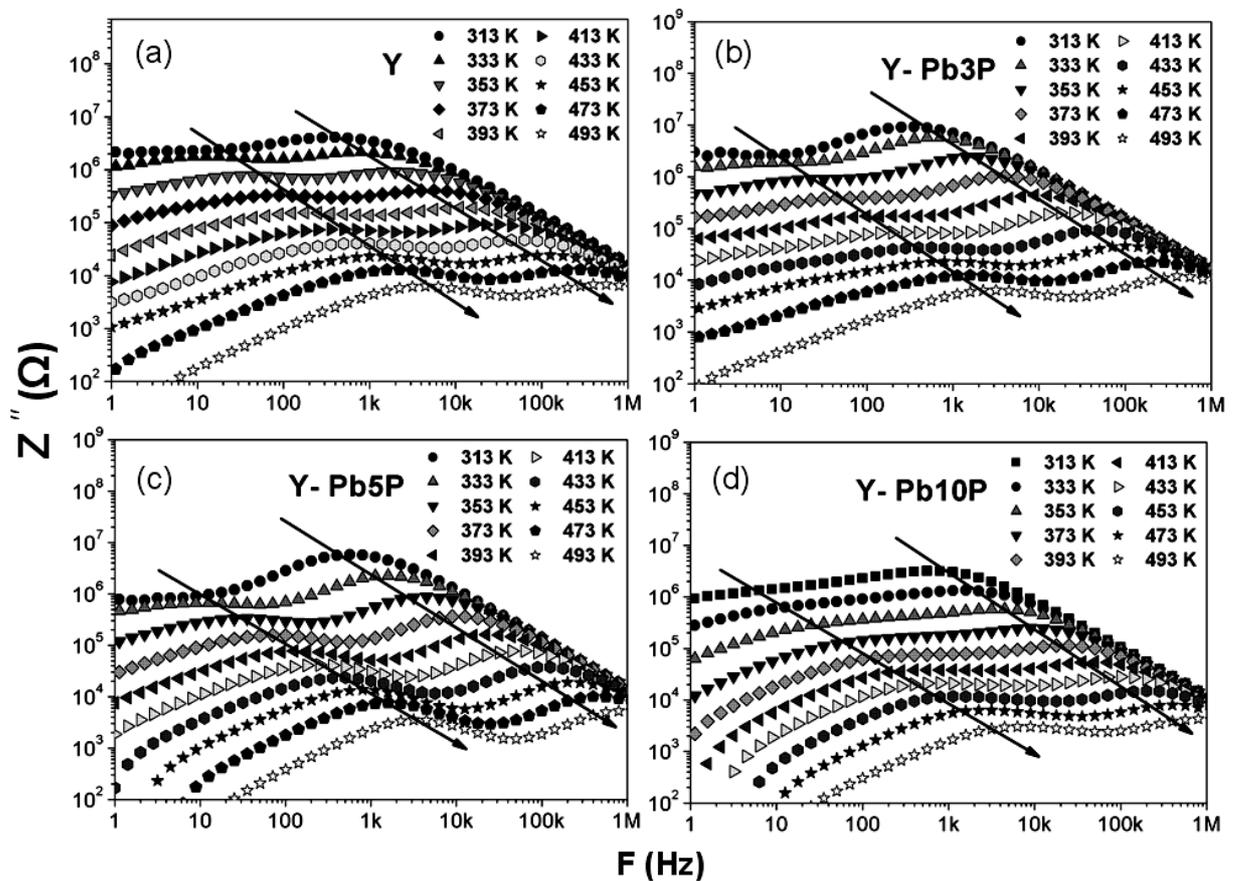


Figura 5.22 – Variação da parte imaginária da impedância em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P

A Figuras 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26 mostram os gráficos da parte real (Z') vs. parte imaginária (Z'') da impedância obtidos para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P, respectivamente. Dois semicírculos aparecem para todas as curvas em diferentes

temperaturas. Os menores diâmetros em baixas frequências representam pequenas resistências e diminuem com aumento da temperatura. A frequência que faz separação entre o efeito de baixa e alta frequência desloca-se para à esquerda, ou seja, menores valores de impedância (resistência) com o aumento da temperatura.

Os semicírculos no contexto dos gráficos de impedância comumente descrevem os efeitos de grão “bulk” e contorno de grão “grain boundary” (interface) (JAMNIK, 2001; ABDULLAH; YUSOFF, 2001). As formas dos picos aparecem nas regiões de alta, e depois em baixa frequência. Os dois semicírculos podem ser representados por duas combinações em paralelo de resistência, R e capacitância C conectadas em série. Uma ramificação relaciona-se com grão “bulk” e outra com o contorno de grão “grain boundary” para a amostra (ver Fig. 5.23). Os elementos correspondentes no circuito são R_g , C_g e R_{gb} , C_{gb} para grão e contorno de grão “grain boundary”, respectivamente.

As respectivas impedâncias são dadas por:

$$Z_g = \frac{R_g}{1 + i\omega R_g C_g} \quad (5.4)$$

$$Z_{gb} = \frac{R_{gb}}{1 + i\omega R_{gb} C_{gb}} \quad (5.5)$$

As componentes real e imaginária da impedância total do circuito equivalente são dadas por:

$$Z' = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \quad (5.6)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_g C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \left(R_{gb} \frac{\omega R_{gb} C_{gb}}{1 + (\omega R_{gb} C_{gb})^2} \right) \quad (5.7)$$

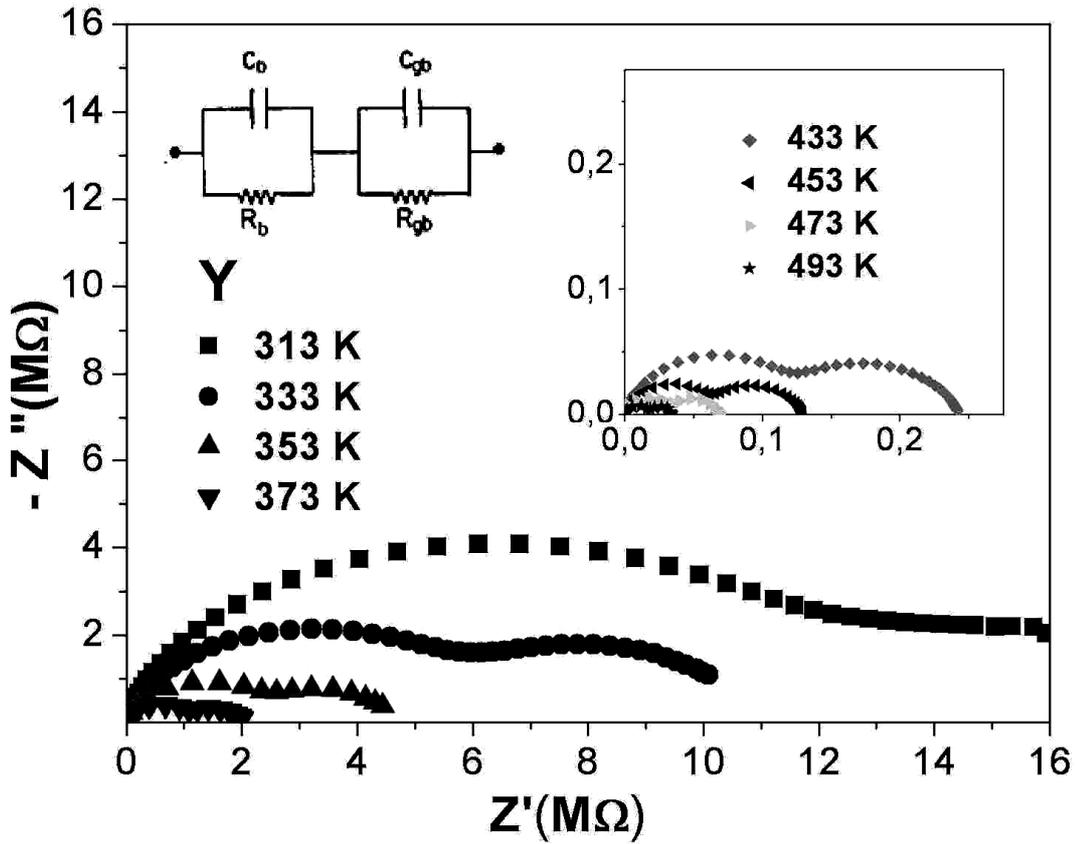


Figura 5.23 – Variação de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y

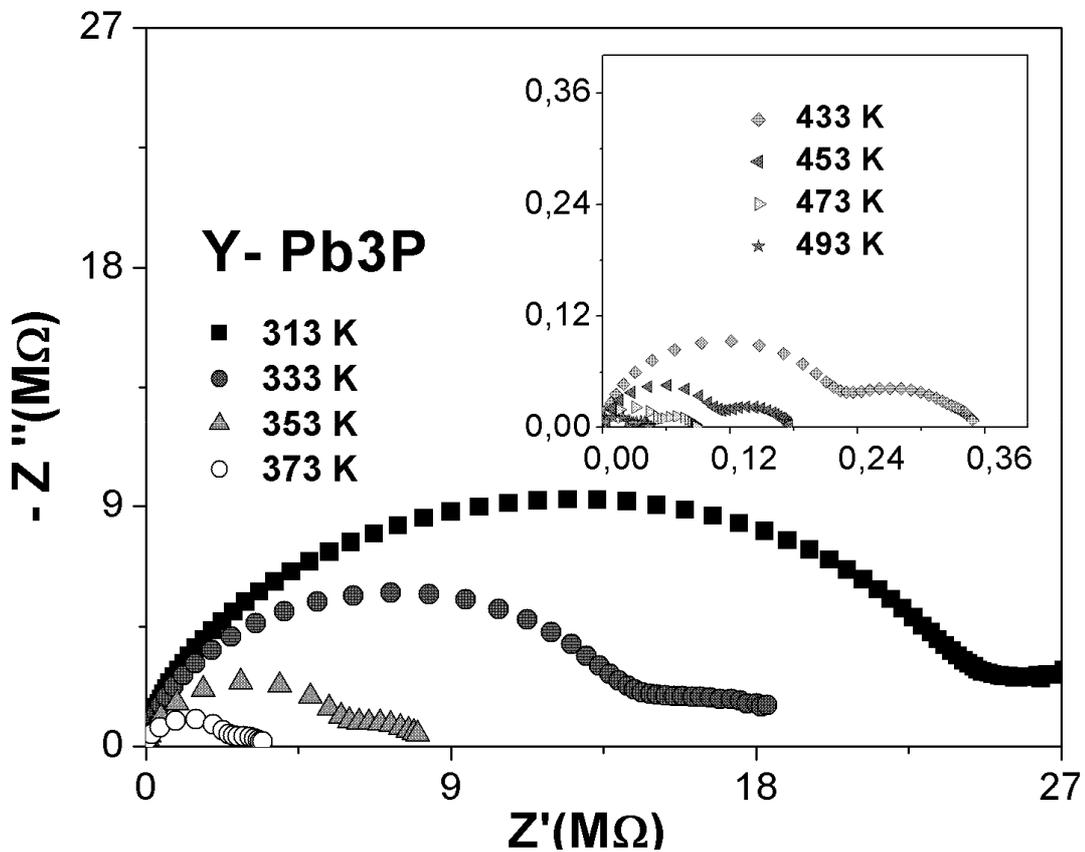


Figura 5.24 - de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y – Pb3P

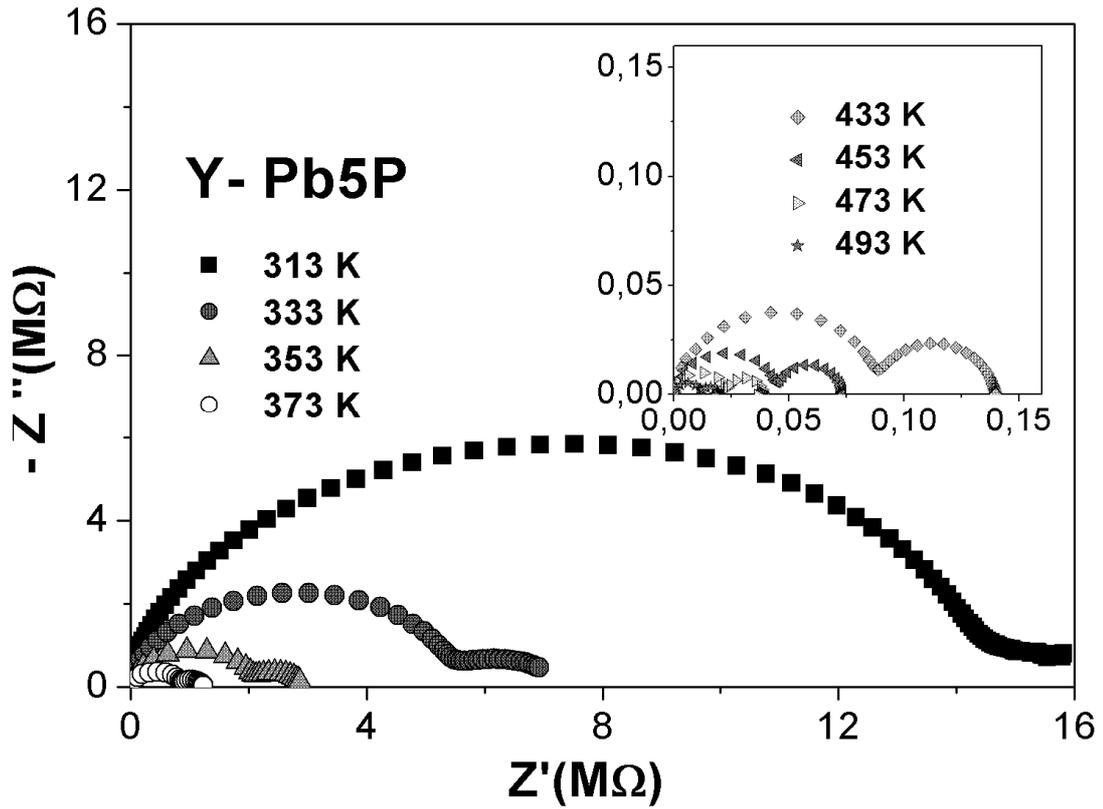


Figura 5.25 - de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y – Pb5P

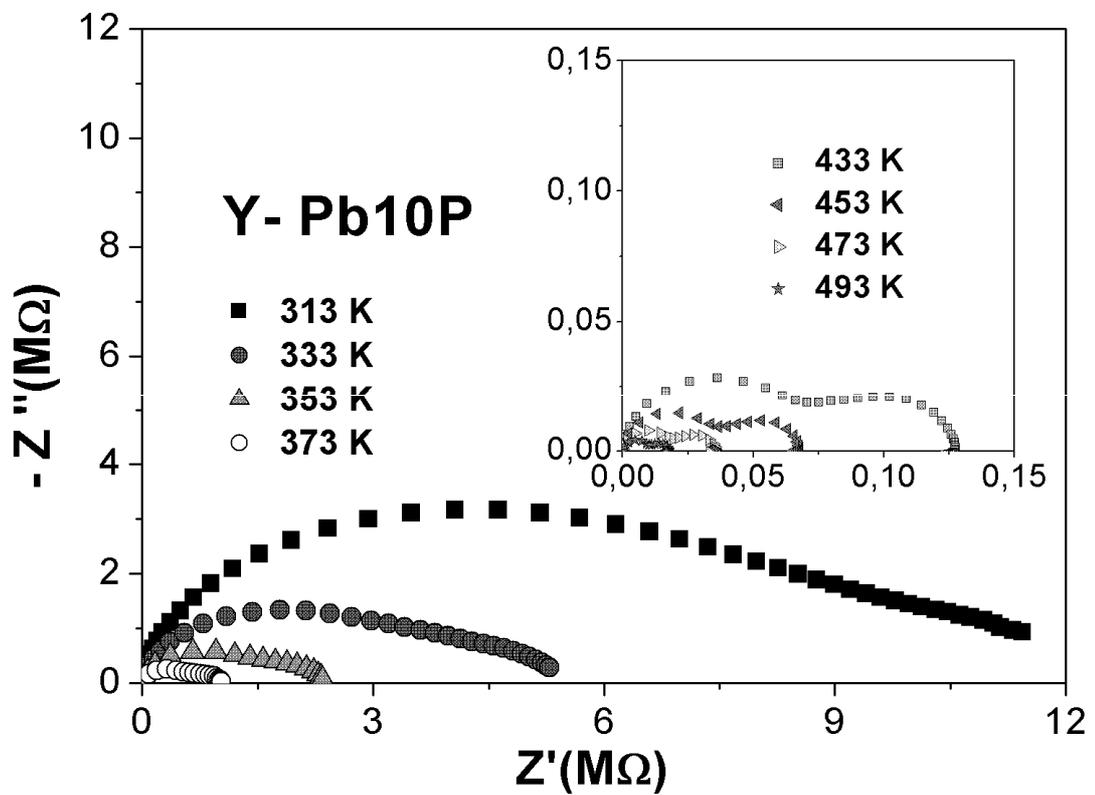


Figura 5.26 - de Z'' vs. Z' para diferentes temperaturas para a amostra Y – Pb10P

Cada elemento RC da origem a um arco de semicírculo no plano complexo de impedância. A posição relativa do arco depende da resistência e capacitância. A resistência e capacitância do contorno de grão é comumente maior que a do grão, e isso, é observado nas Figs. 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26. O primeiro semicírculo corresponde ao efeito de grão em alta frequência, e o segundo semicírculo, ao efeito do contorno de grão (fenômeno de condução) em baixa frequência. Para as temperaturas de 313 K e 333 K o efeito, ou fenômeno de contorno de grão não é tão visível, porém acima dessa temperatura percebemos dois efeitos totalmente diferentes. Os valores de Z' e σ_{dc} para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P, Y – Pb10P em 1 Hz é dado na Tabela 5.7. Podemos observar que existe uma diminuição dos valores de impedância com o aumento da temperatura para diferentes concentrações dos íons Pb^{+2} , e a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Para a adição de 3% de PbO é observado um aumento dos valores de impedância, e para as adições maiores de 5% e 10% de PbO os valores de impedância são menores.

Tabela 5.7 – valores de Z' e σ_{dc} em função da temperatura em 1 Hz

	Y		Y-Pb3P		Y-Pb5P		Y-Pb10P	
	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹	Z' (M Ω)	σ_{dc} (10^{-6}) ($\Omega.m$) ⁻¹
313 K	16.47	1.32	29.33	0.66	15.79	1.11	11.46	1.41
333 K	10.08	2.16	18.32	1.06	6.95	2.52	5.30	3.05
353 K	4.48	4.89	8.01	2.44	2.87	6.11	2.35	6.91
373 K	1.99	11.04	3.46	5.65	1.23	14.21	1.02	15.84
393 K	0.93	23.51	1.53	12.79	0.56	31.17	0.48	33.74
413 K	0.46	47.95	0.72	27.34	0.27	63.68	0.24	67.29
433 K	0.24	91.36	0.35	56.36	0.14	125.82	0.13	128.36
453 K	0.13	171.13	0.17	111.64	0.07	241.13	0.06	245.13
473 K	0.07	330.16	0.09	222.52	0.04	468.56	0.03	473.18
493 K	0.03	682.46	0.04	455.76	0.02	951.02	0.02	952.13

Os efeitos de condutividade podem ser suprimidos analisando-se os dados na representação do módulo elétrico. O módulo elétrico torna-se próximo devido a sua reciprocidade com a permissividade dielétrica complexa, e é um análogo dielétrico para estudar esses fenômenos (MCCRUM; READ; WILLIAMS, 1967).

O formalismo presente no módulo complexo é importantíssimo e conveniente ferramenta para determinar, analisar e interpretar a dinâmica de aspectos envolvidos no processo de transporte elétrico nos materiais, tais como, condutividade e tempo de relação para os portadores de carga, para sistemas cuja capacitância é pequena.

Do ponto de vista físico, o módulo elétrico corresponde à relaxação do campo elétrico nos materiais quando o deslocamento elétrico permanece constante. A utilidade da representação do módulo elétrico na análise das propriedades de relaxação tem sido demonstrada para cerâmicas policristalinas, e até ferritas (LIU et al., 2003; LEON; LUCIA; SANTAMARÍA, 1998; RICHERT; WAGNER, 1998).

A variação da parte real do módulo elétrico M' em função da frequência para diferentes temperaturas é mostrado na Figura 5.27. Os valores observados para o módulo elétrico são muito pequenos (aproximadamente nulos) para a região de baixas frequência, assim como ocorreu para as amostras analisadas à temperatura ambiente (300 K). Com o aumento da frequência percebemos que o valor do módulo tende a atingir um valor máximo de $M_{\infty}=1/\varepsilon_{\infty}$ para altas frequências para todas as temperaturas, sendo mais notório esse comportamento com a variação de temperatura, comparando-se ao estudo prévio das amostras à temperatura ambiente.

E, assim como no caso sem variação de temperatura, podemos atribuir esse efeito à ausência de força restauradora governando a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico induzido. Essas características podem indicar que fenômenos relativos à polarização de eletrodos podem ser negligenciados no material (CHOWDARI; GOPALKRISHNNAN, 1987). Além disso, esse tipo de comportamento reforça os fenômenos condutivos devido ao longo tempo de mobilidade dos portadores de carga (SAHA; SINHA, 2005; PADMASREE; KANCHAN; KULKAMI, 2006).

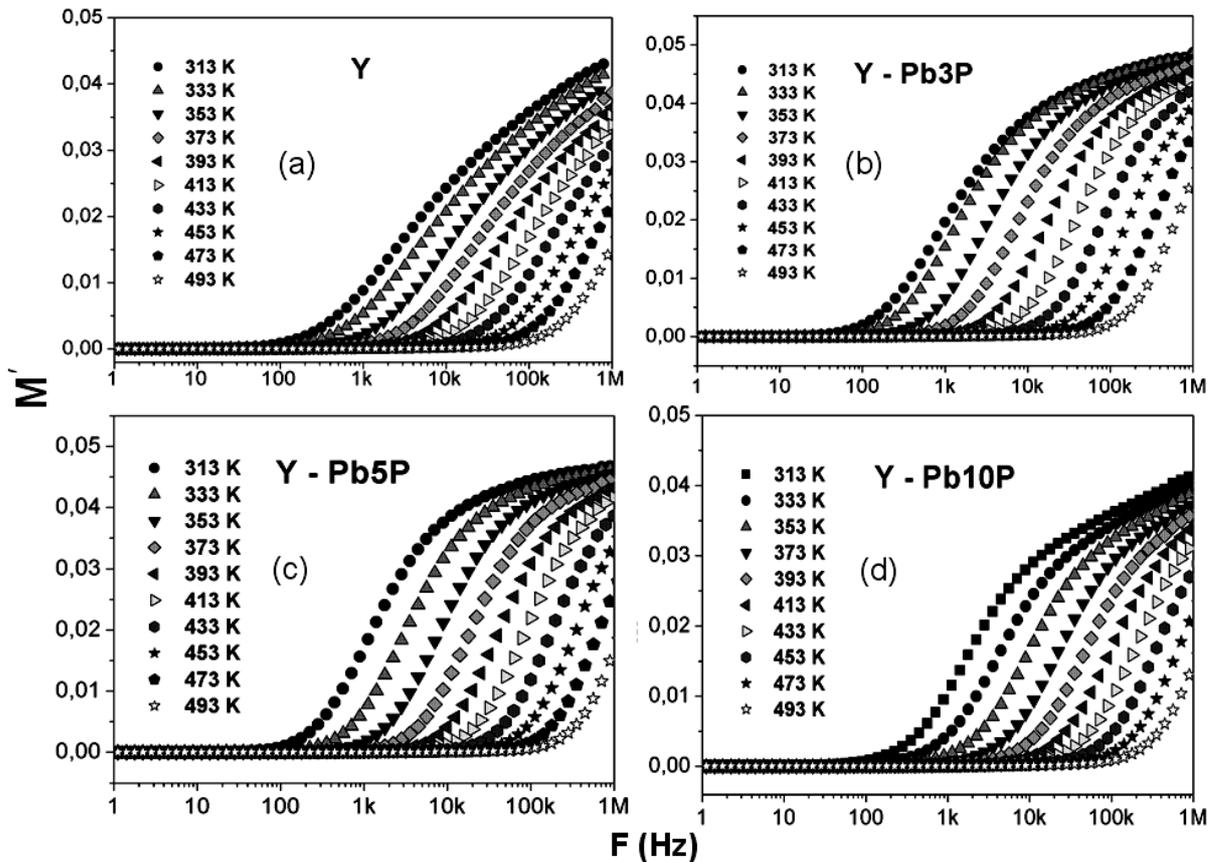


Figura 5.27 – Variação do módulo elétrico real em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P

A dependência da parte imaginária do módulo elétrico M'' com a frequência exibe um valor máximo na Figura 5.28 para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P. Observamos que as posições dos picos deslocam-se para valores maiores de frequência à medida que o valor da temperatura aumenta (ilustrado pelas setas na Fig. 5.28). Esses padrões também fornecem informações relacionadas com processos de condução elétrica, relaxação da condutividade, e dinâmica de íons em função da frequência e temperatura.

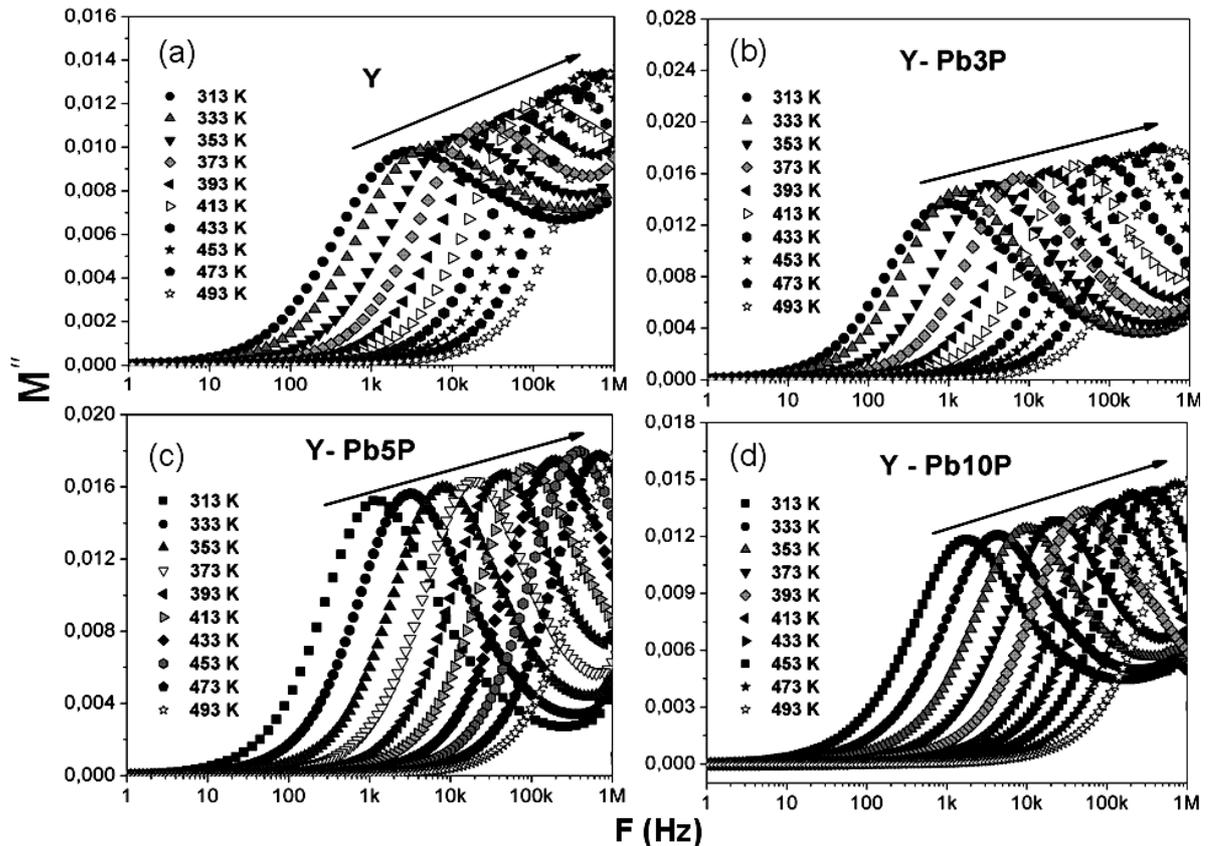


Figura 5.28 – Variação do módulo elétrico imaginário em função da frequência e da temperatura para as amostras (a) Y, (b) Y – Pb3P, (c) Y – Pb5P e (d) Y – Pb10P

A região de frequência abaixo do valor máximo de pico determina uma faixa na qual os portadores de carga movem-se sob longas distâncias respeitando a escala microestrutural em questão. Para as frequências acima do valor máximo de pico (alta frequência) os portadores de cargas encontram-se confinados em poços de potencial, movendo-se em curtas distâncias. Na região onde o pico aparece é um indicativo de transição de faixa da mobilidade longa para a curta, com o aumento da frequência e temperatura para os portadores de carga envolvidos no processo. Este tipo de comportamento do espectro do módulo elétrico é sugestivo na dependência que a temperatura exerce no tipo de mecanismo na condução elétrica (transporte de carga) no sistema investigado. As vizinhanças do pico máximo indicam uma propagação de relaxação com diferentes tempos constante, e um processo de relaxação do tipo Não-Debye no material. A frequência f_{\max} correspondente ao valor de pico máximo M'' carrega o provável tempo de relaxação τ_{σ} obedecendo a condição $2\pi f_{\max} \tau_{\sigma} = 1$, e sua variação com a temperatura é mostrado nas Figs. 5.23-5.26.

Dos dados obtidos na Tabela 5.7 para os valores de condutividade dc para todas as temperaturas, e dos resultados observados na Fig. 5.28 (valor da frequência de pico máximo) obtemos as Figuras 5.29-5.32. A natureza da variação de σ_{dc} (1Hz) vs. $10^3/T$ e f_{max} (pico máximo, Fig. 5.28) vs. $10^3/T$ com a temperatura obedece a relação de Arrhenius ($\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$ ou $f = f_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$), onde: σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais; E_a é a energia de ativação; K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

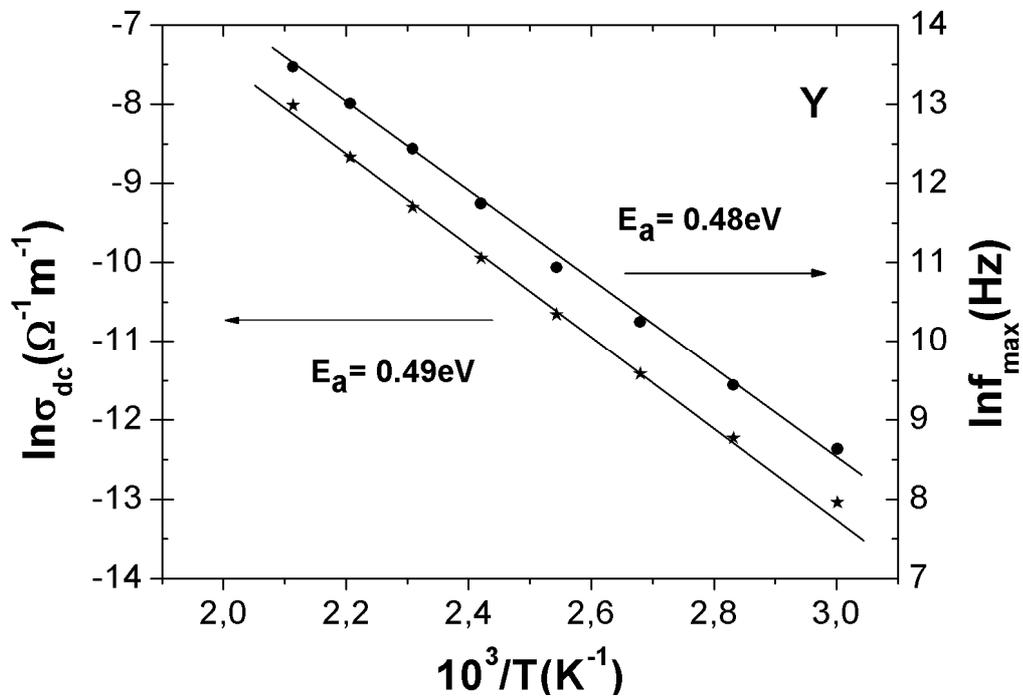


Figura 5.29 – Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para a amostra Y

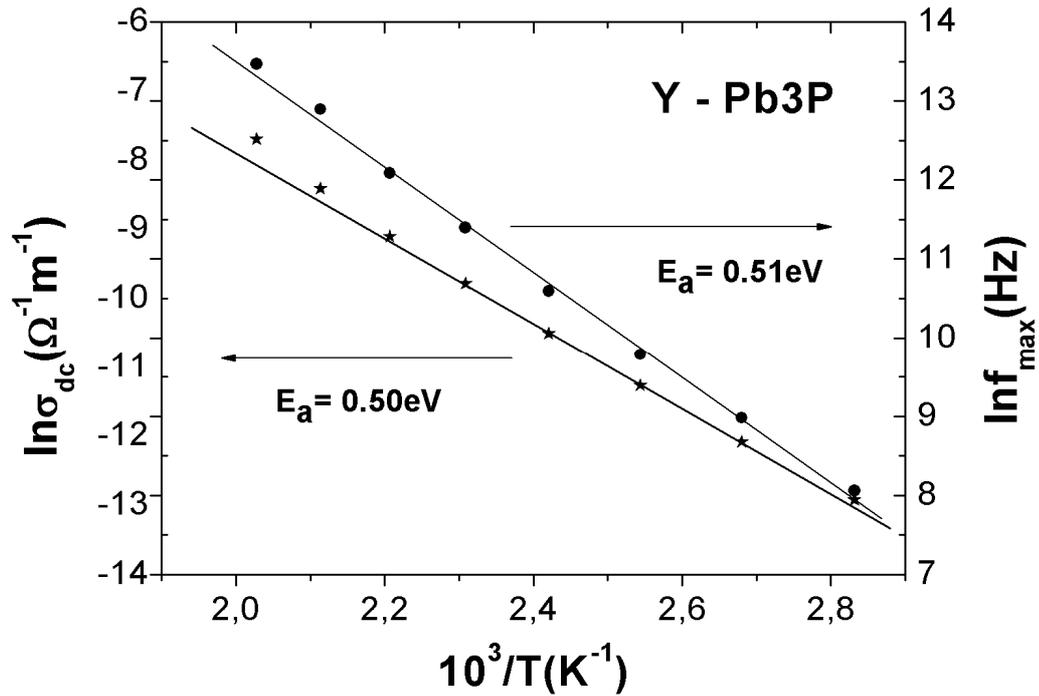


Figura 5.30 – Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para a amostra Y – Pb3P

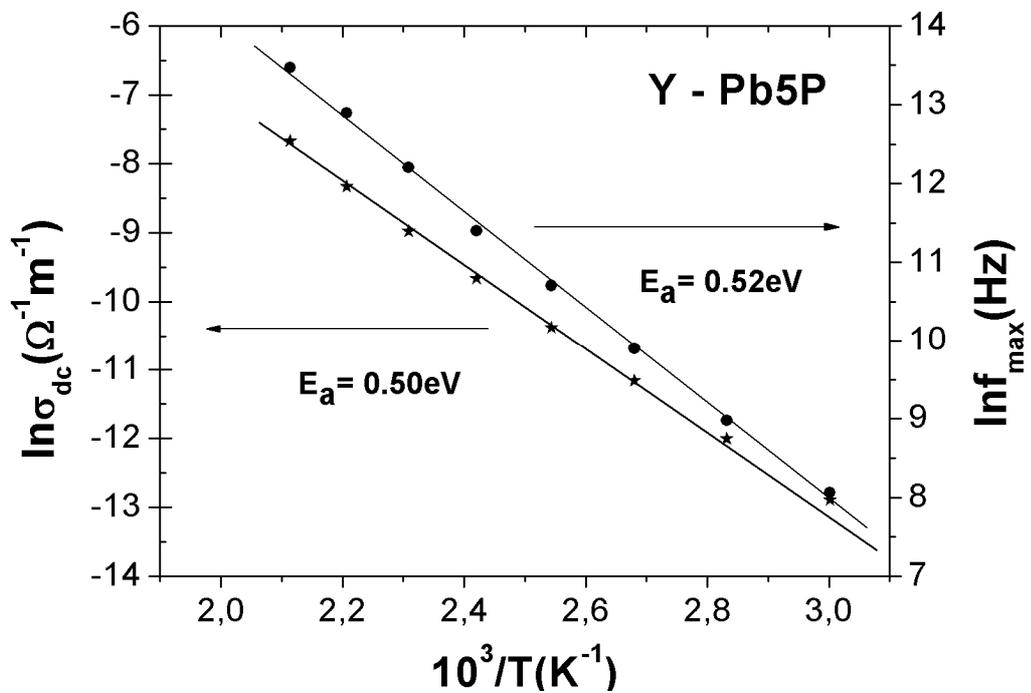


Figura 5.31 – Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para a amostra Y – Pb5P

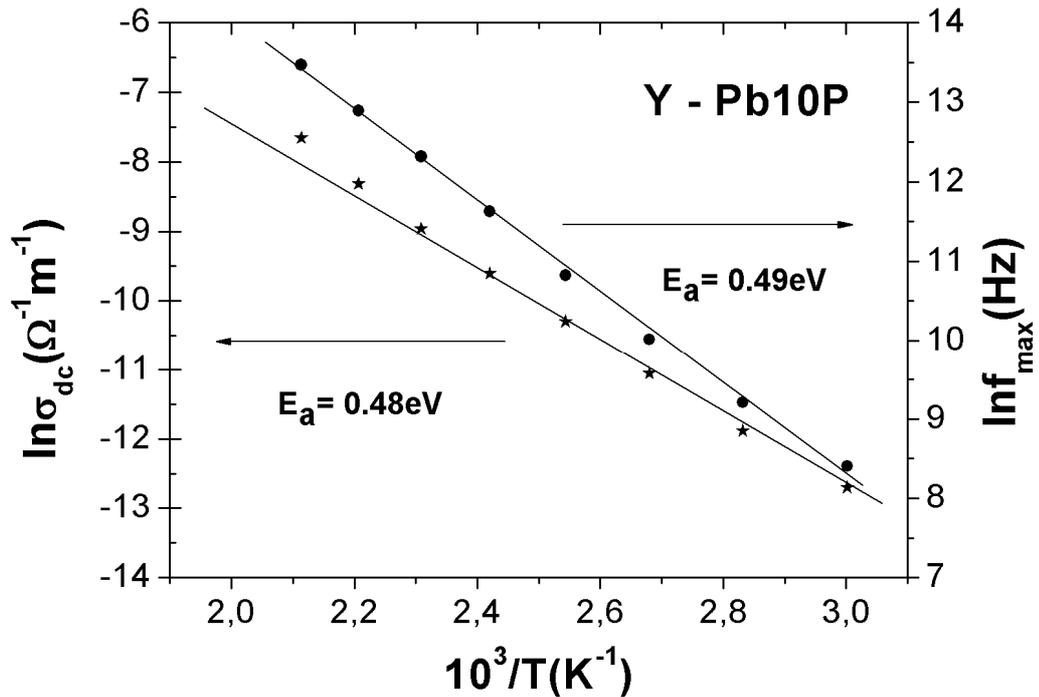


Figura 5.32 - Variação de σ_{dc} vs. $10^3/T$ e f_{max} vs. $10^3/T$ para a amostra Y – Pb10P

A energia de ativação calculada através do espectro do módulo é comparada com o valor obtido da condutividade. Os valores comparados da energia de ativação para ambos os espectros indicam que nesse processo de condução e relaxação temos o mesmo tipo de portadores de carga envolvidos (BARIK; MAHAPATRA; GHOUDHARY, 2006). Na Tabela 5.8 temos os valores da energia de ativação obtidos do módulo (parte imaginária do módulo elétrico), e a energia de ativação calculada da condutividade dc em 1Hz, a diferentes temperaturas, para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P.

Tabela 5.8 - Energias de ativação

	Y	Y-Pb3P	Y-Pb5P	Y-Pb10P
Energia de ativação obtida através do módulo elétrico	0.48 eV	0.51 eV	0.52 eV	0.49 eV
Energia de ativação obtida através da condutividade dc	0.49 eV	0.50 eV	0.50 eV	0.48 eV

5.5 Análise em microondas

As amostras estudadas em microondas utilizando a técnica Hakki-Coleman tiveram que obedecer a proporção 2:1 em suas dimensões D(diâmetro):h(altura) para ser possível a identificação do modo TE₀₁₁ para caracterização da hexaferrita Co₂Y. A Tabela 5.9 sumariza os valores obtidos para ϵ_r' e $Tan\delta_e$ em suas respectivas frequências de ressonância.

Tabela 5.9 – Valores de D:h, f_r , ϵ_r' e $Tan\delta_e$ em microondas *

Amostras	D : h	f_r (GHz)	ϵ_r'	$Tan\delta_e$
Y	2,00	4,72	28,96	4,41E-02
Y- Pb3P	2,02	4,81	32,19	3,71E-02
Y- Pb5P	1,98	4,82	32,22	3,88E-02
Y- Pb10P	2,00	4,80	32,89	5,08E-02
Y- Bi3P	2,01	4,73	36,33	4,89E-02
Y- Bi5P	2,01	4,73	35,56	5,04E-02
Y- Bi10P	2,14	4,76	37,75	5,14E-02
Y- Pb3T	2,02	4,72	33,65	5,01E-02
Y- Pb5T	2,00	4,73	34,10	5,40E-02
Y- Pb10T	1,99	4,72	34,06	5,41E-02
Y- Bi3T	1,99	4,73	36,89	5,38E-02
Y- Bi5T	2,02	4,72	36,83	5,24E-02
Y- Bi10T	2,01	4,72	36,12	5,48E-02

* Medidas de microondas obtidas através do procedimento Hakki-Coleman. Dimensões das amostras: D(diâmetro) e h(altura), f_r (frequência de ressonância), ϵ_r' (permissividade dielétrica) e $Tan\delta_e$ (tangente de perdas dielétricas)

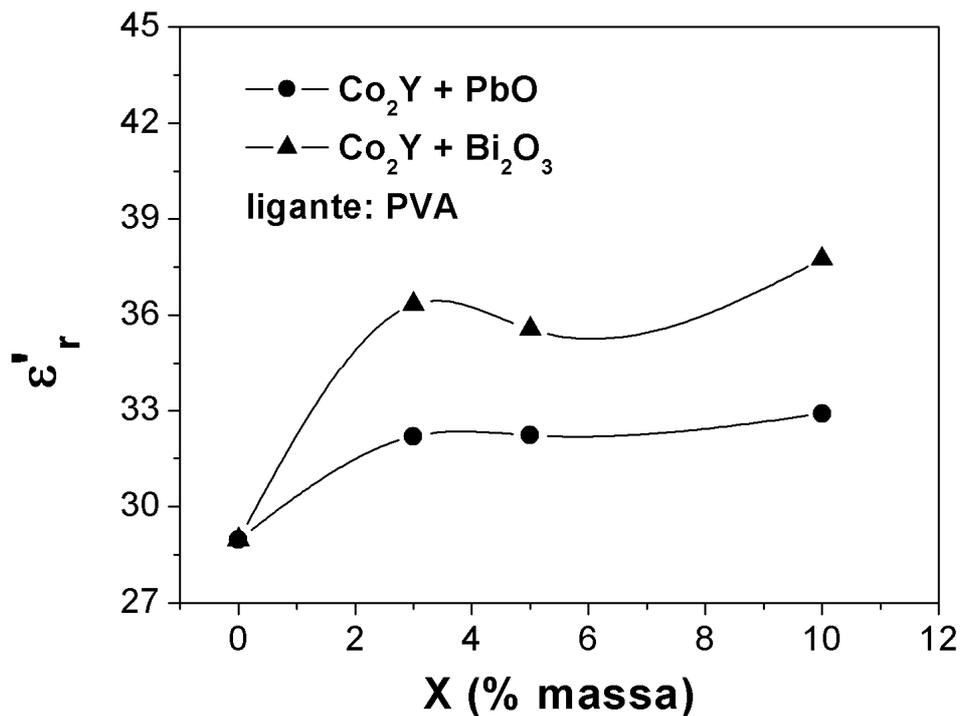


Figura 5.33 - Variação da constante dielétrica (ϵ') em função da concentração de PbO e Bi_2O_3 para o ligante PVA

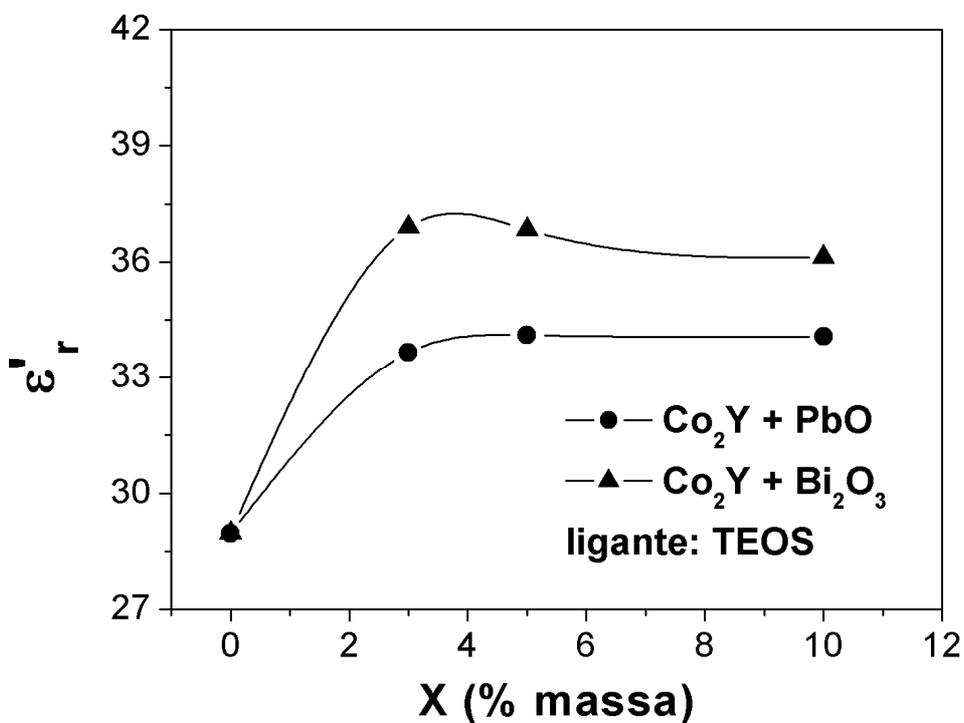


Figura 5.34 - Variação da constante dielétrica (ϵ') em função da concentração de PbO e Bi_2O_3 para o ligante TEOS

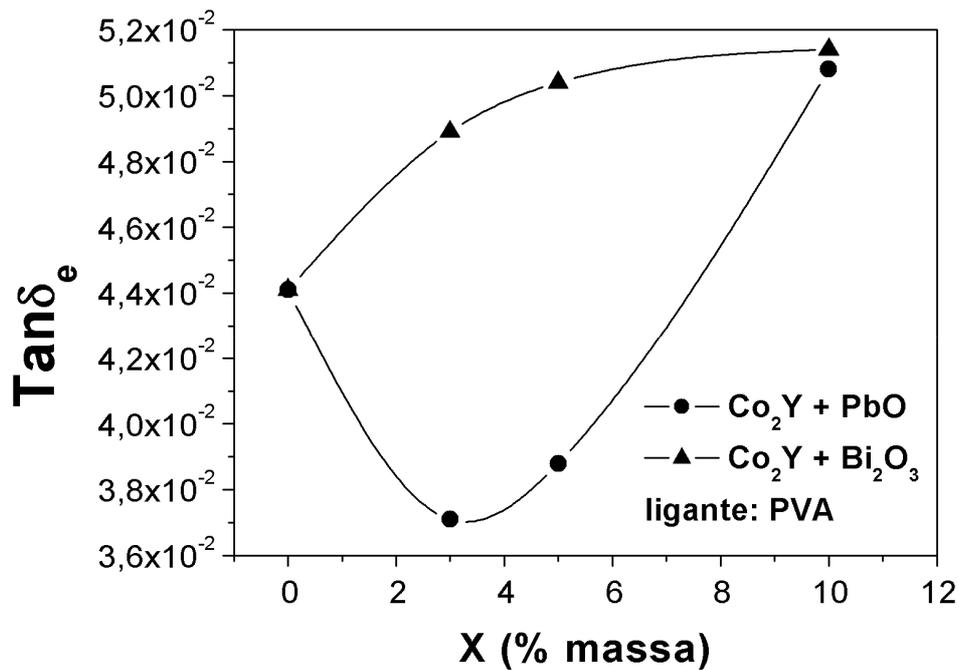


Figura 5.35 – Variação da tangente de perdas dielétricas ($Tan\delta_e$) em função da concentração de PbO e Bi₂O₃ para o ligante PVA

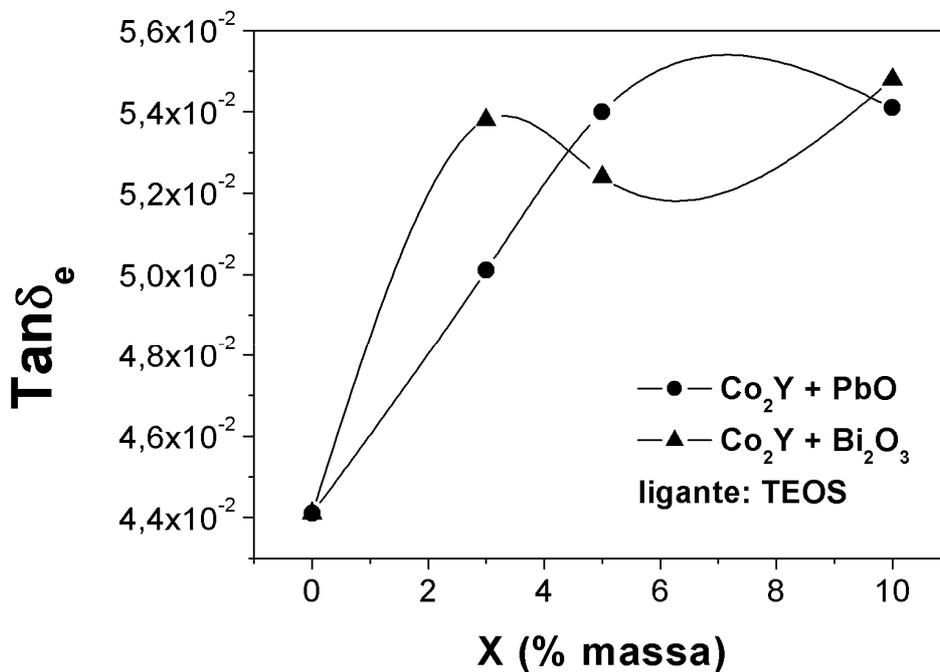


Figura 5.36 – Variação da tangente de perdas dielétricas ($Tan\delta_e$) em função da concentração de PbO e Bi₂O₃ para o ligante TEOS

As Figuras 5.33 e 5.35 ilustram graficamente o comportamento da permissividade e tangente de perdas dielétricas em função das adições de PbO e Bi₂O₃ com uso de PVA, respectivamente. E as Figuras 5.34 e 5.36 mostram o comportamento da permissividade e tangente de perdas dielétricas em função das adições de PbO e Bi₂O₃ com uso de TEOS, respectivamente. A adição de PbO e Bi₂O₃ aumentou a constante dielétrica e maiores valores da tangente de perda dielétrica foram observados, com exceção das amostras Y – Pb3P e Y – Pb5P (ver Tabela 5.9).

Da Figuras 5.33 e 5.34 podemos verificar que a adição de PbO apresentou maiores valores para ϵ_r' tanto para o ligante PVA e TEOS, e também menores valores de $Tan\delta_e$ com exceção da amostra adicionado com 5% de PbO (Figs. 5.35 e 5.36). A frequência de ressonância variou de (4.72 GHz a 4.82 GHz). O menor valor de permissividade dielétrica foi de (28.96) em 4.72 GHz para a amostra Y (pura) e o maior valor obtido com a adição de 10% de Bi₂O₃ (Y – Bi10P) usando PVA foi de (37.75) em 4.76 GHz. (dados da Tabela 5.9).

O menor valor observado para a tangente de perdas dielétricas foi de (3.71×10^{-2}) em 4.81 GHz. Podemos observar também que todas as amostras preparadas com TEOS e adicionadas com PbO e Bi₂O₃ tiveram uma variação no valor da tangente de perdas na mesma ordem (ver Tabela 5.9). Esses resultados mostram que a hexaferrita apresenta baixas perdas dielétricas por volta de 4.7 a 4.8 GHz, e apresentar altos valores de permissividade dielétrica acima de 32, tornando-se potencialmente passiva de miniaturização e aplicável na fabricação de antenas ressoadoras dielétricas em frequência de (4.7 a 4.8 GHz).

6. CONCLUSÕES

A análise por Difração de Raios-X (DRX) com a identificação e o refinamento de Rietveld dos padrões difratométricos confirmou a obtenção da fase isolada $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ com estrutura cristalina hexagonal e parâmetros de rede ($a = b = 5.8560 \text{ \AA}$ e $c = 43.4970 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$) através da síntese de estado sólido com moagem mecânica de alta energia.

O estudo morfológico através da Microscopia Eletrônica de Varredura revelou que a amostra Y apresentou tamanho de grão na ordem de (2 a 5 μm) distribuído uniformemente e densamente sobre toda a superfície da amostra. A adição de PbO e Bi_2O_3 modificou a morfologia das espécies estudadas e o tamanho de grão das amostras aumentou distintamente e pode-se concluir que a porosidade diminuiu.

A investigação magnética mostrou que a forma das curvas de histerese magnética é característica de material magnético mole. A amostra Y apresentou coersividade, magnetização de saturação e remanescente igual a 48.2 Oe, 21.9 emu/g e 4.73 emu/g respectivamente, enquanto as outras amostras possuem força coersiva na faixa de 36.8 – 52.2 Oe e magnetização de saturação e remanescente na faixa de 12.2 – 27.9 emu/g e 1.01 – 3.71 emu/g respectivamente.

A adição de PbO e o uso do ligante PVA na preparação da hexaferrita conferiram maiores valores de permissividade dielétrica (ϵ_r') e menores valores de tangente de perdas dielétricas ($\text{Tan}\delta_e$) em RF. As propriedades dielétricas das amostras mostraram-se bastante dependentes da frequência e temperatura. A amostra Y – Pb10P apresentou os maiores valores de constante dielétrica (ϵ_r') em RF, variando de 30 a 70 em 100 kHz, e também pequenos valores de tangente de perdas dielétricas em função da temperatura, o que torna esse material muito atrativo para aplicação em dispositivos em RF pelo elevado valor de permissividade, e conseqüente miniaturização.

Os gráficos de Z'' vs. Z' indicaram o aparecimento de dois semicírculos descrevendo o comportamento não-Debye atribuído ao efeito de grão e contorno de grão para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P. Além disso, o módulo elétrico indica um processo de relaxação diferente devido à assimetria do valor de pico máximo. Os valores de energia de ativação encontrados para as amostras Y, Y – Pb3P, Y – Pb5P e Y – Pb10P são muito próximos, indicando que a adição de 3 %, 5 % e 10 % de PbO influenciou pouco nos valores

obtidos para a energia de ativação. A comparação entre os valores de energia de ativação obtida através da condutividade e do módulo elétrico confirma que os portadores de cargas envolvidos nesses processos de relaxação são os mesmos.

O estudo realizado em microondas indicou que o efeito das adições com PbO e Bi₂O₃ aumentou os valores da permissividade dielétrica para ambos os ligantes PVA e TEOS usados na preparação das amostras. E podemos concluir que as amostras preparadas com PbO apresentaram maior valor de permissividade dielétrica (ϵ_r') tanto para PVA e TEOS, e também menores valores de tangente de perdas dielétricas ($Tan\delta_e$) com exceção da adição de 5% de PbO. A amostra Y – Bi10P apresentou o maior valor de permissividade dielétrica igual a 37.75 em 4.76GHz, e todas as amostras tiveram pequenas perdas dielétricas (na ordem de 10^{-2}) e a amostra Y – Pb3P exibiu o menor valor de $Tan\delta_e$ igual a (3.71×10^{-2}) em 4.81 GHz.

Tendo em vista todos os resultados do presente trabalho podemos concluir então que a hexaferrita Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ é potencialmente aplicável em dispositivos de RF por apresentar grandes valores de permissividade e pequenas perdas dielétricas e magnéticas, passiva de miniaturização, e possível uso como antenas ressoadoras dielétricas em microondas.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Outros resultados podem ser descobertos e somados aos obtidos no presente trabalho, analisando-se por exemplo:

1. O emprego de novas metodologias para obtenção do material cerâmico;
2. O aprofundamento no estudo microestrutural do material estudado (microdeformação);
3. Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais (Infravermelho, Raman e Mössbauer);
4. Simulação numérica para os resultados obtidos em RF para melhor elucidar os modelos de relaxação dielétrica envolvidos na Espectroscopia de Impedância;
5. Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas na faixa de microondas em função da frequência e da temperatura;
6. Síntese e caracterização de uma outra fase ferrimagnética ($Y_3Fe_5O_{12}$ – YIG) para obtenção de um compósito estável na faixa de microondas ($\tau_f \sim 0$), envolvendo essa duas fases (Co_2Y e YIG).

8. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M. H.; YUSOFF, A. N. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite, **J. Alloys Compd.** 233, 129 – 135, 1996.

ABDULLAH, M. H.; YUSOFF, A. N. **Journal of Alloys and Compounds** 233,130-131, 2003.

ASAMI, K. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy. **Prog. Polym. Sci.**, n. 27, p. 1617–1659, 2002.

BAI, Y.; ZHOU, J.; GUI, Z.; LI, L. An investigation of the magnetic properties of Co₂Y hexaferrite, **Materials Letters** 57, 807-811, 2002.

BALANIS, C. A. **Advanced Engineering Electromagnetics**, Wiley, p.85, 1989.

BARIK, S. K.; MAHAPATRA, P. K.; GHOUDHARY, R. N. P. Structural and electrical properties of Na_{1/2}La_{1/2}TiO₃ ceramics, **Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.** 85, 199-203, 2006.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2^a Ed., United States of America: A Wiley-Interscience Publication, 2005.

BARTNIKAS, R. **Engineering Dielectrics**. Vol II B. Baltimore: American Society for Testing and Materials, 1987.

BÖTTCHER, C. J. F.; BORDEWIJK, P. **Theory of Electric Polarization**. vol. II, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. New York: Oxford University Press Inc., 1993.

CALLISTER, JR. H. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**, 5th Edition, Wiley, p. 415, 2001.

CHATTERJEE, S.; KUO, Y.; LU, J. Thermal annealing effect on electrical properties of metal nitride gate electrodes with hafnium oxide gate dielectrics in nano-metric MOS devices. **Microelectronic Engineering**, v. 85, p. 202–209, 2008.

CHOWDARI, B. V. R.; GOPALKRISHNNAN, R. **Solid State Ionics** 23, 225-233, 1987.

COLE, K. S.; Cole, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, **J. Chem. Phys.**, n.9, p.341-351, 1941.

COSTA, R. C. S. Desenvolvimento de uma Atenuadora dielétrica para aplicações em bluetooth. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2007.

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, n° 8, 1970.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-Propano. **J. Chem. Phys.**, n.19, 12, p.1484-1490, 1951.

DEBYE, P. **Polar Molecules**, New York: Chemical Catalog Company, p.94, 1929.

DORF, R.C.; SVOBODA, J. A. **Introdução aos Circuitos Elétricos**. 5ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2003.

FARADAY, M. **Phil. Trans.** 128, 1, 79, 265, 1838.

FECHINE, P. B. A. Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $GdIG_xYIG_{1-x}$ e suas aplicações em componentes de microondas. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará (UFC). 2008.

FREIRE, F. N. A. Síntese e estudo das propriedades estruturais e dielétricas de matrizes cerâmicas compósitas (CMC) baseadas em $(Fe_{1/4}Cu_{1/8}Ti_{3/8})_2O_3/Fe_{6/8}Cr_{3/8})_2O_3/Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3/CaTiO_3$ para uso em dispositivos eletrônicos. **Tese de Doutorado**. Departamento de Química orgânica e inorgânica. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2008.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**, 2nd Edition, Springer, p. 217 – 226, 2006.

HAIJUN, Z. ; XI, Y.; LIANGYING, Z. The preparation and microwave properties of $Ba_2Zn_zCo_{2-z}Fe_{12}O_{22}$, **Journal of the European Ceramic Society** 22, 835-840, 2002.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v.8, 4, p.161, 1967.

HSIANG, H.; YAO, R. hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation, **Materials Chemistry and Physics** 104, 1 - 4, 2007.

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database / Capes, number 74487

ITTIPIBOON, A.; MONGIA, R. K.; ANTAR, Y. M. M.; BHARTIA, P.; CUHACI, M. Aperture-fed rectangular and triangular dielectric resonators for use as magnetic dipole antennas, **Electron. Lett.**, vol. 29, pp. 2001-2002, 1993.

JAMNIK, J.; MAIER, J. **Phys. Chem. Chem. Phys** 3,1668, 2001.

KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonator Antenna**, Ed. The Artech House Microwave Library, 1986.

KOOPS, C. G. **Phys. Rev.** 83 (1), 121, 1951.

KUMAR, A.; SINGH, B. P.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO₃ using impedance spectroscopy, **Mater. Chem. Phys.** 99, 150-159, 2006.

KWAN CHI KAO. **Dielectric Phenomena in Solids**, Elsevier Academic Press, 2004.

LEON, C.; LUCIA M. L.; SANTAMARIA. **J. Phys. Ver. B** 55, 882, 1998.

LEUNG, K. W.; CHOW, K. Y.; LUK, K. M.; YUNG, E. K. N. Excitation of dielectric resonator antenna using a soldered-through probe, **Electron.Lett.**, vol. 33, pp. 349 - 350, 1997.

LEUNG, K. W.; LUK, K. M.; YUNG, E. K. N. Spherical cap dielectric resonator antenna using aperture coupling, **Electron. Lett.**, vol. 30, No.17, pp. 1366-1367, 1994.

LIU, J.; DUAN, CH. G.; YIN, W. G.; MEI, W. N.; SMITH, R. W.; HARDY, J. R. **J. Chem. Phys.** 119, 2812, 2003.

LONG, S. A.; MCALLISTER, M. W.; SHEN, L. C. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna, **IEEE Trans. Antennas Propagat.**, vol. 31, pp.406-412, 1983.

LUCK, K. M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**, Research Studies Press LTD, Inland, 2003.

LUCK, K.M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**, Research Studies Press LTD, Inland, 2003.

MAXWELL, C. **Electricity and Magnetism**, vol. 1, Oxford Press, London, p. 828, 1973.

MAXWELL, J. C. **Treatise Electricity and Magnetism**, Dover, New York, 1954.

MCALLISTER, M. W.; LONG, S. A.; CONWAY, G. L. Rectangular dielectric resonator antenna, **Electron. Lett.**, vol. 19, pp. 218-219, 1983.

MCALLISTER, M. W.; LONG, S. A. Resonant hemispherical dielectric antenna, **Electron. Lett.**, vol. 20, pp. 657-659, 1984.

MCCRUM, N. G.; READ, B. E.; WILLIAMS, G. **Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids**, New York: Wiley, 1967.

MONGIA, R. K.; ITTIPIBOON, A.; BHARTIA, P.; CUHACI, M. Electric monopole antenna using a dielectric ring resonator, **Electron. Lett.**, vol.29, pp. 1530-1531, 1993.

MOULSON, A. J; HERBERT, J. M. **Electroceramics, Materials, Properties, Applications**, 2nd Edition, Wiley, 2003.

OHKUBO, J.; MATSUMOTO, Y.; UENO, K.; CHIKYOW, T.; KAWASAKI, M.; KOINUMA, H. Synthesis of epitaxial Y-type magnetoplumbite thin films by quick optimization with combinatorial pulsed laser deposition, **Journal of Crystal Growth** 247, 105-109, 2003.

PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. D.; KULKAMI, A. R. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system $20\text{CdI}_2-80[\text{xAg}_2\text{O}-\text{y}(0.7\text{V}_2\text{O}_5-0.3\text{B}_2\text{O}_3)]$, where $1 \leq \text{x}/\text{y} \leq 3$. **Solid State Ionics** 177, 5-6, 475-482, 2006.

PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. K.; KULKARNI, A. R. **Solid State Ionics** 177, 475 – 482, 2006.

PINGREE, L. S. C. et al. Monitoring interface traps in operating organic light-emitting diodes using impedance spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 4783–4787, 2007.

RICHERT, R.; WAGNER, H. **Solid State Ion.** 105,167, 1998.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Cryst.** 2, 65 – 71, 1969.

ROCHA, H. H. B. Estudos das propriedades estruturais e de transporte dos compósitos magnetos-dielétricos $[(\text{Fe}_{5/8}\text{Cr}_{3/8})_2\text{O}_3]_{\text{x}}-[(\text{Fe}_{1/4}\text{Cu}_{3/8}\text{Ti}_{3/8})_2\text{O}_3]_{100-\text{x}}$. **Dissertação de Mestrado**.

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Ciências e Materiais. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2006.

SAHA, S.; SINHA, T. P. **Phys. Ver. B** 65, 1-7, 1341, 2005.

SKILLING, H. H. **Exploring Electricity**, Ronald Press, New York, 1948.

SKOLNIK, M. I. **Ed. Radar Handbook**, 2nd, Ed. McGraw-Hill, 1990.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites**, Cleaver-Hume Press, London, 1959.

TERUYA, M. Y. Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e misturas de etanol / água. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia dos materiais (POSMAT). Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2008.

WOHLFARTH, E. P. **Ferromagnetic materials**, North-holland, Amsterdam, New York, Oxford, pp. 305-440, 1982.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; SANTOS, C. O. P. **User's guide to program DBWS9807a for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Power Diffraction Patterns**, 2000.

9. PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

9.1 Artigos submetidos e em processo de submissão para revistas internacionais

1. **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; RODRIGUES, H. O.; ALMEIDA, J. S.; SANCHO, E. O.; GÓES, J. C.; COSTA, M. M.; DENARDIN, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Study of the dielectric and magnetic properties of Co_2Y , Y-type hexaferrite ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) added with PbO and Bi_2O_3 in the RF frequency range.

Submetido ao Journal of Alloys and Compounds (Junho / 2009)

2. COSTA, M. M.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; GÓES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Studies of dielectric and impedance properties of $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) ceramics.

Em processo de submissão (Novembro / 2009)

3. RODRIGUES, H. O.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; ALMEIDA, J. S.; SANCHO, E. O.; FERREIRA, A. C.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Study of the Structural, dielectric and magnetic effects of Bi_2O_3 and PbO addition on BiFeO_3 ceramic matrix.

Submetido ao Journal of Physics and Chemistry of Solids (Maio / 2009).

9.2 Trabalhos apresentados em congressos e encontros

1. **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; RODRIGUES, H. O.; SALES, J. C.; SANCHO, E. O.; SOMBRA, A. S. B. Síntese e caracterização da hexaferrita $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y), 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá, São Paulo.

2. SALES, J. C.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; ALMEIDA, J. S.; SILVA, A. C. F.; SALES, A. J. M.; RODRIGUES, H. O.; SOMBRA, A. S. B. Estudo e caracterização da hexaferrita $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) para aplicação em dispositivos de microondas, 64° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2009, Belo Horizonte, Minas Gerais.

3. COSTA, M. M.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; SOMBRA, A. S. B. Structural and electrical studies of the Y-type hexagonal ferrite [$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y)] doped with PbO, XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009, São Paulo.

4. COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. GOES, J. C., **PIRES JÚNIOR, G. F. M.** Studies spectroscopy impedance of the Y-type hexagonal ferrite $[\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22} (\text{Co}_2\text{Y})]$ doped with PbO, 11th International Conference on Advanced Materials ICAM, 2009, Rio de Janeiro.

5. ALMEIDA, J. S.; SALES, A. J. M.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; SILVA, M. A. S.; SANTOS, M. R. P.; RODRIGUES, H. O.; SOMBRA, A. S. B. Preparação e caracterização de hexaferritas tipo-Y contendo cobalto e cobre, XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife.

6. RODRIGUES, H. O.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**, SALES, J. C.; SANCHO, E. O.; SOMBRA, A. S. B. Caracterização microestrutural de cerâmicas de BiFeO_3 dopada com Bi_2O_3 , 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá, São Paulo.

7. SANTOS, E. O.; RODRIGUES, H. O.; **PIRES JÚNIOR, G. F. M.**; PEREIRA, F. M. M.; SOMBRA, A. S. B. Síntese e caracterização de cerâmicas $\text{Ba}_3\text{Zn}_7\text{Ti}_{12}\text{O}_{34}$ para aplicações em dispositivos eletrônicos, 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá, São Paulo.

ANEXOS

**STUDY OF THE DIELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF
Co₂Y, Y-TYPE HEXAFERRITE (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂) ADDED WITH PbO
AND Bi₂O₃ IN THE RF FREQUENCY RANGE**

**Pires Júnior, G. F. M.^{a,c,*}; Rodrigues, H. O.^{a,c}; Almeida, J. S.^c; Sancho, E.
O.^c; Góes, J. C.^c; Costa, M. M.^b; Denardin, J. D.^d; Sombra, A. S. B.^c**

^a Departamento de Engenharia de Teleinformática (DETI), Universidade Federal do Ceará (UFC), CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil

^b Departamento de Física, Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, Brasil

^c Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), Caixa Postal 6030, CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil

URL: <http://www.locem.ufc.br>

^d Universidad de Santiago de Chile - Departamento de Física
Avenida Ecuador 3493, Estación Central, Santiago, Chile

* gmorais@fisica.ufc.br

ABSTRACT

In this paper the magnetic and dielectric properties of Y-type hexaferrite ($\text{Co}_2\text{Y}:\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) added with 3 wt.%, 5 wt.% and 10 wt.% of PbO and Bi_2O_3 , obtained in a new procedure of the solid state method, is presented. The analysis by X-ray diffraction (XRD) using the Rietveld refinement confirmed the formation of single-phase compound with a hexagonal crystal structure ($a = b = 5.8560 \text{ \AA}$ e $c = 43.4977 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$). SEM micrograph of the material shows an uniform distribution of grains throughout the surface of the samples. Detailed studies of the dielectric properties of Co_2Y , investigated in a wide frequency range (100Hz -100MHz) at room temperature by Complex Impedance Spectroscopy (CIS) technique, showed that these properties are strongly dependent on frequency and on the added level of the impurity. The effect of PVA (polyvinyl alcohol) and TEOS (tetraethyl orthosilicate) on the properties of Co_2Y hexaferrite was also studied.

Keywords: X-ray diffraction; Dielectric properties; Magnetic properties

**STUDIES OF DIELECTRIC AND IMPEDANCE PROPERTIES
OF $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) CERAMICS**

Costa, M. M.⁽¹⁾; Pires Júnior, G. F. M.^{(2)*}; Góes, J. C.⁽²⁾; Sombra, A. S. B.⁽²⁾

¹ Physics Department, Federal University of Mato Grosso - UFMT, 78060-900,
Cuiabá – MT – Brazil

² Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM),
Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), Caixa Postal 6030,
CEP 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil

URL: <http://www.locem.ufc.br>

* gmorais@fisica.ufc.br

ABSTRACT

In the present work, layered ceramic oxide $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) was prepared by the solid state reaction method. X-ray diffraction (XRD) technique used to characterize phase structure. The Rietveld refinement confirmed a hexagonal crystal structure with lattice parameters ($a = b = 5.8560 \text{ \AA}$ e $c = 43.4977 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$). Dielectric and electrical modulus properties were studied over a range of frequency (1Hz - 1MHz) and temperature (313 - 493K) using technique of complex impedance spectroscopy (CIS) technique. The impedance plots showed the first semicircle at high frequency corresponds to grain effect and the second semicircle at lower frequency corresponds to grain boundary (conduction phenomenon). Complex modulus spectrum was carried out to understand the mechanism of the electrical transport process, which indicates the non-exponential type of conductivity relaxation in the material. The activation energy of the compound (calculated both from dc conductivity and modulus spectrum) is same, and hence the relaxation process may be attributed to same type of charge carriers.

Keywords: X-ray diffraction; Dielectric properties; Electrical modulus.

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](#)