



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

**HERBERT DE OLIVEIRA RODRIGUES**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DA  
MATRIZ CERÂMICA  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) COM ADITIVOS  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  E  $\text{PbO}$   
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

**FORTALEZA**

**2010**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**HERBERT DE OLIVEIRA RODRIGUES**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DA MATRIZ  
CERÂMICA  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) COM ADITIVOS  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  E  $\text{PbO}$  PARA APLICAÇÃO EM  
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

**Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Teleinformática.**

**Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado.**

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

**FORTALEZA**

**2010**

R611e Rodrigues, Herbert de Oliveira  
Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO<sub>3</sub> (BFO) com aditivos Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PbO para aplicação em dispositivos eletrônicos / Herbert de Oliveira Rodrigues, 2010.  
122 f. ; il. enc.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra  
Área de concentração: Eletromagnetismo aplicado  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Depto. de Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2010.

1. Cerâmica dielétrica. 2. Sistemas de telecomunicação. 3. Sistemas de comunicação sem fio. 4. Raios-X – difração. I. Sombra, Antônio Sérgio Bezerra (Orient.). II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática. III. Título.

CDD 621.38

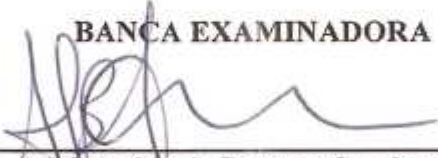
HERBERT DE OLIVEIRA RODRIGUES

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DA MATRIZ  
CERÂMICA BIFEO<sub>3</sub> (BFO) COM ADITIVOS BI<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E PBO PARA APLICAÇÃO EM  
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Teleinformática. Área de concentração Eletromagnetismo Aplicado.

Aprovada em 24/02/2010.

BANCA EXAMINADORA



---

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



---

Prof. Dr. Hugo Enrique Hernández Figueroa  
Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP



---

Prof. Dr. João Cesar Moura Mota  
Universidade Federal do Ceará -UFC

Dedico este trabalho aos meus pais, Armando Ribeiro Rodrigues e Maria das Graças de Oliveira Rodrigues; aos meus filhos, João Lucas e Lívia; a minha esposa, Ivonete de Sousa Rodrigues; aos meus irmãos e a todos os familiares e amigos que acreditaram em mim.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir minha existência e aprimoramento neste mundo.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, meu Orientador, pelo acompanhamento incansável durante a realização deste trabalho, pelo exemplo profissional e por sua dedicação acadêmica que inspira a muitos.

Ao Departamento de Engenharia de Teleinformática por ter me acolhido enquanto estudante de mestrado e proporcionado excelentes condições para o desenvolvimento deste trabalho, e ao Prof. Dr. Charles Casimiro Cavalcante, Coordenador do Programa de Pós-Graduação.

Ao Prof. Dr. Hugo Enrique Hernández Figueroa, da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP e ao Prof. Dr. João César Moura Mota, da Universidade Federal do Ceará – UFC, pelas respectivas participações na banca examinadora.

Aos mestres Alisson da Conceição Ferreira e José Wally Mendonça Menezes. Sem o incentivo destes dois grandes amigos provavelmente não estaria escrevendo estas linhas.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pelo excelente trabalho de docência e dedicação à pesquisa científica.

Aos colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM/UFC): Guilherme, José Silva, Emmanuelle, Marcelo Silva, Henrique, José Miranda, Cauby, Roberval, Ricardo, Roger, Sara e Helainne, pelas idéias compartilhadas durante o Curso.

Ao Prof. Plácido José Sousa Cavalcante, pelo apoio e pelo incentivo.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo suporte financeiro e concessão parcial da bolsa de Mestrado.

## RESUMO

A demanda por novos materiais para o desenvolvimento dos sistemas de telecomunicações tem sido um forte motivador para a pesquisa acadêmica. Novos produtos e tecnologias podem ser desenvolvidos a partir destas pesquisas, sendo então rapidamente absorvidos pela indústria e pelo mercado consumidor. As cerâmicas dielétricas têm sido empregadas em diversos dispositivos eletrônicos, devido à possibilidade de serem projetadas atendendo a determinadas características físicas e pelo seu baixo custo de produção. Este trabalho consiste no desenvolvimento e caracterização de uma série cerâmica tendo como base a matriz  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), material conhecido por suas propriedades multiferróicas. A série cerâmica foi produzida a partir da reação de estado sólido, com a utilização de moagem mecânica de alta energia e tratamento térmico. No processo de síntese, foram adicionados  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{PbO}$  em diferentes concentrações, além dos aglutinantes álcool polivinílico (PVA) e tetraetilortossilicato (TEOS). A caracterização estrutural foi realizada por meio de Difração de Raios-X com Refinamento de Rietveld e Espectroscopia Raman. Um estudo da morfologia foi realizado através de Microscopia Eletrônica de Varredura. Foram realizados experimentos para avaliação do comportamento magnético e dielétrico das amostras, na faixa de Rádio-Frequência e Microondas. Em microondas, as amostras apresentaram constante dielétrica em torno de 40, ressoando em torno de 3,98 GHz, na configuração de antena ressoadora dielétrica. Os altos valores de coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC) encontrados, na faixa de rádio-frequência, por outro lado, podem restringir o uso do material como capacitor cerâmico. Em termos gerais, parte das amostras investigadas tem potencial para aplicação em sistemas de comunicação sem-fio.

Palavras-chave: propriedades elétricas; cerâmicas;  $\text{BiFeO}_3$ .



## ABSTRACT

The demand for new materials for the development of telecommunications systems has been a strong motivator for academic research. New products and technologies can be developed from these surveys, and then quickly absorbed by industry and the consumer market. The dielectric ceramics have been used in various electronic devices because of the possibility to be designed taking into account certain physical characteristics and its low production cost. This work consists on the development and characterization of a series based on ceramic matrix  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), material known for its multiferroics properties. The ceramic series was produced by the solid state reaction, with the use of high-energy mechanical milling and heat treatment. In the process of synthesis,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO}$  were added at different concentrations, in addition to the binder: polyvinyl alcohol (PVA) and tetraethyl-orthosilicate (TEOS). The structural characterization was performed by X-ray Diffraction and Rietveld refinement. Raman spectroscopy was also performed. A study of morphology has doing by Scanning Electron Microscopy. Experiments were performed to evaluate the dielectric and magnetic behavior of samples in the range of RF and Microwave. In microwave, the samples showed dielectric constant around 40, resonating around 3.98 GHz, in the configuration of dielectric resonator antenna. The high values of temperature coefficient of capacitance (TCC) founded in the range of radio frequency, on the other hand, may prevent the use of material such as ceramic capacitor. Overall, some of the samples investigated have potential for application in systems for wireless communication.

Keywords: electrical properties; ceramics;  $\text{BiFeO}_3$ .

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1 Representação pictórica das interações em um material multiferróico.....	4
Fig. 2.1 Dipolo sob influência de um campo elétrico aplicado $E_a$ . ....	9
Fig. 2.2 Componentes da corrente $I$ .....	12
Fig. 2.3 Modelo de um capacitor real.....	13
Fig. 2.4 Tensão senoidal aplicada a um capacitor .....	14
Fig. 2.5 Relação entre corrente e tensão em um capacitor ideal .....	15
Fig. 2.6 Relação entre corrente e tensão em um capacitor real. ....	15
Fig. 2.7 Campo elétrico uniforme $E$ produzido entre as placas A (carga $+Q$ ) e B (carga $-Q$ ) de um capacitor de placas paralelas. ....	18
Fig. 2.8 Desenvolvimento da polarização por um processo lento de difusão. $P_a$ e $P_i$ são polarizações atômicas e iônicas, respectivamente; $P_{ds}$ é o valor final da polarização $P_d(t)$ . ....	19
Fig. 2.9 Resposta em frequência da permissividade imaginária em função da permissividade real. ....	21
Fig. 2.10 Circuito RC em paralelo.....	22
Fig. 2.11 Exemplo de gráfico de impedância ( $-Z''$ versus $Z'$ ).....	23
Fig. 2.12 $\epsilon_r'$ e $\tan\delta$ em função de $\omega$ considerando efeitos de condutividade d.c.....	25
Fig. 2.13 Efeito da condutividade d.c. nas curvas de $\epsilon_r'$ (imaginária) versus $\epsilon_r$ (real). (A) $\sigma = 0$ , (B) $\sigma = \sigma_1 > 0$ , (C) $\sigma_2 > \sigma_1$ , (D) $\sigma_3 = \sigma_2$ .....	25
Fig. 3.1 Diagrama de radiação do modo $TM_{01}$ sobre um plano de terra infinito. ....	29
Fig. 3.2 Diagrama de radiação do modo $HEM_{11}$ sobre um plano de terra infinito. ....	29
Fig. 3.3 DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$ . ....	30
Fig. 4.1 (a) Configuração da antena sobre o plano terra; (b) Vista de perfil; (c) Detalhe ampliado do gap de ar.....	41
Fig. 5.1 Padrão difratométrico da amostra BFO-0 obtido via Refinamento de Rietveld. ....	45
Fig. 5.2 Padrão difratométrico da amostra BFO-Bi10P obtido via Refinamento de Rietveld. ....	46
Fig. 5.3 Padrão difratométrico da amostra BFO-Pb10P obtido via Refinamento de Rietveld. ....	46
Fig. 5.4 Padrão difratométrico da amostra BFO-Bi10T obtido via Refinamento de Rietveld. ....	47
Fig. 5.5 Padrão difratométrico da amostra BFO-Pb10T obtido via Refinamento de Rietveld. ....	47

Fig. 5.6 Padrão difratométrico comparativo entre as amostras, obtido via Refinamento de Rietveld.....	48
Fig. 5.7 Micrografias MEV para as amostras: (a) BFO-0; (b) BFO-Bi3P; (c) BFO-Bi10P; (d) BFO-Pb3P; (e) BFO-Pb10P; (f) BFO-Bi3T; (g) BFO-Bi10T; (h) BFO-Pb3T; (i) BFO-Pb10T. ....	53
Fig. 5.8 Espectro Raman, à temperatura ambiente, da amostra BFO-0. ....	55
Fig. 5.9 Espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e PVA. ....	56
Fig. 5.10 Espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com PbO e PVA.....	56
Fig. 5.11 Espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e TEOS. ....	57
Fig. 5.12 Espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com PbO e TEOS.....	57
Fig. 5.13 Medida de Magnetização, M (emu/g), em função do campo magnético aplicado, H (Oe), para amostras aditivadas de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mais aglutinante PVA. ....	59
Fig. 5.14 Medida de Magnetização, M (emu/g), em função do campo magnético aplicado, H (Oe), para amostras aditivadas de PbO mais aglutinante PVA. ....	60
Fig. 5.15 Medida de Magnetização, M (emu/g), em função do campo magnético aplicado, H (Oe), para amostras aditivadas de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mais aglutinante TEOS. ....	60
Fig. 5.16 Medida de Magnetização, M (emu/g), em função do campo magnético aplicado, H (Oe), para amostras aditivadas de PbO mais aglutinante TEOS. ....	61
Fig. 5.17 Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) das amostras BFO sintetizadas com aglutinante PVA, sinterizadas a 810 °C/1h, ambas em temperatura ambiente.....	62
Fig. 5.18 Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) das amostras BFO sintetizadas com aglutinante TEOS, sinterizadas a 810 °C/1h, ambas em temperatura ambiente.....	63
Fig. 5.19 Fator de dissipação (tg $\delta$ ) em função da frequência para as amostras BFO sintetizadas com aglutinante PVA, sinterizadas a 810 °C/1h, ambas medidas em temperatura ambiente. ....	63
Fig. 5.20 Fator de dissipação (tg $\delta$ ) em função da frequência para as amostras BFO sintetizadas com aglutinante TEOS, sinterizadas a 810 °C/1h, ambas medidas em temperatura ambiente. ....	64
Fig. 5.21 Gráfico da condutividade a.c. ( $\sigma_{ac}$ ) das amostras BFO, sinterizadas a 810oC/1h com aglutinante PVA, ambas medidas em temperatura ambiente. ....	67
Fig. 5.22 Gráfico da condutividade a.c. ( $\sigma_{ac}$ ) das amostras BFO, sinterizadas a 810 °C/1h com aglutinante TEOS, ambas medidas em temperatura ambiente. ....	67

Fig. 5.23 Gráfico $M''$ versus $M'$ para as amostras BFO sinterizadas a 810 °C/1h, com o uso de PVA. ....	68
Fig. 5.24 Gráfico $M''$ versus $M'$ para as amostras BFO sinterizadas a 810 °C/1h, com o uso de TEOS. ....	68
Fig. 5.25 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-0: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	69
Fig. 5.26 Variação de $\epsilon''$ da amostra BFO-0: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	70
Fig. 5.27 Variação da impedância da amostra BFO-0: (a) $Z'(f)$ ; (b) $Z''(f)$ . ....	70
Fig. 5.28 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-0: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	71
Fig. 5.29 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-0; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de $Z''(f)$ da amostra BFO-0. ....	72
Fig. 5.30 Gráfico de $-Z''$ em função de $Z'$ (amostra BFO-0). ....	73
Fig. 5.31 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	73
Fig. 5.32 Variação de $\epsilon''$ da amostra BFO-Bi3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	74
Fig. 5.33 Variação da impedância da amostra BFO-Bi3P: (a) $Z'(f)$ ; (b) $Z''(f)$ . ....	74
Fig. 5.34 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	75
Fig. 5.35 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Bi3P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de $Z''(f)$ da amostra BFO-0. ....	75
Fig. 5.36 Gráfico de $-Z''$ em função de $Z'$ (amostra BFO-Bi3P). ....	75
Fig. 5.37 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	76
Fig. 5.38 Variação de $\epsilon''$ da amostra BFO-Bi5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	77
Fig. 5.39 Variação da impedância da amostra BFO-Bi5P: (a) $Z'(f)$ ; (b) $Z''(f)$ . ....	77
Fig. 5.40 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	77

Fig. 5.41 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Bi3P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de $Z''(f)$ da amostra BFO-0. ....	78
Fig. 5.42 Gráfico de $-Z''$ em função de $Z'$ (amostra BFO-Bi5P).....	78
Fig. 5.43 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	79
Fig. 5.44 Variação de $\epsilon''$ da amostra BFO-Bi10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	79
Fig. 5.45 Variação da impedância da amostra BFO-Bi10P: (a) $Z'(f)$ ; (b) $Z''(f)$ . ....	80
Fig. 5.46 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	80
Fig. 5.47 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Bi10P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de $Z''(f)$ da amostra BFO-Bi10P.....	81
Fig. 5.48 Gráfico de $-Z''$ em função de $Z'$ (amostra BFO-Bi10P).....	81
Fig. 5.49 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	82
Fig. 5.50 Variação de $\epsilon''$ da amostra BFO-Pb3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	82
Fig. 5.51 Amostra BFO-Pb3P: (a) Variação de impedância $Z'(f)$ ; (b) Variação do módulo imaginário $M''(f)$ .....	83
Fig. 5.52 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	83
Fig. 5.53 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Pb3P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de $M''(f)$ da amostra BFO-Pb3P. ....	84
Fig. 5.54 Gráfico de $M''$ em função de $M'$ (amostra BFO-Pb3P). ....	85
Fig. 5.55 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	85
Fig. 5.56 Variação de $\epsilon''$ da amostra BFO-Pb5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	86
Fig. 5.57 Amostra BFO-Pb5P: (a) Variação de impedância $Z'(f)$ ; (b) Variação do módulo imaginário $M''(f)$ .....	86
Fig. 5.58 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	87

Fig. 5.59 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Pb5P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de $M''(f)$ da amostra BFO-Pb5P. ....	87
Fig. 5.60 Gráfico de $M''$ em função de $M'$ (amostra BFO-Pb5P). ....	87
Fig. 5.61 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	88
Fig. 5.62 Variação de $\epsilon''$ da amostra BFO-Pb10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	88
Fig. 5.63 Amostra BFO-Pb10P: (a) Variação de impedância $Z'(f)$ ; (b) Variação do módulo imaginário $M''(f)$ . ....	89
Fig. 5.64 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. ....	89
Fig. 5.65 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Pb10P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de $M''(f)$ da amostra BFO-Pb10P. ....	90
Fig. 5.66 Gráfico de $M''$ em função de $M'$ (amostra BFO-Pb10P). ....	90
Fig. 5.67 Variação de: (a) constante dielétrica ( $\epsilon_r'$ ); (b) tangente de perdas dielétricas ( $\tan \delta_e$ ), em função da concentração de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ com o aglutinante PVA. ....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação da série cerâmica BFO produzida.....	34
Tabela 2 – Dimensões geométricas das amostras cerâmicas cilíndricas conformadas para medidas de impedância em rádio-frequência, histerese magnética e MEV. ....	43
Tabela 3 – Dimensões geométricas das amostras cerâmicas cilíndricas (bulk) conformadas para medidas de impedância em microondas. ....	43
Tabela 4 – Parâmetros de rede das fases BiFeO <sub>3</sub> . ....	49
Tabela 5 – Dados do refinamento Rietveld para cinco amostras BFO obtidos via difração de raios-X. ....	50
Tabela 6 – Densidade experimental, teórica e densificação de algumas amostras. ....	51
Tabela 7 – Comparação entre os modos Raman (cm <sup>-1</sup> ) obtidos no presente trabalho e na literatura (para a amostra de referência BFO-0). ....	55
Tabela 8 – Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) e fator de dissipação ( $\tan \delta$ ) das amostras BFO sinterizadas a 810°C/1h em temperatura ambiente. ....	66
Tabela 9 – Valores de TCC e energia de ativação da amostra BFO-0 e da série do PVA.....	91
Tabela 10 – Medidas em microondas. Relação d/h (diâmetro/altura), $f_r$ (frequência de ressonância), $\epsilon_r'$ (permissividade dielétrica), $\tan\delta_e$ (tangente de perdas), largura de banda (BW) a -3dB, Fator de qualidade $Q_u$ e produto $Q_u \times f_r$ . ....	92

## LISTA DE SÍMBOLOS

$h$	Altura do Ressorador
$A$	Área de um capacitor de placas planas paralelas
$E_a$	Campo elétrico aplicado
$Q$	Carga elétrica
$\tau_f$	Coefficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura
$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma_{ac}$	Condutividade AC
$\sigma$	Condutividade DC
$k$	Constante de Boltzmann
$\tau$	Constante de tempo
$I$	Corrente elétrica
$D$	Densidade de fluxo elétrico
$D_0$	Densidade de fluxo elétrico, no vácuo
$J'_n$	Derivada de ordem $n$ da função de Bessel de primeira ordem
$h$	Distância entre as placas de um capacitor
$\varepsilon_A$	Energia de ativação
$Q$	Fator de qualidade
$\omega$	Frequência angular
$f_0$	Frequência de ressonância
$f_{npm}$	Frequência de Ressonância do modo $npm$
$J_n$	Função de Bessel de ordem $n$ de primeira ordem
$M$	Função <i>modulus</i>
$M''$	Função <i>modulus</i> (parte imaginária)
$M'$	Função <i>modulus</i> (parte real)
$Y$	Imitância
$Y''$	Imitância (parte imaginária)



$Y'$	Imitância (parte real)
$Z$	Impedância
$Z''$	Impedância (parte imaginária)
$Z'$	Impedância (parte real)
$L$	Indutância
$\Delta f_0$	Largura de banda
$\beta_{\text{exp}}$	Largura experimental
$\beta_{\text{inst}}$	Largura instrumental
$\beta$	Largura total à meia altura ( <i>full width at half maximum</i> )
$p_t$	Momento de dipolo total
$N_e$	Número de dipolos elétricos por unidade de volume
$\kappa_0$	Número de onda no espaço livre
$\kappa_r$	Números de onda dentro do ressonador na direção $r$
$\kappa_z$	Números de onda dentro do ressonador na direção $z$
$S_{11}$	Perda de Retorno
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica absoluta
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa
$\epsilon_r''$	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
$\epsilon_r'$	Permissividade elétrica relativa (parte real)
$P$	Potência Dissipada
$\psi_{TE_{n\pi m}}$	Potencial elétrico do campo do ressonador
$\psi_{TM_{n\pi m}}$	Potencial magnético do campo do ressonador
$a$	Raio do Ressonador
$R$	Resistência elétrica
$\rho$	Resistividade
$\tan \delta$	Tangente de perda dielétrica
$\tan \delta_e$	Tangente de perda dielétrica
$T$	Temperatura
$U$	Tensão elétrica

$c$	Velocidade da luz
$\mathbf{P}$	Vetor polarização elétrica
$\Delta v$	Volume do capacitor
$V$	Volume do capacitor
$s$	VSWR na entrada da DRA

## LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente alternada ( <i>alternate current</i> )
BFO	BiFeO <sub>3</sub>
BW	Largura de Banda ( <i>Bandwidth</i> )
DC	Corrente contínua ( <i>direct current</i> )
DR	Ressorador Dielétrico ( <i>Dielectric Resonator</i> )
dDW	estatística de Durbin-Watson
DRA	Antena Ressoradora Dielétrica ( <i>Dielectric Resonator Antenna</i> )
DRX	Difração de Raios-X
FWHM	Largura total à meia altura ( <i>Full Width at Half Maximum</i> )
GPS	Sistema de Posicionamento Global ( <i>Global Positioning System</i> )
HEM	Modo Elétrico Híbrido
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
IS	Espectroscopia de Impedância ( <i>Impedance Spectroscopy</i> )
JCPDS	<i>Joint Committee for Powder Diffraction Studies</i>
LAN	Rede Local de Computadores ( <i>Local Area Network</i> )
LTCC	<i>Low Temperature Co-fired Ceramic</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Micro-ondas
PVA	Álcool Polivinílico
RF	Rádio-Frequência
RFID	Sistema de identificação por RF ( <i>Radio Frequency Identification</i> )
Rwp	Erro residual ponderado ( <i>weighted residual error</i> )
S	Fator de qualidade do ajuste
TE	Modo transversal elétrico
TEOS	Tetraetil-ortossilicato
TM	Modo transversal magnético
WIFI	Tipo de rede sem fio ( <i>Wireless Fidelity</i> )
WiMAX	Interoperabilidade Mundial para Acesso por Microondas ( <i>Worldwide Interoperability for Microwave Access</i> )

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1 Motivação.....	3
1.2 Materiais Multiferróicos.....	3
1.3 Objetivos.....	7
1.4 Organização da Dissertação.....	8
2. Propriedades Dielétricas.....	9
2.1 Capacitores.....	10
2.2 Relaxação Dielétrica.....	16
2.3 Espectroscopia de Impedância.....	20
3. Antenas Ressonadoras Dielétricas.....	27
3.1. Antena Ressonadora Dielétrica (DRA).....	27
3.2. Análise da DRA cilíndrica.....	28
4. Materiais e Métodos.....	32
4.1 Preparação das amostras.....	32
4.2 Caracterização estrutural.....	35
4.2.1 Difractometria de Raios-X.....	35
4.2.1.1 Refinamento por Método de Rietveld.....	36
4.2.2 Espectroscopia Raman.....	38
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4.3 Caracterização magnética.....	38
4.4 Caracterização dielétrica.....	39
4.4.1 Rádio-frequência.....	39
4.4.2 Microondas.....	40
5. Resultados Obtidos.....	42
5.1 Descrição das amostras produzidas.....	42
5.2 Caracterização estrutural das amostras.....	44
5.2.1 Difração de Raios-X.....	44
5.2.2 Refinamento de Rietveld.....	48
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52

5.2.4 Espectroscopia Raman.....	54
5.3 Caracterização magnética das amostras .....	58
5.3.1 Histerese magnética.....	58
5.4 Caracterização dielétrica das amostras .....	61
5.4.1 Caracterização em Rádio-Frequência (RF) .....	61
5.4.1.1 Caracterização em RF à temperatura ambiente .....	61
5.4.1.2 Caracterização em RF com variação de temperatura .....	69
5.4.2 Caracterização em Microondas .....	91
6. Conclusões e Perspectivas Futuras .....	94
6.1 Conclusões.....	94
6.2 Perspectivas Futuras .....	95
6.3 Publicações Gerais e Decorrentes do Trabalho .....	96
REFERÊNCIAS .....	98

# 1. Introdução

O aprimoramento de materiais cerâmicos para aplicações em sistemas de transmissão sem-fio (*wireless*) tem sido objeto de pesquisa e desenvolvimento em institutos de tecnologia, universidades e empresas. A demanda cada vez maior por soluções integradas para este ramo do setor de telecomunicações, que envolvam baixo consumo de energia, minimização das dimensões dos componentes e redução dos custos, tem despertado o interesse pelas chamadas cerâmicas avançadas, ou eletrocerâmicas.

As cerâmicas, de modo geral, podem ser definidas como compostos sólidos que são formados devido à ação apenas do calor, ou algumas vezes, calor e pressão, compreendendo ao menos dois elementos, tal que um deles é um não-metal. O outro elemento pode ser um metal, ou ainda um não-metal (BARSOUM, 2003). De modo complementar, as cerâmicas avançadas, ou eletrocerâmicas, são materiais cujas características mecânicas, dielétricas, magnéticas ou óticas, podem ser controladas através de projeto, de modo a atender às especificações de um sistema de transmissão sem-fio. As eletrocerâmicas também têm ampla aplicação como capacitores, isolantes de alta tensão, substratos para encapsulamento de circuitos eletrônicos, sensores, células de combustível, termistores, protetores contra surtos de corrente, sensores de gás, ferritas, núcleo de transformadores, fitas magnéticas, transdutores piezoelétricos, entre outras variadas aplicações (BARSOUM, 2003; MOULSON; HERBERT, 2003).

Nos últimos anos tem-se observado um crescimento das eletrocerâmicas associadas com a propagação de sinais na faixa de microondas (MOULSON; HERBERT, 2003), o que permite a estes materiais o uso em aplicações *wireless*, entre outras.

Um dispositivo que tem sido largamente pesquisado e desenvolvido, desde a década de 1980, é a antena ressoadora dielétrica (DRA). Após serem introduzidas por Long, McAllister e Shen (1983), tais antenas têm sido aplicadas em microondas (300 MHz – 30 GHz) e na região de ondas milimétricas (100 – 300 GHz). Na realidade, o termo “ressoador dielétrico” (DR) surgiu ainda por volta de 1939, quando Richtmyer usou a expressão em referência a um anel dielétrico que, segundo ele, poderia confinar ondas eletromagnéticas de alta frequência e então atuar como ressoador (SEBASTIAN, 2008). Ao contrário das antenas metálicas convencionais, que apresentam grandes perdas por condução no mecanismo de

irradiação, as DRA têm flexibilidade de projeto, que é associada com suas dimensões geométricas; com o material que as compõem – substratos dielétricos cerâmicos; ou com o mecanismo de excitação (PETOSA, 2007).

As antenas ressoadoras dielétricas têm sido projetadas em um variado número de formatos, tais como: cilíndrico, hemisférico, paralelepípedo, em blocos empilhados, tetraédrico e triangular (DE YOUNG; LONG, 2006; LUK; LEUNG, 2003). O objetivo final é obter uma maior largura de banda, permitindo maior capacidade, atendendo, por exemplo, a sistemas de banda ultralarga e *Spread Spectrum*. A limitação na largura de banda é regulada pela impedância de entrada da antena e pelo padrão de radiação (DE YOUNG; LONG, 2006). O aumento da largura de banda utilizável pode ser feita por ajustes na relação raio-altura da DRA, pela combinação de múltiplos ressoadores cilíndricos (CHAIR; KISHK; LEE, 2005) ou retangulares (LI; LEUNG, 2005), e também de acordo com as características do material (LUK; LEUNG, 2003).

Estas pequenas antenas reduzem o custo dos circuitos de microondas, e ainda promovem a sua miniaturização. Por possuírem baixas perdas, têm boa aplicabilidade nos sistemas de comunicações por satélite, sendo substitutas dos filtros de guia de onda, das antenas microstrip e stripline (KAJFEZ; GUILLON, 1986).

O aprimoramento de novas técnicas de fabricação das antenas ressoadoras dielétricas, levando em conta esta dependência entre suas dimensões e as características do material que a compõem, é um objetivo a ser perseguido. Este conhecimento permitirá avaliar os seus principais parâmetros, como a eficiência e a distribuição da energia irradiada através do campo, dentro do espectro conhecido. A diretividade, o ganho, impedância de entrada, largura de banda, relação frente-costa, entre outros, são parâmetros importantes de uma antena (KRAUS, 1982).

Em outra aplicação, os materiais dielétricos são de extrema importância na fabricação de capacitores. O uso de cerâmicas como dielétricos para capacitores tinha inicialmente a desvantagem daquelas não serem facilmente preparadas em forma de placas finas. Caso isto fosse possível, seriam extremamente frágeis. Mica (um monocristal mineral silicato) fora usado em capacitores, mas com aplicações limitadas, devido à sua baixa constante dielétrica ( $\kappa < 10$ ). A introdução de titânio ( $\kappa \sim 100$ ), em 1930, levou ao desenvolvimento de capacitores com valores na faixa de 1000 pF em tamanhos convenientes, mas ainda com um elevado coeficiente de temperatura negativo. Permissividades relativas próximas a 30 com

baixos coeficientes de temperatura foram obtidas a partir de composições de titanatos e zirconatos. O desenvolvimento dos transistores e circuitos integrados, após a década de 1950, levou à procura por alta capacitância e pequena dimensão, o que foi conseguido com estruturas monolíticas de multicamadas. Nesses tipos de estruturas, são feitos filmes finos de polímeros orgânicos preenchidos com cerâmica em pó. Em especial, tem sido adotada mais recentemente a tecnologia LTCC (*low temperature co-fired ceramic*), para encapsulamento de dispositivos eletrônicos (MOULSON; HERBERT, 2003).

## 1.1 Motivação

A indústria de comunicações móveis tem sido o grande catalisador para o crescimento explosivo nos projetos de antenas para sistemas celulares, GPS, satélites, wireless LAN para computadores (*WIFI*), tecnologia Bluetooth, dispositivos RFID, redes banda larga sem-fio WiMAX, entre outros (VOLAKIS, 2007).

Sendo a antena o elemento imprescindível para a transmissão e recepção das ondas eletromagnéticas, o conhecimento de suas características é de suma importância para o desenvolvimento de projetos de engenharia. Em se tratando de antenas ressoadoras dielétricas, a caracterização do material torna-se fator crucial, pois somente com o conhecimento do material que compõem a antena, é que poder-se-á ter noção plena das propriedades da antena e da sua adequação a propósitos específicos.

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

## 1.2 Materiais Multiferróicos

Materiais que possuem em sua estrutura dois ou três dos chamados ordenamentos ferróicos: (anti)ferroeletricidade, (anti)ferromagnetismo e (anti)ferroelasticidade, tomados aos pares, são denominados multiferróicos (SCHMID, 1994; EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006; CHEONG; MOSTOVOY, 2007). A tendência pela miniaturização tem levado



ao interesse de combinar propriedades elétricas e magnéticas destes materiais multifuncionais, de modo que um único dispositivo possa realizar mais de uma função (SPALDIN; FIEBIG, 2005).

Em um material multiferróico, é possível que um campo magnético aplicado externamente influencie a polarização elétrica do material; ou, de outro modo, um campo elétrico aplicado possa influenciar na sua resposta magnética (efeito magnetoelétrico) (CHU, 2008). Se o composto apresenta correlação entre as propriedades mecânicas e elétricas é chamado de material piezoelétrico, pois uma tensão no cristal pode gerar um campo elétrico; no caso contrário (mudança na forma do material com a aplicação de um campo elétrico), o fenômeno é conhecido como eletrostrição. Se o composto tiver correlação entre propriedades mecânicas e magnéticas, o composto é conhecido como piezomagnético, pois uma mudança nas dimensões do cristal pode gerar uma magnetização espontânea; caso contrário, o fenômeno é conhecido como magnetostrição (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006).

A figura 1.1 apresenta uma representação pictórica dessas interações (SPALDIN; FIEBIG, 2005), na qual **P** representa a polarização elétrica; **E** representa o campo elétrico aplicado; **M** representa a magnetização do material; **H** representa o campo magnético aplicado;  **$\epsilon$**  representa o estresse mecânico e  **$\sigma$**  representa a tensão mecânica aplicada.

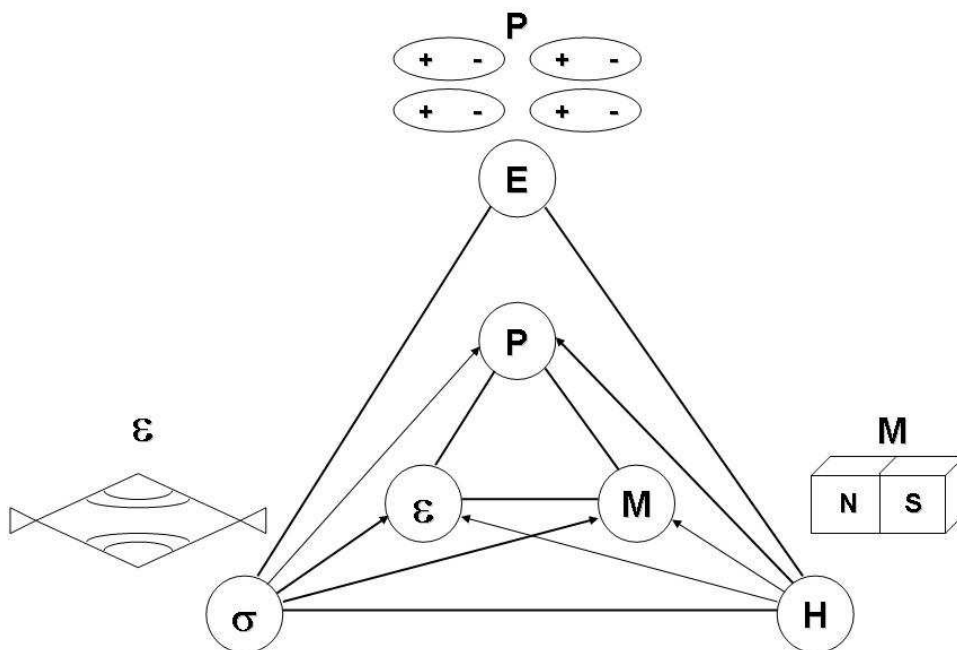


Fig. 1.1 Representação pictórica das interações em um material multiferróico.

O maior problema tem sido encontrar materiais que apresentem este tipo de acoplamento devido ao número reduzido de compostos com estas características. Estudos teóricos têm mostrado que, em escala atômica, os mecanismos que guiam o ferromagnetismo e a ferroeletricidade são mutuamente exclusivos, pois requerem orbitais vazios ou parcialmente preenchidos das camadas atômicas dos metais de transição (SPALDIN; FIEBIG, 2005).

Dentre os raros materiais que possuem propriedades multiferróicas, destacamos algumas perovskitas do tipo  $ABO_3$ , tais como  $HoMnO_3$  e  $BiFeO_3$ . Nesta forma simples, o átomo A exibe carga +2 e o átomo B exibe carga +4. Podem ocorrer formas complexas, onde dois cátions dividem o mesmo sítio ocupado pelo átomo B, quando se obtém o seguinte padrão:  $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$ , onde B' pode ser ocupado por cátions com valência +2 ou +3, e B'', por cátions com valência +5 ou +6 (SANTOS, 2009). Outros exemplos incluem  $YMnO_3$ , uma perovskita hexagonal que é antiferromagnética (temperatura de Néel,  $T_N$ , entre 70 e 130 K) e ferroelétrica (temperatura de Curie,  $T_C$ , entre 570 e 990 K) e  $BiMnO_3$ , uma perovskita monoclinica que é tanto ferromagnética ( $T_N \sim 100K$ ) como ferroelétrica ( $T_C \sim 450 K$ ) (WANG et al., 2003). A temperatura de Néel é aquela na qual ocorre a transição do estado antiferromagnético para o estado paramagnético. A temperatura de Curie, por sua vez, é aquela a partir da qual não resta nenhum momento de dipolo líquido e nenhuma polarização espontânea no material.

Nestas perovskitas, sabe-se ainda que a origem da ferroeletricidade está relacionada com o deslocamento dos cátions A ou B dos sítios, com relação ao octaedro de oxigênio ao longo de uma direção específica de polarização (SANTOS, 2008). Até mesmo do ponto de vista das simetrias, o conjunto de simetrias magnéticas (quebra de simetria temporal) que também permitem ter ferroeletricidade (quebra de simetria espacial ou simetria polar) é muito restrito. Esta limitação é refletida nas propriedades eletrônicas dos compostos, pois, por exemplo, para existência de ferroeletricidade nas perovskitas, é preciso que o cátion B na estrutura tenha uma configuração eletrônica  $d^0$ , condição que evitará qualquer tipo de ordenamento magnético (HILL, 2000 *apud* MUNÉVAR CAGIGAS, 2009).

## BiFeO<sub>3</sub> (BFO)

A partir da década de 1960, medidas de difração de nêutrons estabeleceram que a perovskita BiFeO<sub>3</sub> (BFO) tem um ordenamento antiferromagnético do tipo G, com uma temperatura de Néel ( $T_N$ ) de 643K (BLAAUW; VAN DER WOUDE, 1973). Este ordenamento está sujeito a uma modulação cicloidial de período igual a 620Å (DE SITTER et al., 1976; SOSNOWSKA; PETERLIN-NEUMAIER; STEICHELE, 1982). O material exibe fraco magnetismo à temperatura ambiente, devido ao seu ordenamento que consiste de um arranjo simples em que o momento magnético de cada átomo Fe<sup>+3</sup> é rodeado pelos momentos antiparalelos de seis átomos Fe<sup>+3</sup> próximos. Krainik e colaboradores (KRAINIK et al., 1966 *apud* BLAAUW; VAN DER WOUDE, 1973), realizaram medidas dielétricas que sugeriram um certo número de transições de fase na faixa de temperatura de 300K a 1100K, resultados corroborados por Ismailzade (ISMAILZADE, 1967 *apud* BLAAUW; VAN DER WOUDE, 1973), através de medidas de difração de raios-X com variação de temperatura. A perovskita é ferroelétrica ( $T_C \sim 1103K$ ) e possui uma estrutura romboédrica à temperatura ambiente. A origem da ferroeletricidade não vem do Fe<sup>+3</sup> como nas perovskitas ferroelétricas comuns, mas do Bi<sup>+3</sup> que induz um deslocamento do centro de carga devido a um par de elétrons na camada 6s quimicamente inativos (HILL, 2000 *apud* MUNÉVAR CAGIGAS, 2009). Este par de elétrons desloca o átomo de Bi que, por sua vez desloca os átomos de Fe deslocando o centro de carga e gerando a polarização.

Em monocristais, a polarização espontânea do BFO é de 3,5  $\mu C/cm^2$  ao longo da direção (001), indicando um valor de 6,1  $\mu C/cm^2$  ao longo da direção (111) em 77 K (TEAGUE et al., 1970 *apud* WANG et al., 2003). Medidas de transporte têm sido dificultadas devido a correntes de fuga, provavelmente resultado de defeitos e de alguma não-estequiometria, o que tem limitado algumas aplicações do material (WANG et al., 2003).

Nos últimos anos, tem havido um grande interesse no estudo do BFO, devido ao seu alto potencial tecnológico. Tanto em bulk como na forma de filmes finos, espera-se o uso deste material em spintrônica (BEA et al., 2006) e no desenvolvimento de memórias ferroelétricas (CHIANG; WU, 2007) e de capacitores multicamadas (WANG, 2009). Por não conter chumbo, este material torna-se atraente também do ponto de vista ecológico (WANG, 2009).

Chang et al. (2007) realizaram o estudo da cerâmica  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . Neste material, é realizada a substituição de cromo na estrutura do BFO, visando o estudo e aprimoramento de suas propriedades dielétricas.

Como antena ressoadora dielétrica, o material tem sido pouco estudado. Segundo Higuchi e Tamura (2003), materiais ressoadores dielétricos devem ter baixa tangente de perdas dielétricas, além de uma boa estabilidade da frequência de ressonância em microondas, em relação a variações de temperatura ( $\tau_f$ ). A combinação do BFO com outras fases e a adição ou introdução de dopantes pode melhorar suas propriedades dielétricas, possibilitando aplicações em capacitores, dispositivos microeletrônicos e em microondas – na forma de antenas ressoadoras dielétricas.

### 1.3 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades estruturais, elétricas e magnéticas da matriz cerâmica  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) com aditivos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{PbO}$  para aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como capacitores ou antenas ressoadoras dielétricas. As etapas do desenvolvimento da pesquisa foram as seguintes:

- a) Produzir uma série cerâmica tomando como base o magnetoelétrico multiferrítico  $\text{BiFeO}_3$ , em que as amostras constituintes sofressem a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{PbO}$ , em determinadas concentrações e com o uso de dois aglutinantes diferentes: álcool polivinílico (PVA) e tetraetil ortossilicato (TEOS);
- b) Identificar a estrutura do material e as fases nele presentes, através de difratometria de raios-X e espectroscopia Raman;
- c) Avaliar morfologicamente a superfície das amostras produzidas, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- d) Estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas (constante dielétrica, tangente de perdas, condutividade a.c., etc.) em Rádio-Frequência (RF) e em Microondas (MW), através de analisadores de impedância e de rede;
- e) Avaliar comparativamente os resultados obtidos, prospectando aplicações futuras em dispositivos eletrônicos, na faixa de RF e Micro-ondas.

## **1.4 Organização da Dissertação**

Esta dissertação está organizada em seis capítulos. O segundo capítulo apresenta um estudo sobre propriedades dielétricas e espectroscopia de impedância; o terceiro capítulo aborda as antenas ressoadoras dielétricas; no quarto capítulo, estão descritos os materiais e métodos utilizados na pesquisa; no quinto capítulo, são apresentados e discutidos os resultados para a série BFO produzida; para encerrar, o sexto capítulo apresenta as conclusões e as considerações finais da dissertação.

## 2. Propriedades Dielétricas

Os materiais dielétricos, quando submetidos a campos elétricos uniformes ou variáveis, apresentam um deslocamento das cargas elétricas em seu interior. Estas cargas, positivas e negativas, não se deslocam para a superfície do material, como em um condutor, mas sofrem um rearranjo, de tal modo que são gerados numerosos dipolos elétricos. Isto é ilustrado na figura 2.1. Cada dipolo elétrico apresenta um momento de dipolo  $d\mathbf{p}_i$  dado por:

$$d\mathbf{p}_i = Q\ell_i,$$

em que  $Q$  é a intensidade de uma carga elétrica positiva, ou negativa (em coulombs), e  $\ell_i$  é a distância vetorial entre os centróides das cargas (BALANIS, 1989).

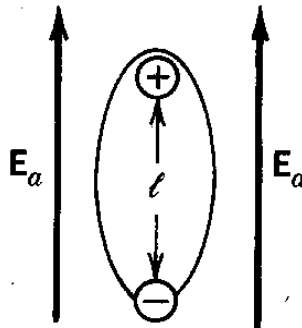


Fig. 2.1 Dipolo sob influência de um campo elétrico aplicado  $E_a$ .

Na prática, o comportamento destes dipolos é avaliado por meio de um modelo macroscópico, em que se assume a existência de um vetor polarização elétrica  $\mathbf{P}$ . O momento de dipolo total  $\mathbf{p}_t$ , para um volume  $\Delta v$ , onde existam  $Ne$  dipolos elétricos por unidade de volume, é dado por:

$$\mathbf{p}_t = \sum_{i=1}^{Ne\Delta v} d\mathbf{p}_i,$$

e o vetor polarização elétrica  $\mathbf{P}$  pode ser definido como o momento de dipolo total por unidade de volume, ou seja,

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{\Delta v} \mathbf{p}_t \right] = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{\Delta v} \sum_{i=1}^{N_s \Delta v} d\mathbf{p}_i \right].$$

Nas seções seguintes, iremos descrever o comportamento da polarização elétrica em um capacitor e o efeito da relaxação dielétrica, e será realizada uma abordagem sobre a útil técnica de espectroscopia de impedância.

## 2.1 Capacitores

Em um capacitor de placas planas preenchido pelo vácuo, a densidade de fluxo elétrico  $\mathbf{D}_0$  é dada por:

$$\mathbf{D}_0 = \varepsilon_0 \mathbf{E}_a,$$

sendo  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo, e  $\mathbf{E}_a$  o campo elétrico aplicado. Porém, com a presença de um material dielétrico entre as placas, a densidade de fluxo elétrico  $\mathbf{D}$  é agora dada por:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}_a + \mathbf{P} = \varepsilon_s \mathbf{E}_a.$$

Podemos expressar  $\mathbf{P}$  proporcionalmente ao campo elétrico, assim:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E}_a \Rightarrow \chi_e = \frac{1}{\varepsilon_0} \cdot \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}_a}.$$

A constante adimensional  $\chi_e$  é denominada *susceptibilidade elétrica*. Em geral,  $\chi_e$  é um tensor de segunda ordem.

Capacitores podem exercer várias funções em circuitos elétricos incluindo acoplamento e desacoplamento, filtragem, armazenamento de energia, supressão de transientes e separação AC-DC. Eles bloqueiam a corrente contínua, mas permitem a

passagem de corrente alternada, portanto podem acoplar correntes alternadas de um trecho de circuito a outro, desacoplando a componente DC. Isto é possível quando a reatância capacitiva  $1/\omega C$  é tornada pequena na frequência desejada (MOULSON; HERBERT, 2003).

Uma medida de interesse quando se fala de capacitores é a sua eficiência volumétrica, ou seja, o quanto de energia pode ser armazenada para um certo volume do capacitor. No caso de um capacitor de placas paralelas de área  $A$  e distância entre placas  $h$  (desprezando-se efeitos de borda), sabe-se que:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{h}, \quad (2.1)$$

o que implica que

$$\frac{C}{V} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{h^2},$$

onde  $C$  é a capacitância e  $V$  o volume do capacitor.

Ou seja, a eficiência volumétrica  $C/V$  é diretamente proporcional à permissividade relativa e inversamente proporcional ao quadrado da espessura do dielétrico. Este parâmetro é útil quando lidamos com capacitores cerâmicos multicamadas.

A resistência DC de um capacitor tem um valor finito dado por:

$$R_L = \rho \frac{h}{A},$$

onde  $\rho$  é a resistividade do dielétrico. Um capacitor descarrega-se através de sua própria resistência interna de acordo com a expressão:

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

em que  $Q(t)$  é a carga remanescente no tempo  $t$ ,  $Q_0$  é a carga original e  $\tau = R_L C$  é a constante de tempo do capacitor.  $\tau$  depende somente do material dielétrico, conforme podemos notar:



$$R_L C = \frac{h}{A} \rho \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{h} = \epsilon_r \epsilon_0 \rho.$$

Para capacitores com voltagem de trabalho acima de 1 kV, a análise acima deve levar em conta também o papel das superfícies entre eletrodos, que devem ser mantidas sempre limpas e secas (MOULSON; HERBERT, 2003).

O comportamento de circuitos AC pode ser convenientemente analisado usando quantidades complexas. A carga instantânea em um capacitor sem perdas e no vácuo,  $C_0$ , é  $Q = UC_0$ , sendo a corrente elétrica,  $I$ , igual a:

$$I = \dot{Q} = \dot{U}C_0 = j\omega C_0 U,$$

onde  $j = \sqrt{-1}$ . Se o capacitor é preenchido com um dielétrico, temos então uma permissividade relativa complexa  $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ , onde  $\epsilon_r'$  e  $\epsilon_r''$  são, respectivamente, a parte real e imaginária da permissividade. Isto decorre do processo de reordenamento dos dipolos elétricos do material dielétrico, que promove dissipação de parte da energia do campo elétrico a ser aplicado, o que nos leva ao conceito de perda dielétrica. Segue que:

$$I = j\omega\epsilon_r^* C_0 U = j\omega\epsilon_r' C_0 U + \omega\epsilon_r'' C_0 U.$$

Ou seja, a corrente é composta de duas componentes, uma capacitiva e outra responsável pelas perdas, conforme indica a figura 2.2.

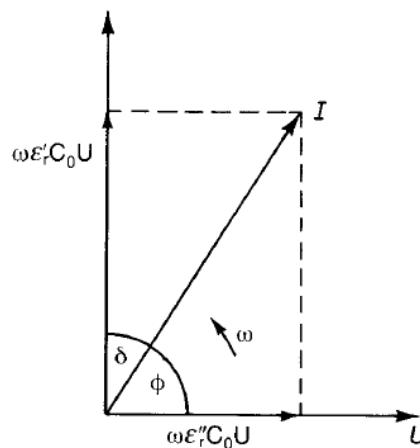


Fig. 2.2 Componentes da corrente I.

Ainda da figura 2.2, calculamos a tangente de  $\delta$ , obtendo:

$$\varepsilon_r'' / \varepsilon_r' = \tan \delta .$$

A quantidade  $\tan \delta$  é chamada “**fator de dissipação**” ou “**tangente de perdas**” e representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico.

### Análise harmônica de um capacitor real

A figura 2.3 apresenta o modelo de um capacitor real. Vamos examinar como este circuito equivalente responde a variações de frequência.

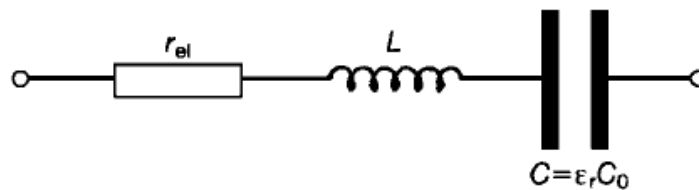


Fig. 2.3 Modelo de um capacitor real.

A impedância deste circuito é dada por (MOULSON; HERBERT, 2003):

$$Z = r_{el} + j\omega L - \frac{j}{\omega C^*} = r_{el} + j \left\{ \omega L - \frac{1}{\omega C_0 (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')} \right\} = r_{el} + j \left\{ \omega L - \frac{1 + j \tan \delta}{\omega C' (1 + \tan^2 \delta)} \right\}, \quad (2.2)$$

Em (2.2),  $C^*$  é a capacitância complexa ( $C^* = \varepsilon_r^* C_0$ ),  $r_{el}$  é uma parcela puramente resistiva e  $L$  é uma parcela puramente indutiva. Supondo  $\tan^2 \delta \ll 1$ , segue que:

$$Z \approx r_{el} + \frac{\tan \delta}{\omega C'} + j \left( \omega L - \frac{1}{\omega C'} \right).$$

Claramente, os efeitos de ressonância impõem um limite superior para a frequência de operação do capacitor. Acima da ressonância, a reatância de um capacitor torna-se mais indutiva ( $\omega L$ ) (MOULSON; HERBERT, 2003).

A figura 2.4 mostra uma tensão senoidal sendo aplicada a um capacitor ideal. Sem perda de generalidade, podemos dizer que qualquer que seja a variação do campo em relação ao tempo, sempre se pode decompor este campo em suas componentes senoidais.

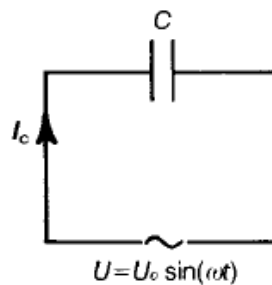


Fig. 2.4 Tensão senoidal aplicada a um capacitor

Quando a tensão entre os terminais é  $U$ , a carga em  $C$  é  $Q = UC$ , então a corrente é  $I_c = \dot{Q}$ . Segue que

$$I_c = C\dot{U}.$$

Portanto, se a voltagem é descrita por  $U_0 \text{sen}(\omega t)$ , então a corrente é dada por  $U_0 C \omega \text{cos}(\omega t)$ , adiantada de  $90^\circ$  em relação à voltagem. A potência instantânea requerida da fonte é  $I_c U$ , e a potência média é

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T I_c U dt = \frac{1}{T} \int_0^T U_0 I_0 \text{sen}(\omega t) \text{cos}(\omega t) dt = 0,$$

onde  $T = 2\pi/\omega$  é o período.

A relação entre corrente e voltagem em um capacitor ideal pode ser descrita por meio de um diagrama de fasores (figura 2.5).

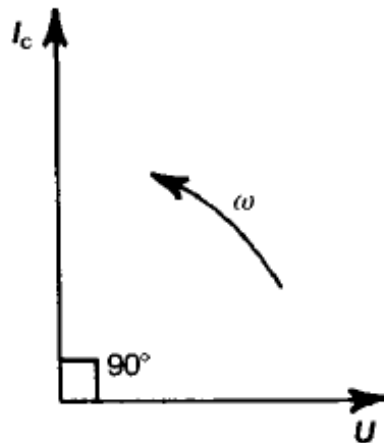


Fig. 2.5 Relação entre corrente e tensão em um capacitor ideal

Na prática, conforme o modelo da figura 2.3, se há extração de potência líquida da fonte, então há uma componente  $I_l$  de  $I$  em fase com  $U$ , como mostra a figura 2.6.  $I_l$  promove dissipação de potência, enquanto  $I_c$  não.

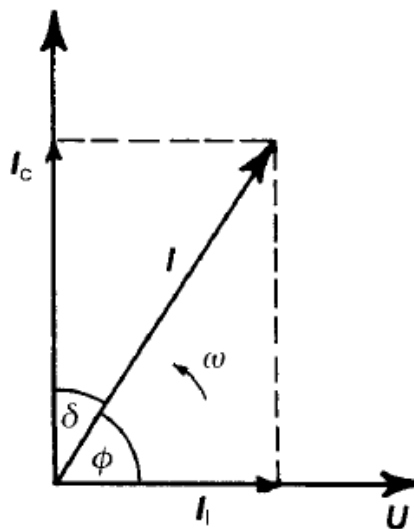


Fig. 2.6 Relação entre corrente e tensão em um capacitor real.

A potência média dissipada no tempo é:

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T UI dt = \frac{1}{T} \int_0^T U_0 \text{sen}(\omega t) I_0 \cos(\omega t - \delta) dt. \quad (2.3)$$

A solução da integral (2.3) fornece:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} U_0 I_0 \text{sen} \delta.$$

Levando em conta que  $I_0 = I_c / \cos \delta$  e  $I_c = \omega U_0 C$ , temos:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} U_0 I_c \tan \delta = \frac{1}{2} U_0^2 \omega C \tan \delta. \quad (2.4)$$

Substituindo  $U_0$  por  $E_0 h$  (capacitor de placas planas e paralelas de área de placa  $A$  e distância entre placas  $h$ , desprezando-se efeitos de borda);  $C$  por  $\epsilon_r \epsilon_0 A / h$ , conforme (2.1); e  $Ah$  por  $V$ , na equação (2.4), chegamos à expressão:

$$\frac{\bar{P}}{V} = \frac{1}{2} E_0^2 \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta,$$

em que  $\omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta$  define-se como a **condutividade a.c.** do dielétrico (MOULSON; HERBERT, 2003):

$$\sigma_{a.c.} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta.$$

Na seção a seguir, iremos descrever o efeito da relaxação dielétrica em um material dielétrico.

## 2.2 Relaxação Dielétrica

Devido à inércia das cargas elétricas, a polarização em um dielétrico não ocorre instantaneamente com a aplicação de um campo elétrico. Existem vários processos de polarização que levam à dispersão dielétrica com a concomitante dissipação de energia (KAO, 2004):

a) Polarização eletrônica (também chamada polarização óptica): o campo elétrico aplicado promove deformação ou translação da distribuição, originalmente simétrica, das nuvens de elétrons de átomos ou moléculas. Isto consiste essencialmente no deslocamento das nuvens de elétrons mais externos em relação aos núcleos atômicos positivamente carregados;

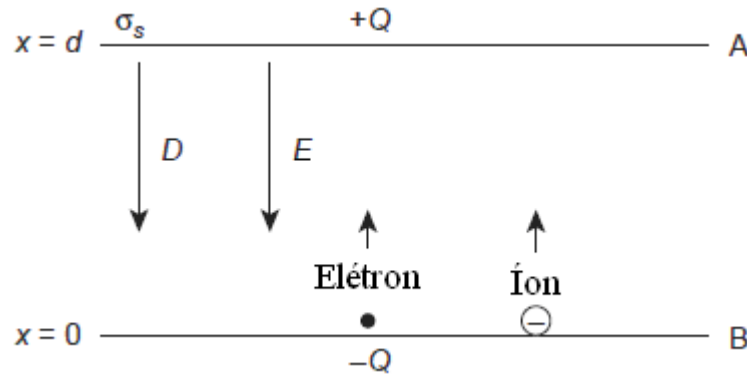
b) Polarização atômica/iônica: o campo elétrico aplicado promove o deslocamento relativo dos átomos ou íons de uma molécula poliatômica, em relação a outros átomos ou íons da molécula. Esta polarização é às vezes chamada de polarização vibracional, pois consiste em uma distorção dos modos normais de vibração da rede cristalina;

c) Polarização dipolar: esta polarização ocorre somente em materiais cujas moléculas ou partículas possuem um momento de dipolo permanente. O campo elétrico aplicado promove a reorientação dos dipolos ao longo da direção do campo;

d) Polarização espontânea: ocorre somente em materiais cuja estrutura cristalina exhibe ordenamento elétrico. Isto implica que tal polarização ocorre somente em monocristais, ou em cristalitos de um material policristalino, com uma estrutura não-centrossimétrica, pois somente em uma estrutura não-centrossimétrica, o centróide das cargas negativas não coincide com o das cargas positivas. Em materiais ferroelétricos, a polarização elétrica espontânea ocorre devido à uma transição de fase em uma temperatura crítica chamada temperatura de Curie,  $T_c$ , sem a ajuda de campo elétrico externo. Nesta temperatura crítica o cristal sofre uma transição de fase, normalmente a partir de uma estrutura cúbica não-polar para uma estrutura polar;

e) Polarização de carga espacial e interfacial: estas polarizações ocorrem principalmente em materiais amorfos ou em policristalinos sólidos. Portadores de carga, que podem ser injetados no material a partir dos contatos elétricos, podem ficar presos na estrutura sólida do material (uma barreira de potencial, possivelmente um contorno de grão) ou nas interfaces, ficando impossibilitados de se movimentar ou de se libertar (MOULSON; HERBERT, 2003). Neste caso, as chamadas “cargas espaciais” são formadas, a distribuição de campo fica distorcida e, portanto, a permissividade elétrica do material será alterada.

Consideremos inicialmente o caso de um campo elétrico uniforme  $E$  produzido entre as placas de um capacitor de placas paralelas (Fig. 2.7).



**Fig. 2.7** Campo elétrico uniforme  $E$  produzido entre as placas A (carga  $+Q$ ) e B (carga  $-Q$ ) de um capacitor de placas paralelas.

A intensidade deste campo, desprezando efeitos de borda, pode ser escrita como:

$$E = \frac{Q}{\varepsilon A} = \frac{\sigma_s}{\varepsilon} = \frac{D}{\varepsilon},$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade do meio,  $A$  é a área de cada placa,  $\sigma_s$  é a densidade de carga superficial nas placas e  $D$  é a densidade de fluxo elétrico no meio, que é igual a  $\sigma_s$  se o meio é espaço livre (KAO, 2004).

Em um dielétrico, o movimento das cargas é retardado devido às frequentes colisões com as vibrações da rede cristalina (fônons) e outras imperfeições do material, entre  $x = 0$  a  $x = d$ . O tempo de duração destas colisões é chamado de  $\tau$  (tempo de relaxação ou tempo livre médio).  $E$  será reduzido de um fator  $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$  (KAO, 2004).

A aplicação de um campo elétrico alternado provoca distribuição dos portadores de carga por diferentes distâncias atômicas, superando as barreiras de energia menores ao longo da rota (MOULSON; HERBERT, 2003).

A figura 2.8 ilustra como, a partir da aplicação de um campo elétrico, a lenta polarização de carga espacial, também chamada polarização de difusão,  $P_d$ , alcança seu valor final estático  $P_{ds}$  (MOULSON; HERBERT, 2003). Admitimos que em um tempo  $t$ , a polarização  $P_d(t)$  cresce a uma taxa proporcional a  $P_{ds} - P_d(t)$ :

$$\dot{P}_d = \frac{1}{\tau} \{P_{ds} - P_d(t)\}. \quad (2.5)$$

Integrando a equação (2.5), com a condição  $P_d = 0$ , no instante inicial  $t = 0$ , obtemos:

$$P_d = P_{ds} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\},$$

onde  $\tau$  é um tempo de relaxação.

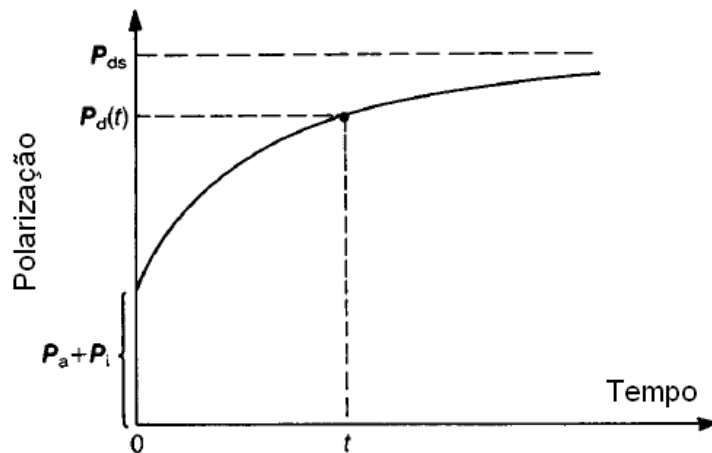


Fig. 2.8 Desenvolvimento da polarização por um processo lento de difusão.  $P_a$  e  $P_i$  são polarizações atômicas e iônicas, respectivamente;  $P_{ds}$  é o valor final da polarização  $P_d(t)$ .

Consideremos um campo aplicado do tipo  $E^* = E_0 \exp(j\omega t)$ , então a taxa de variação da polarização  $P_d$  em relação ao tempo é dada por:

$$\dot{P}_d = \frac{1}{\tau} \left\{ (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \epsilon_0 E^* - P_d(t) \right\}, \quad (2.6)$$

em que  $\epsilon'_{rs}$  é o valor da permissividade relativa medida em baixas frequências ou em campos estáticos. Integrando a equação (2.6), temos que:

$$P_d = C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}}{1 + j\omega\tau} \epsilon_0 E^* .$$



Se o transiente  $C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$  é desprezado, obtemos:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty}' + \frac{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'}{1 + j\omega\tau}.$$

Ao equacionarmos as partes real e imaginária, obtemos:

$$\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}' = \frac{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{e} \quad \varepsilon_r'' = (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}') \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.7)$$

As equações descritas em (2.7) são conhecidas por equações de Debye e a frequência de relaxação é  $\omega = 1/\tau$ . Devido ao fato de que a polarização ocorre pelos mesmos processos difusionais ativados termicamente, os quais dão origem à condutividade DC,  $\tau$  dependerá da temperatura por um fator exponencial (MOULSON; HERBERT, 2003):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\mathcal{E}_A}{kT}\right), \quad (2.8)$$

onde  $\mathcal{E}_A$  é a energia de ativação,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Em compostos puros,  $\mathcal{E}_A$  é identificada como a energia requerida para formar e movimentar defeitos. Se defeitos forem introduzidos por dopagem, então a energia térmica é necessária somente para a movimentação daqueles e  $\mathcal{E}_A$  é correspondentemente baixa (MOULSON; HERBERT, 2003).

A próxima seção irá tratar da técnica de Espectroscopia de Impedância.

## 2.3 Espectroscopia de Impedância

Espectroscopia de Impedância (IS) consiste em um método para avaliar a resposta dielétrica de um material submetido a tensões ou correntes alternadas. São medidas a amplitude e o deslocamento de fase, ou seja, as componentes real e imaginária da impedância, utilizando-se circuitos analógicos, ou através da análise por transformada rápida de Fourier

(BARSOUKOV; MacDONALD, 2005). Esta resposta não é imediata, pois podem ocorrer fenômenos de relaxação dielétrica. É possível associar os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e microestrutural (KAO, 2004).

Em Espectroscopia de Impedância, basicamente quatro grandezas podem ser avaliadas: a **impedância** complexa  $Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega)$ ; a **admitância**  $Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + jY''$ ; a função **modulus**  $M = j\omega C_c Z = M' + jM''$ , onde  $C_c = \epsilon_0 A / h$ ; e a **permissividade** elétrica  $\epsilon_r = M^{-1} \equiv \epsilon_r' - j\epsilon_r''$  (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005).

Um sistema tendo um único tempo de relaxação bem definido (não uma distribuição) concorda com as equações de Debye (2.7). Um gráfico de  $\epsilon_r''(\omega)$  contra  $\epsilon_r'(\omega)$  (gráfico de Cole-Cole) toma a forma de um semicírculo ao eliminarmos o termo  $(\omega\tau)$  entre as duas equações de Debye. Rearrajando (2.7), obtemos a equação de um semicírculo:

$$\left\{ \epsilon_r'(\omega) - \frac{1}{2}(\epsilon_{rs}' + \epsilon_{r\infty}') \right\}^2 + \epsilon_r''(\omega)^2 = \frac{1}{4}(\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}')^2.$$

Na figura 2.9, observamos o semicírculo formado (KAO, 2004).

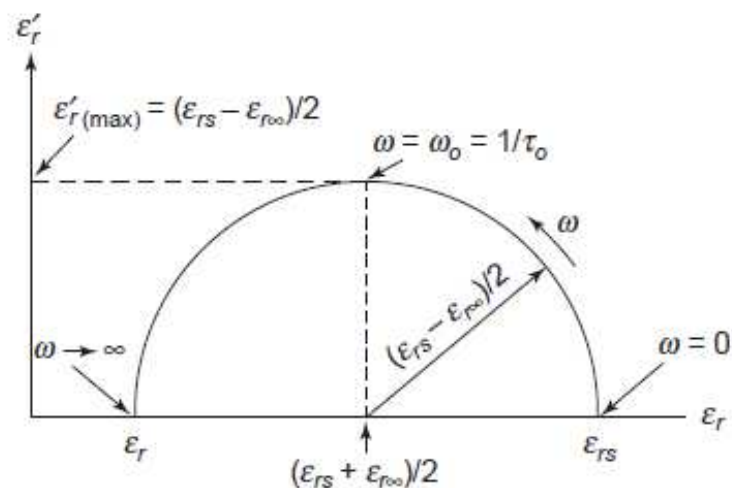
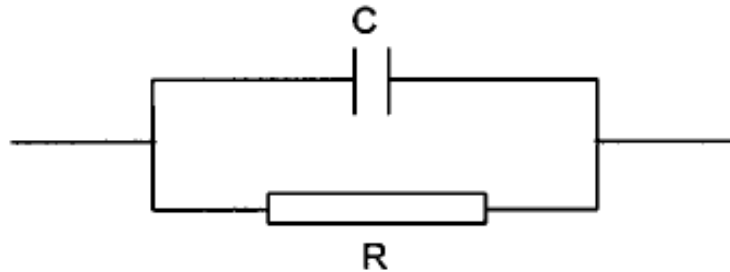


Fig. 2.9 Resposta em frequência da permissividade imaginária em função da permissividade real.

Um circuito RC em paralelo (figura 2.10) apresenta uma impedância cuja resposta em frequência também pode levar a um semicírculo como o da figura 2.9. A partir do

comportamento da impedância em função da frequência é possível determinar um modelo equivalente de circuito, composto de resistores, capacitores e outros elementos.



**Fig. 2.10 Circuito RC em paralelo.**

A impedância complexa do circuito da Fig. 2.10 é:

$$Z^* = \frac{R(1 - j\omega RC)}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)}$$

Então, as componentes real e imaginária são:

$$Z' = \frac{R}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad e \quad -Z'' = \frac{\omega R^2 C}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)}$$

Já que a constante de tempo do circuito é  $\tau = RC$ , podemos escrever:

$$Z' = \frac{R}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad e \quad -Z'' = \frac{R\omega\tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

que estão no mesmo formato das equações de Debye, com  $R$  no lugar de  $(\mathcal{E}'_{rs} - \mathcal{E}'_{r\infty})$ .

A resposta em frequência de um material cerâmico policristalino real com eletrodos metálicos pode produzir um gráfico com três semicírculos representando respectivamente os processos de polarização associados com o interior dos grãos, com as regiões de contorno de grão e com a região de interface cerâmica-eletrodo. Um modelo de um gráfico desse tipo é representado na figura 2.11 (MOULSON ; HERBERT, 2003).

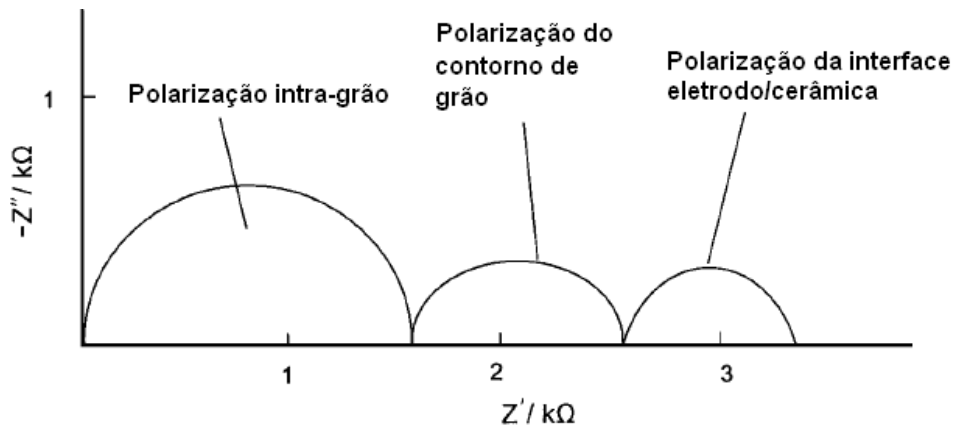


Fig. 2.11 Exemplo de gráfico de impedância ( $-Z''$  versus  $Z'$ ).

Se a condutividade DC  $\sigma$  não for suficientemente pequena para ser desprezada, então  $\sigma$  trará uma contribuição para a parte imaginária da permissividade complexa. A permissividade complexa torna-se então

$$\epsilon^* = \epsilon - j\left(\epsilon' + \frac{\sigma}{\omega}\right) = \left[\epsilon_r - j\left(\epsilon_r' + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right)\right]\epsilon_0,$$

ou

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r - j\epsilon_r' - j\frac{\sigma}{\omega}.$$

Levando a condutividade DC em conta, a equação de Debye, por exemplo, torna-se

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty} = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau_0} - j\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$$

e

$$\epsilon_r' = \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}. \quad (2.9)$$

Por outro lado, teremos uma nova expressão para  $\tan\delta$ :

$$\tan\delta = \frac{\omega\epsilon_0(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau_0 + (1 + \omega^2\tau_0^2)\sigma}{\omega\epsilon_0(\epsilon_{rs} + \epsilon_{r\infty}\omega^2\tau_0^2)}. \quad (2.10)$$

Quando  $\omega\tau_0 \ll 1$ , ocorre uma redução das equações (2.9) e (2.10):

$$\varepsilon_r' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$$

e

$$\tan \delta = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_{rs}}.$$

Quando  $\omega\tau_0 \approx 1$ , temos:

$$\varepsilon_r' = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} + \frac{\sigma\tau_0}{\varepsilon_0}$$

e

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) + 2\sigma\tau_0}{\varepsilon_0(\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty})}.$$

E, quando  $\omega\tau_0 \gg 1$ :

$$\varepsilon_r' = \left( \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{\omega\tau_0} \right)$$

e

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) + \sigma\tau_0}{\omega\tau_0\varepsilon_0\varepsilon_{r\infty}}.$$

A variação de  $\varepsilon_r'$  e  $\tan \delta$  com respeito a  $\omega$ , incluindo os efeitos da condutividade d.c. são mostrados na figura 2.12, e um diagrama  $\varepsilon_r'$  (parte imaginária) versus  $\varepsilon_r$  (parte real) na figura 2.13 (KAO, 2004).

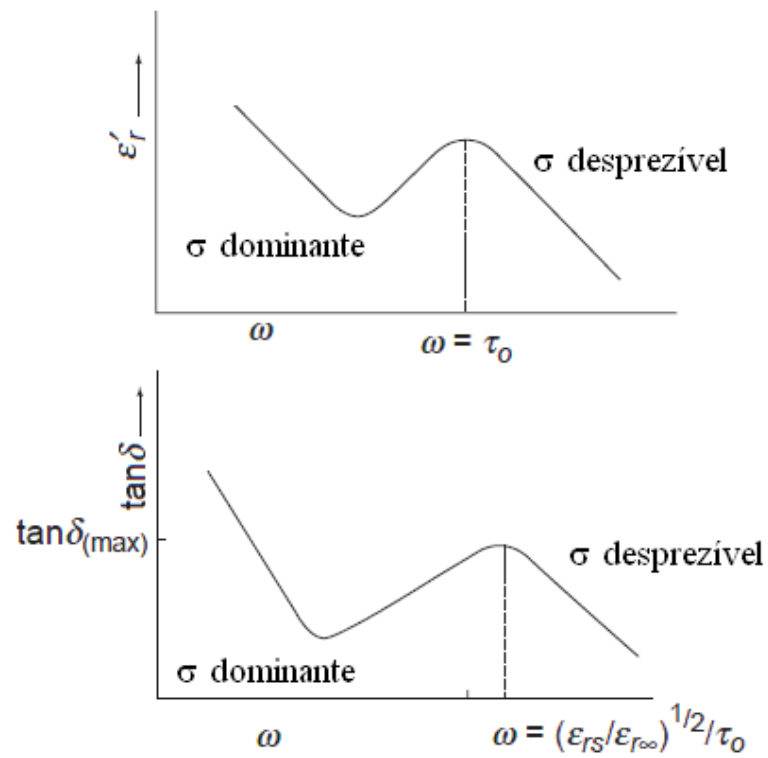


Fig. 2.12  $\epsilon'_r$  e  $\tan \delta$  em função de  $\omega$  considerando efeitos de condutividade d.c.

As equações de Debye se aplicam ao caso em que há apenas uma constante de tempo de relaxação, o que nem sempre irá ocorrer. Para materiais dielétricos, o mais comum é a ocorrência de uma distribuição de tempos de relaxação (KAO, 2004).

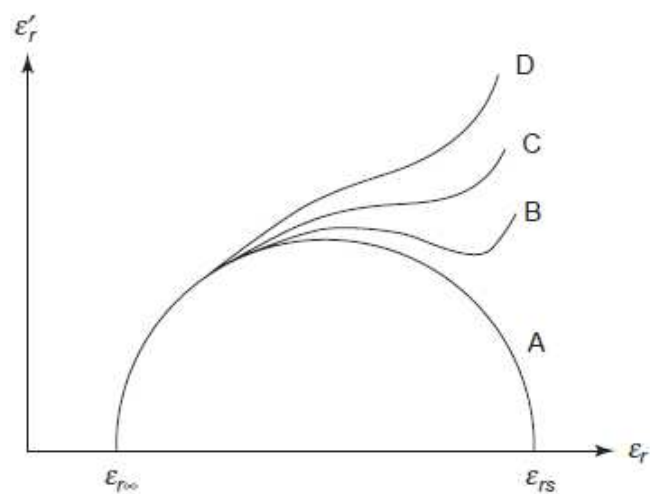


Fig. 2.13 Efeito da condutividade d.c. nas curvas de  $\epsilon'_r$  (imaginária) versus  $\epsilon_r$  (real). (A)  $\sigma = 0$ , (B)  $\sigma = \sigma_1 > 0$ , (C)  $\sigma_2 > \sigma_1$ , (D)  $\sigma_3 = \sigma_2$ .

Cole e Cole (1941;1942) propuseram então uma alteração na equação de Debye, de modo que

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \varepsilon_r - \varepsilon_{r\infty} - j\varepsilon_r' = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}},$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro que varia ( $0 < \alpha < 1$ ). Quando  $\alpha = 1$ , a equação de Cole-Cole reduz-se à equação de Debye.

Outros pesquisadores sugeriram modificações na equação empírica de Cole-Cole. Elencamos abaixo algumas dessas variações (KAO, 2004):

Equação de Debye:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + j\omega\tau}.$$

Equação de Davidson-Cole:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (j\omega\tau)^\beta}.$$

Equação de Havriliak-Negami:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta}.$$

Todas estas equações dependem dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  escolhidos no intervalo  $0 < \alpha < 1$  e  $0 < \beta < 1$ .

Para finalizar, citamos a equação semi-empírica de Fuoss-Kirkwood (1941), que relaciona somente a parte imaginária  $\varepsilon_r'$  da constante dielétrica constante com a frequência:

$$\varepsilon_r'(\omega) = \frac{2\varepsilon_{r(\max)}'}{(\omega\tau)^\lambda + (\omega\tau)^{-\lambda}},$$

onde  $\lambda$  varia no intervalo  $0 < \lambda < 1$ , e  $\varepsilon_{r(\max)}'$  é o máximo valor da tangente de perdas quando  $\omega\tau = 1$ .

A bem difundida técnica de Espectroscopia de Impedância tem se mostrado eficaz na caracterização elétrica de interfaces e materiais dielétricos para componentes eletrônicos como capacitores, baterias, entre outros dispositivos.

## 3. Antenas Ressoradoras Dielétricas

### 3.1. Antena Ressoradora Dielétrica (DRA)

Durante muitos anos os ressoadores dielétricos (DR) foram usados principalmente em dispositivos de microondas, como osciladores e filtros, onde o ressoador dielétrico é normalmente feito com material de alta permissividade dielétrica, ou seja, constante dielétrica  $\epsilon_r$  maior que 20 (KAFJEZ; GUILLON, 1986) e fator de qualidade (Q) até valores da ordem de 10.000. Devido a essas aplicações tradicionais, os DR foram tratados como dispositivos capazes de armazenar energia e radiadores.

A partir da década de 1980, houve um interesse na aplicação dos ressoadores dielétricos como antenas dielétricas. Desde então, duas classes de inovadoras antenas têm sido investigadas e extensivamente citadas e difundidas na literatura, *microstrip* (antena de microlinha) e antenas ressoadoras dielétricas (DRA). A grande vantagem desses tipos 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 dos quais 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 na faixa de microondas e ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito grandes quando se utilizam antenas metálicas (LUK; LEUNG, 2003).

Após o estudo da DRA cilíndrica (LONG; McALLISTER; CHEN, 1983), foram investigadas DRAs retangulares (McALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e semi-esféricas (McALLISTER; LONG, 1984). Outras formas, como antenas triangulares, esférica e anel-cilíndrico também foram estudadas posteriormente (DE YOUNG; LONG, 2006; LUK; LEUNG, 2003).

Diversas características das DRA e antenas *microstrip* são comuns porque ambas comportam-se como cavidades ressonantes. As características que tornam as DRA adequadas potencialmente para aplicações práticas são (LUK; LEUNG, 2003):

- Possuírem geometria simples: cilíndrica, esférica, retangular, as quais são fáceis de fabricar.



- Muito compactas em alta frequência, com alto valor de permissividade (30 a 100). E possuem dimensão proporcional a  $(\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r'})$ , onde  $(\lambda_0)$  é o comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância  $(f_r)$  da DRA. Esse fator de miniaturização é seguido para todos os dispositivos que possam ser utilizados em microondas ou rádio frequência, ou seja, quanto maior o valor da permissividade dielétrica  $(\epsilon_r')$  menor o tamanho da antena.
- Têm grande eficiência de radiação por não apresentar perdas por condução.
- Possuem mecanismo de excitação simples, são 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.

As diferentes DRA com suas respectivas geometrias devem satisfazer várias especificações, incluindo a frequência de ressonância  $(f_r)$ , a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo irradiado e largura de banda (BW) (LUK; LEUNG, 2003).

### 3.2. Análise da DRA cilíndrica

Os principais modos ressonantes são chamados Transversal Elétrico (TE) e Transversal Magnético (TM), e podem aparecer também os modos híbridos (HEM). Os modos TE e TM podem ser entendidos como aqueles modos cuja componente de campo elétrico e magnético, respectivamente, em um dado eixo é nula. O modo HEM com relação a um eixo de propagação é um modo híbrido que possui os campos elétricos e magnéticos transversais ao eixo de propagação. Geralmente, os modos que são utilizados para aplicações em que o ressoador é o elemento radiante são os modos  $TM_{01\delta}$ ,  $TE_{01\delta}$  e  $HEM_{11\delta}$  (PETOSA, 2007). Os padrões de radiação para estes modos são mostrados nas figuras 3.1 e 3.2, para os modos  $TM_{01}$  e  $HEM_{11}$ , respectivamente (LUK; LEUNG, 2003).

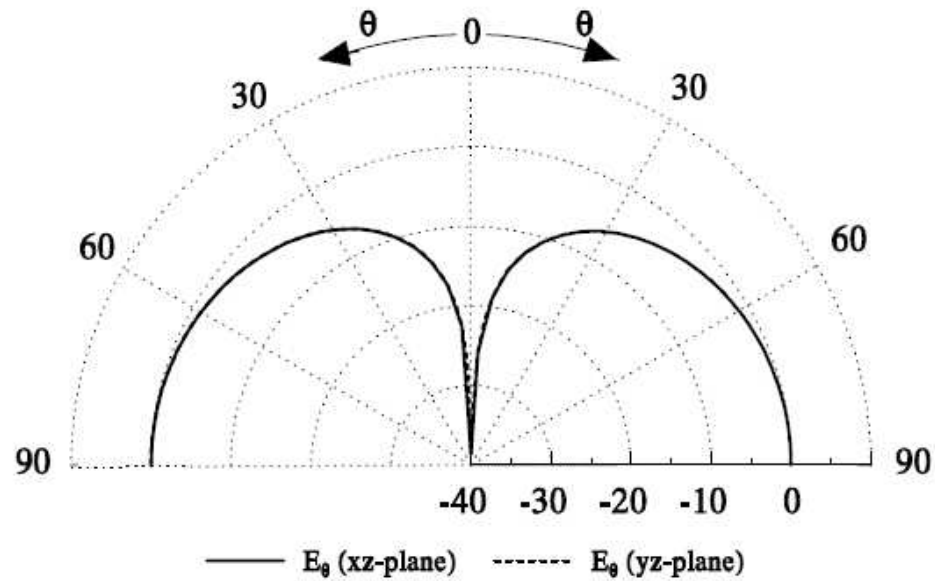


Fig. 3.1 Diagrama de radiação do modo  $TM_{01}$  sobre um plano de terra infinito.

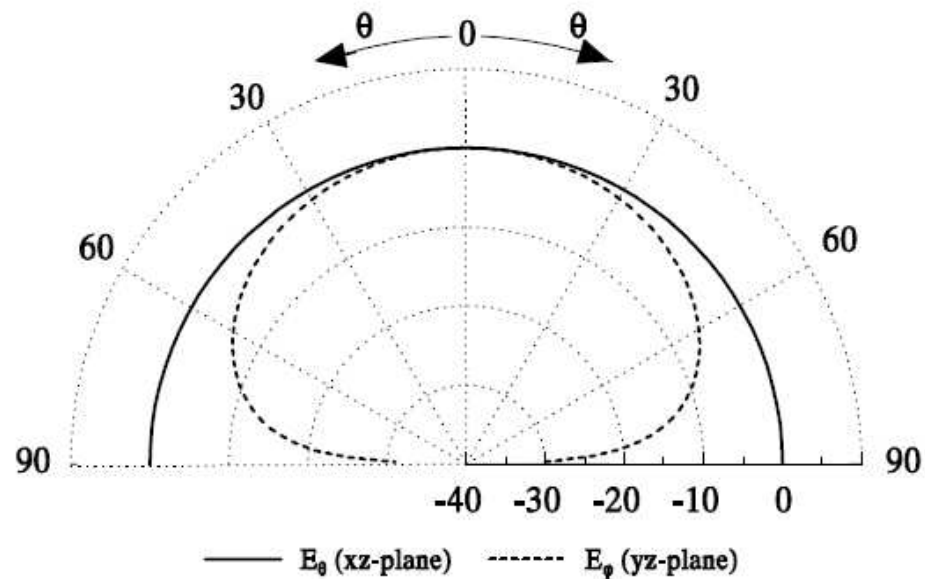


Fig. 3.2 Diagrama de radiação do modo  $HEM_{11}$  sobre um plano de terra infinito.

A figura 3.3 mostra a geometria de uma DRA cilíndrica, de raio  $a$ , e altura  $d$ . Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos: TE e TM (em relação a  $z$ ) e o modo híbrido (HEM), dependente de  $\phi$ . A solução aproximada para os campos dentro do ressonador usando-se coordenadas cilíndricas e o modelo de cavidades ressonantes, e assumindo que as condições de contorno são de paredes perfeitamente magnéticas (modelo de cavidade

ressonante) é dada pelas equações (3.1) e (3.2), e podemos escrever as funções de ondas, para os modos TE e TM na direção de  $z$ , como (LUK; LEUNG, 2003; LONG; McALLISTER; CHEN, 1983):

$$\psi_{TE_{nmp}} = J_n \left( \frac{X_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{cases} \text{sen} \left[ \frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right], \quad (3.1)$$

$$\psi_{TM_{nmp}} = J_n \left( \frac{X'_{np}}{a} \rho \right) \begin{cases} \text{sen}(n\phi) \\ \cos(n\phi) \end{cases} \cos \left[ \frac{(2m+1)\pi z}{2d} \right]. \quad (3.2)$$

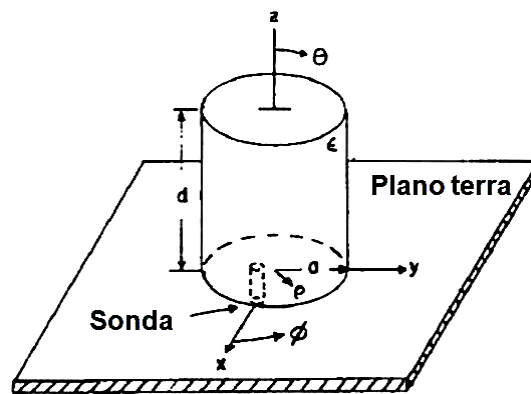


Fig. 3.3 DRA cilíndrico com plano de terra em  $z = 0$ .

Os índices subscritos em cada modo ( $TE_{nmp}$ ) e ( $TM_{nmp}$ ) se referem às variações do campo nas direções azimutal ( $n = \phi$ ), radial ( $p = \rho$ ) e axial ( $m = z$ ).  $J_n$  é a função de Bessel de ordem  $n$  de primeira ordem, com  $J_n(X_{np}^{TE}) = 0$ ,  $J_n(X_{np}^{TM}) = 0$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $p = 1, 2, 3, \dots$ ,  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

A escolha de  $\text{sen}(n\phi)$  e  $\cos(n\phi)$  depende da posição de alimentação, que através da equação de separação:

$$k_\rho^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left( \frac{2\pi f}{c} \right)^2, \quad (3.3)$$

onde  $k_\rho$  e  $k_z$  são os números de onda dentro do ressonador nas direções  $\rho$  e  $z$ , respectivamente,  $f$  é a frequência de ressonância, e  $c$  a velocidade da luz. Os números de onda, assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas, são:

$$k_\rho = \frac{1}{a} \left\{ \frac{X_{np}^{TE}}{X_{np}^{TM}} \right\}, \quad (3.4)$$

$$k_z = \frac{(2m+1)\pi}{2d}. \quad (3.5)$$

Podemos obter a frequência de ressonância substituindo as equações (3.4) e (3.5) na equação (3.3):

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \frac{X_{np}^{TE^2}}{X_{np}^{TM^2}} \right\} + \left[ \frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2}. \quad (3.6)$$

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

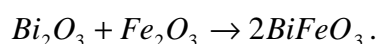
Dentre os mecanismos de excitação das DRA, temos: abertura, microlinha, sonda coaxial, coplanar, dentre outras (COSTA, 2007). Pode-se excitar diferentes modos de ressonância, dependendo da posição da sonda. Quando o excitador é colocado no centro da DRA, o modo  $TM_{11\delta}$  é excitado. Se posicionarmos o alimentador lateralmente, teremos a excitação do modo  $HEM_{11\delta}$ . Esta segunda técnica é bastante utilizada, pois evita a perfuração da antena (PETOSA, 2007 *apud* COSTA, 2007). O inconveniente, neste caso, é a existência de *gaps* de ar entre a sonda e a DRA, o que pode alterar drasticamente a sua permissividade efetiva.

## 4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais empregados durante a pesquisa. São descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados na preparação da série cerâmica sob investigação. É realizada uma exposição acerca das diferentes metodologias empregadas tendo em vista o tipo de medida que será conduzida. Um roteiro esquemático das etapas do procedimento experimental é apresentado no fluxograma 1.

### 4.1 Preparação das amostras

Uma série  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) foi cuidadosamente fabricada através da reação de estado sólido. Os reagentes de partida  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Aldrich, pureza de 99,9%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Aldrich, pureza de 99,0%) foram estequiometricamente pesados, segundo a equação de reação:

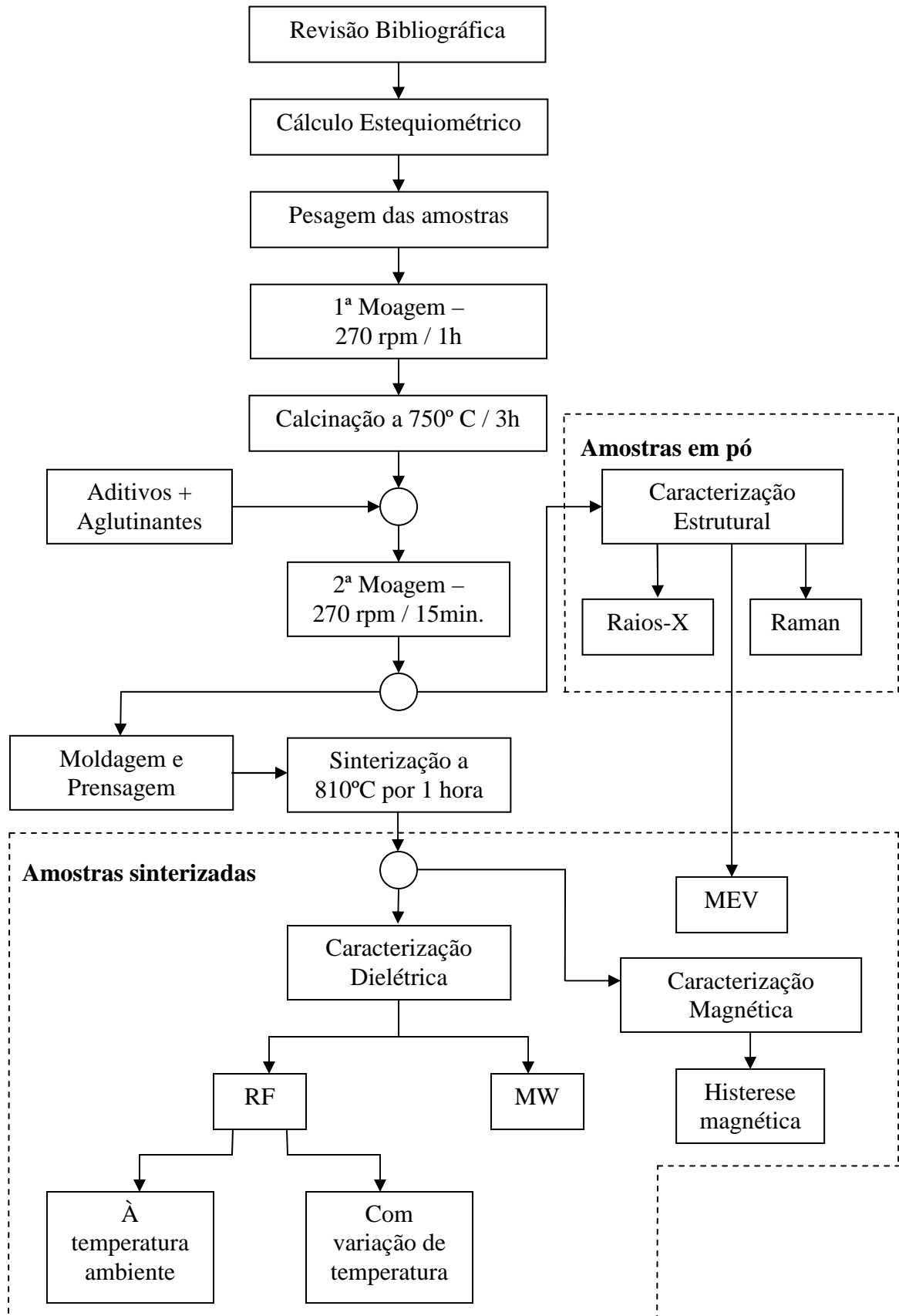


Após o cálculo estequiométrico do composto base (BFO), procedemos à pesagem dos seguintes reagentes:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,9%);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,0%);  $\text{PbO}$  (Aldrich, 99,0%); Álcool Polivinílico, diluído 10% em volume (PVA) e Tetraetil Ortossilicato (TEOS), operação realizada em balança digital com precisão de quatro casas.

Quinze (15) tipos diferentes de amostras cerâmicas foram preparadas e estão listadas na Tabela 1. A primeira da série é considerada a amostra de referência, a partir da qual as demais serão comparadas. Dentro da série, observam-se dois grupos básicos de amostras, que se distinguem de acordo com o aglutinante orgânico adotado, ou seja, Álcool Polivinílico (PVA) ou Tetraetil Ortossilicato (TEOS).

Previamente ao primeiro tratamento térmico, é realizada a moagem da mistura homogênea em pó em um moinho de bolas de alta energia (moinho planetário Fritsch Pulverisette 6). A velocidade angular escolhida para promover a rotação dos invólucros lacrados contendo as misturas de pós foi de 270 rpm. A moagem foi realizada em temperatura ambiente em invólucros cujo volume aproximado é de  $221,69 \text{ cm}^3$ , usando 24 esferas de aço inoxidável (massa de cada unidade  $\sim 4\text{g}$ ; e diâmetro  $\sim 10 \text{ mm}$ ). O tempo gasto nesta operação foi de 1 h. A moagem é realizada com o intuito de prover homogeneidade à mistura de pós.

Fluxograma 1. Procedimento experimental empregado.



A composição é então calcinada em fornos com temperatura controlada (JUNG – LF0912) a 750°C durante 3h, partindo da temperatura ambiente com uma taxa de elevação de 5°C/min. A mesma taxa é empregada no processo de resfriamento. Após a etapa de calcinação, acrescentamos os aditivos Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0, 3, 5 10% em massa) e PbO (0, 3, 5 10% em massa), com o propósito de estudar as mudanças nas propriedades estruturais e dielétricas das amostras cerâmicas finais. PVA e TEOS foram adicionados em um segundo estágio de moagem (cerca de 5% em massa) como aglutinantes antes do processo de prensagem (160 MPa) da mistura em pastilhas, cujo diâmetro é da ordem de 10 mm e espessura de cerca de 2 mm.

As pastilhas foram sinterizadas a 810°C por 1 h em ar, com um degrau intermediário a 200°C por 1h, a fim de eliminar umidade e melhorar a densificação. A sinterização é o tratamento térmico da peça que ocorre mediante a coalescência das partículas para formar uma massa densa. Este processo resulta em alterações significativas na amostra confeccionada, como: redução da sua área total específica, redução do seu volume aparente total, redução dos seus poros intergranulares e aumento da sua resistência mecânica.

**Tabela 1 – Identificação da série cerâmica BFO produzida.**

<b>Amostra</b>	<b>Aditivo (% em massa)</b>	<b>Aglutinante (% em massa)</b>	<b>Tempo de moagem</b>	<b>Temperatura e tempo de sinterização</b>
BFO-0	0	-	1h	810 °C - 3h
BFO-P	0	5% PVA	1h	810 °C - 3h
BFO-Bi3P	3% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% PVA	1h	810 °C - 3h
BFO-Bi5P	5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% PVA	1h	810 °C - 3h
BFO-Bi10P	10% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% PVA	1h	810 °C - 3h
BFO-Pb3P	3% PbO	5% PVA	1h	810 °C - 3h
BFO-Pb5P	5% PbO	5% PVA	1h	810 °C - 3h
BFO-Pb10P	10% PbO	5% PVA	1h	810 °C - 3h
BFO-T	0	5% TEOS	1h	810 °C - 3h
BFO-Bi3T	3% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% TEOS	1h	810 °C - 3h
BFO-Bi5T	5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% TEOS	1h	810 °C - 3h
BFO-Bi10T	10% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% TEOS	1h	810 °C - 3h
BFO-Pb3T	3% PbO	5% TEOS	1h	810 °C - 3h
BFO-Pb5T	5% PbO	5% TEOS	1h	810 °C - 3h
BFO-Pb10T	10% PbO	5% TEOS	1h	810 °C - 3h

O método de picnometria foi empregado para determinar a densidade aparente total das amostras sinterizadas (razão da massa por volume total levando em conta porosidade do material). Quando um sólido é colocado em um picnômetro de vidro preenchido com um líquido de densidade conhecida (no presente caso, água destilada), o volume do líquido que transborda tem o mesmo volume do sólido. É preciso que o sólido seja insolúvel no líquido utilizado. A densidade aparente total do sólido é determinada experimentalmente a partir destas medidas de massa e volume encontradas. A densidade teórica ou real (razão da massa pelo volume real da cela unitária do material) foi obtida com os difratogramas de raios X. A densidade relativa, ou densificação (razão da densidade aparente total pela densidade teórica) das amostras foi obtida a partir das respectivas densidades teórica e aparente.

Determinadas técnicas de análise do material requerem conformação em formas apropriadas, enquanto outras utilizam o material na forma de pó. Por exemplo, a técnica de Difratomia de Raios-X em pó apresenta melhores resultados com partículas de reduzido tamanho, pois tende a minimizar a absorção dos raios-X pelo material. A prensagem da mistura foi realizada em dois tipos de moldes, cujos diâmetros são da ordem de  $\varnothing_1 = 11$  mm e  $\varnothing_2 = 17$  mm, respectivamente. As amostras de diâmetro  $\varnothing_1$  são utilizadas para medição de características dielétricas em radiofrequência, caracterização microestrutural e magnética. Enquanto que as amostras com diâmetro  $\varnothing_2$  são utilizadas para medição de características dielétricas em microondas.

## 4.2 Caracterização estrutural

Nesta seção são apresentadas as metodologias para caracterização estrutural da série cerâmica, a partir das técnicas de Difratomia de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman.

### 4.2.1 Difratomia de Raios-X

A técnica de Difratomia de Raios-X utiliza o fenômeno da difração de feixes de raios-X de alta energia para identificar as fases presentes em amostras de materiais cristalinos ou amorfos, fornecendo dados sobre sua estrutura e permitindo a análise qualitativa e quantitativa do material.



O perfil de difração de raios-X (DRX) das amostras foi obtido à temperatura ambiente (cerca de 294 K) usando um difratômetro de raios-X modelo Rigaku D/max-B, composto de um gerador de raios-X, sistema de lentes, goniômetro e detector de raios-X. As amostras foram fixadas em um suporte de silício. Os padrões foram coletados usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), com o equipamento operando em 40 kV e 25 mA (máx.) na geometria de Bragg-Brentano com um passo angular de 0,02° sobre uma faixa angular de 20° - 80° ( $2\theta$ ).

#### 4.2.1.1 Refinamento por Método de Rietveld

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

- a) Difração de raios-X (JOB TYP = 0);
- b) Seleção de perfil pseudo-Voigt (NPROF = 5);
- c) Número de fases correspondentes ao que foi avaliado na identificação de fases (NPHASE = 2 ou 3);
- d) Modelo de background refinado por um polinômio de 5ª ordem (NBCKGD = 0);
- e) Utilizadas regiões excluídas variadas, para cada amostra, dependentes do padrão de difração (NEXCRG);
- f) Nenhum conjunto de fatores de espalhamento atômico adicionados manualmente (NSCAT = 0);
- g) Instrumentação de Raios-X (INSTRM = 0);
- h) Função de orientação preferencial definida pelo modelo de March-Dollase (IPREF = 1);
- i) Modelo de assimetria de Riello, Canton e Fagherazzi [25] (IASYM = 1);
- j) Modelo de rugosidade combinado (IABSR = 1);

- k) Formato livre de entrada de dados de difração (IDATA = 1);
- l) Nenhuma correção de absorção.

A análise do tamanho de cristalito  $L_C$  das amostras foi realizada, usando a equação de Scherrer (SCHERRER, 1918), que relaciona o tamanho aparente do cristalito  $L_C$  com a largura integral  $\beta$  na escala  $2\theta$ :

$$L_C = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

onde  $k$ , escolhido igual a 1, é o coeficiente de perfil (ou fator de forma) para os pontos recíprocos da rede cristalina,  $\beta$  é a largura total à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM), e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido usando-se a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2},$$

onde  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura experimental e  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura devida ao instrumento (largura instrumental). Aqui os picos de difração são considerados como uma distribuição gaussiana.  $\beta_{\text{inst}}$  foi obtido usando a equação de Caglioti (1958):

$$\beta_{\text{inst}} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W},$$

onde  $U$ ,  $V$  e  $W$  podem ser obtidos a partir do Refinamento de Rietveld de uma amostra de hexaborreto de lantânio LaB<sub>6</sub> (SRM 660 – National Institute of Standard Technology).

O erro residual (fator de confiança,  $R_{\text{wp}}$ ) do refinamento Rietveld foi determinado por:

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

onde  $Y_i^{Obs}$  e  $Y_i^{Calc}$  são as intensidades observada e calculada para cada ponto, respectivamente, e  $w_i = 1/Y_i^{Obs}$  é a ponderação para cada ponto. Falando de um ponto de vista estritamente matemático,  $R_{wp}$  é o indicador estatístico de maior significado, no sentido de que seu numerador é o residual que é minimizado (YOUNG, 1995). Por esta mesma razão, é aquele que melhor reflete o progresso de um refinamento. Outro critério numérico útil é o valor  $S$  ou “adequação do ajuste” (*goodness of fit*). Um valor de  $S = 1,3$  ou menos é usualmente considerado como satisfatório. O valor de  $d_{DW}$ , estatística de Durbin-Watson (DURBIN; WATSON, 1951) mostra a correlação serial do refinamento, ou seja, é usada quando os dados são coletados ao longo do tempo para detectar autocorrelação (resíduos em um período relacionados com resíduos de outro período), onde um valor ideal gira em torno de 2.

#### **4.2.2 Espectroscopia Raman**

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

#### **4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

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

### **4.3 Caracterização magnética**

As curvas de histerese magnética das amostras foram obtidas à temperatura ambiente, através de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM). O Magnetômetro foi previamente calibrado usando fio de Ni puro, e a magnetização obtida em unidades emu/g.

## 4.4 Caracterização dielétrica

### 4.4.1 Rádio-frequência

As amostras sinterizadas a 810°C/1h foram conformadas na forma de cilindros, os quais tiveram suas bases polidas e pintadas com solução de prata. Dois eletrodos foram conectados, a fim de se realizar as medidas de capacitância, perdas dielétricas ( $tg \delta$ ), impedância real e imaginária e condutividade AC. As pastilhas sinterizadas foram secadas a 120°C por 20 min., para melhor contato da solução de prata. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, em ar atmosférico, através de um analisador de impedância de precisão Agilent 4294A, conectado a um microcomputador, na faixa de frequências de 100 Hz – 10 MHz.

O valor da constante dielétrica,  $\kappa$ , foi calculada a partir da capacitância medida  $C(\omega)$ , da espessura das pastilhas ( $t$ ) e da área dos eletrodos ( $A$ ).  $C(\omega)$  foi obtido a partir da impedância elétrica  $Z(\omega)$ , e é uma quantidade complexa cujas partes real e imaginária correspondem diretamente às componentes real ( $\kappa'$ ) e imaginária ( $\kappa''$ ) da constante dielétrica:

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

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

$$tg \delta = C''(\omega)/C'(\omega) = \kappa''(\omega)/\kappa'(\omega).$$

As medidas em rádio-frequência (RF) com variação de temperatura foram realizadas através do equipamento Solartron—SI 120. Além das medidas dielétricas já realizadas à temperatura ambiente, foram determinados o valor da energia de ativação ( $E_a$ ), a partir da construção do gráfico de Arrhenius, e o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura ( $TCC$ ), de acordo com a expressão:

$$TCC = \frac{(C_{T_2} - C_{T_1})}{C_{T_1}(T_2 - T_1)}, \quad (4.1)$$

onde  $C_{T1}$  é a capacitância medida na temperatura  $T_1$  (30°C) e  $C_{T2}$  é a capacitância medida na temperatura  $T_2$  (100°C).

#### 4.4.2 Microondas

As medidas realizadas na faixa de microondas para caracterização dielétrica das amostras foram obtidas com o uso da técnica Hakki-Coleman, com o auxílio de um analisador de rede HP8716ET. A técnica de Hakki e Coleman (1960) especifica o modo  $TE_{011}$  como o modo de mais fácil identificação (DUBE et al., 1997 *apud* COSTA, 2007) e 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. Uma antena emite e a outra funciona como receptora das microondas que atravessam a amostra, e o analisador de rede interpreta os sinais detectados. Utilizando as equações descritas em Kajfez e Guillon (1986), é possível determinar a frequência de ressonância, além da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) e tangente de perdas dielétricas ( $\tan \delta_e$ ).

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

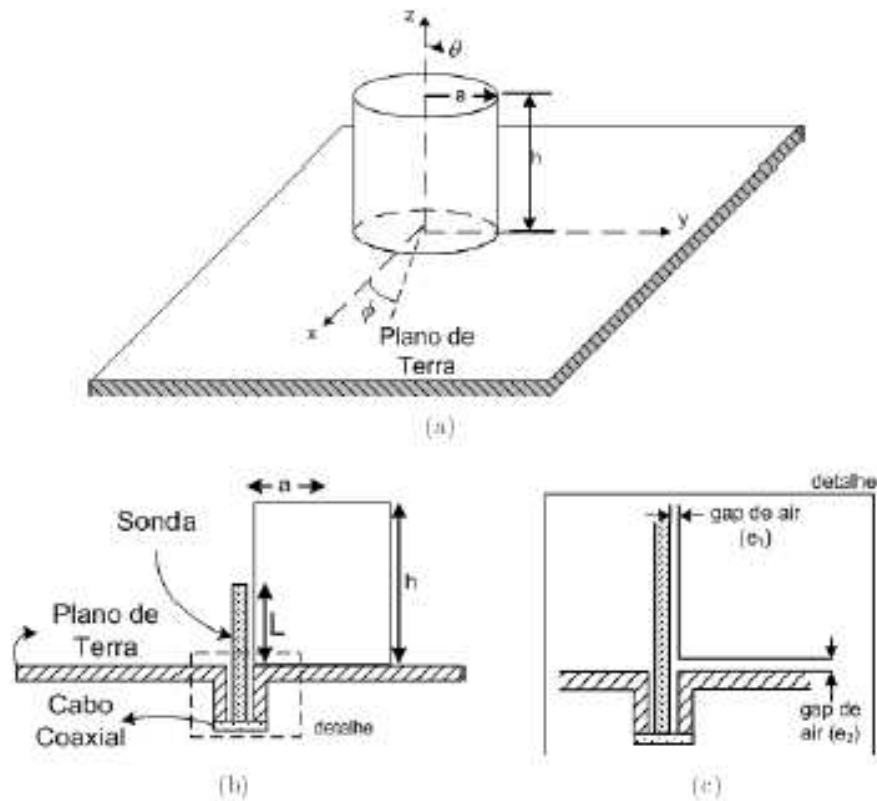
$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{sQ}},$$

onde  $\Delta f$  é a variação da frequência a -10dB e o  $s$  é o VSWR (“Voltage Standing Wave Ratio”) desejado na entrada do DRA.

A frequência de ressonância do ressoador na antena ( $f_r = f_0$ ) é o valor de frequência para o qual a perda de retorno é mínima. Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 dB indicam que toda energia é devolvida a fonte (BALANIS, 1989; KAJFEZ ; GUILLON, 1986; LUCK ; LEUNG, 2003).

Complementarmente às medidas realizadas pela técnica de Hakki-Coleman, foram realizadas medidas na faixa de microondas, com o auxílio de um analisador de rede HP8716ET, pelo uso da técnica introduzida por Long (1983), na qual as amostras (agora na configuração de ressoadores dielétricos – DR) são excitadas por um cabo coaxial (*feed*

*probe*), estando acima de um plano aterrado com dimensões iguais a  $35,5\text{cm} \times 30\text{cm} \times 2,14\text{mm}$ . (figura 4.1). O cabo coaxial é conectado ao plano de terra através de um conector SMA soldado a este plano.



**Fig. 4.1** (a) Configuração da antena sobre o plano terra; (b) Vista de perfil; (c) Detalhe ampliado do gap de ar.

O DR cilíndrico, nesta configuração, pode operar nos modos descritos na seção 3.2. Várias posições do DR em torno da ponta de prova coaxial são avaliadas e os parâmetros de impedância e perda de retorno medidos. A posição que indicar menor perda de retorno representa o melhor casamento de impedância do ressonador com o excitador.

## **5. Resultados Obtidos**

No presente capítulo são descritos os resultados obtidos ao longo da pesquisa, que se fundamentou em referências bibliográficas atualizadas, trabalho empírico em laboratório, medidas em equipamentos adequados segundo técnicas específicas e análise dos dados.

Inicialmente são descritos e comentados os resultados da caracterização estrutural da série cerâmica produzida. Na seção 5.1 são descritas as amostras produzidas, identificando seu formato de acordo com a técnica subsequente de caracterização. Na seção 5.2 é descrita a caracterização estrutural das amostras, realizada pelas técnicas de Difração de Raios-X, Refinamento de Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman. A seção 5.3 trata da caracterização magnética das amostras. Na seção 5.4, é descrita a caracterização dielétrica das amostras, em rádio-frequência (RF) e Microondas. As medidas em rádio-frequência foram realizadas em temperatura ambiente e com variação de temperatura.

### **5.1 Descrição das amostras produzidas**

Para a realização de determinadas medidas, como Difração de Raios-X ou espectroscopia Raman, é suficiente trabalhar com amostras em pó de reduzido tamanho (escala nanométrica). Porém, outras técnicas como espectroscopia de impedância em rádio-frequência, espectroscopia dielétrica em microondas, histerese magnética e MEV, requerem a conformação do material pulverizado em formas de dimensões geométricas adequadas à medida que se pretende realizar (em nosso caso, formas cilíndricas). Após a citada conformação e subsequente prensagem, o material sofre o processo de sinterização para que ocorra a coalescência das partículas, a fim de reduzir a porosidade e aumentar sua densificação. De todo modo, o material sinterizado tem dimensões distintas daquelas da forma propriamente utilizada, pois sempre ocorre uma redução de suas dimensões, a depender de fatores como tempo e temperatura de sinterização, utilização de dopantes e aglutinantes, pressão absoluta e direção de aplicação da força empregada na etapa de prensagem, por exemplo.

Portanto, para o primeiro conjunto de medidas, utilizamos o material pulverizado. No caso do segundo conjunto de medidas citadas acima foram utilizadas as amostras cujas dimensões estão discriminadas nas Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2 – Dimensões geométricas das amostras cerâmicas cilíndricas conformadas para medidas de impedância em rádio-freqüência, histerese magnética e MEV.**

<b>Amostra</b>	<b>Altura do cilindro (mm)</b>	<b>Diâmetro do cilindro (mm)</b>	<b>Massa do cilindro (g)</b>
BFO-0	2,045	10,680	1,4081
BFO-P	1,850	10,889	1,3420
BFO-Bi3P	1,825	10,772	1,3355
BFO-Bi5P	1,882	10,718	1,2967
BFO-Bi10P	1,789	10,761	1,2991
BFO-Pb3P	1,965	11,006	1,3377
BFO-Pb5P	1,992	11,303	1,3046
BFO-Pb10P	1,827	11,190	1,4035
BFO-T	1,901	10,998	1,3498
BFO-Bi3T	1,775	10,968	1,3407
BFO-Bi5T	1,815	10,984	1,2563
BFO-Bi10T	1,954	10,673	1,3347
BFO-Pb3T	2,089	11,107	1,3578
BFO-Pb5T	2,046	11,180	1,3826
BFO-Pb10T	1,967	11,170	1,4123

Obs.: Incluída a massa das amostras medida após sinterização.

**Tabela 3 – Dimensões geométricas das amostras cerâmicas cilíndricas (bulk) conformadas para medidas de impedância em microondas.**

<b>Amostra</b>	<b>Altura do cilindro, <math>h</math> (mm)</b>	<b>Diâmetro do cilindro, <math>d</math> (mm)</b>	<b>Massa do cilindro (g)</b>	<b>Relação <math>d/h</math></b>
BFO-0	7,8594	15,5946	10,8276	1,9842
BFO-Bi3P	8,0920	16,1124	12,0139	1,9912
BFO-Bi5P	8,1604	16,1382	11,9847	1,9776
BFO-Bi10P	8,1010	16,1104	12,0894	1,9887
BFO-Pb3P	8,4640	16,7586	11,8401	1,9800
BFO-Pb5P	8,3386	16,6930	11,4636	2,0019
BFO-Pb10P	8,3794	16,4536	11,5546	1,9636

Obs.: Incluída a massa das amostras medida após sinterização e lixamento.



Para as amostras em *bulk* para microondas (Tabela 3), é necessário manter uma relação linear entre a altura ( $h$ ) e o diâmetro ( $d$ ), de tal modo que:

$$d \leq 2 \cdot h . \quad (5.1)$$

Isto garante, de acordo com o método de Hakki e Coleman (1960), que o segundo modo de ressonância da amostra será o  $TE_{01\delta}$ , o mais adequado para a determinação precisa da permissividade complexa. Em geral, para se obter uma boa aproximação nesta relação, utiliza-se lixas de carbetto de silício com as granulometrias 400, 600 ou 1200, para acabamento final das peças. Observamos na tabela 3 um número reduzido de amostras em relação à Tabela 2. Maiores detalhes sobre este fato serão explicitados na seção 5.4.

## 5.2 Caracterização estrutural das amostras

Nesta seção é descrita a caracterização estrutural das amostras. Na subseção 5.2.1 é descrito o comportamento difratométrico de parte das amostras da série estudada. Na subseção 5.2.2 são descritos os resultados do método de Refinamento de Rietveld. Na subseção 5.2.3 são apresentados os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura e, finalmente, na subseção 5.2.4 algumas medidas de Espectroscopia Raman.

### 5.2.1 Difração de Raios-X

As Figuras 5.1 a 5.5 mostram, respectivamente, os padrões de difração de raios-X (difratogramas) das amostras BFO-0, BFO-Bi10P, BFO-Pb10P, BFO-Bi10T e BFO-Pb10T, à temperatura ambiente. Foi realizada uma seleção das amostras com maior percentual de aditivo (dopante), ou seja, 10% em massa, de modo a estudar as possíveis variações na formação das fases e no comportamento dos picos nos gráficos. Nos difratogramas, os círculos representam a medida realizada pelo difratômetro, que é ajustada por uma curva (linha cheia) cujos picos apresentam perfil do tipo pseudo-Voigt (soma de uma gaussiana e

uma lorentziana). Logo abaixo, temos a diferença (em tracejado) entre o experimental e o padrão calculado.

Os picos de difração para todos os padrões foram indexados para a fase majoritária por uma estrutura romboédrica (grupo espacial:  $R3c$ ), tendo sido identificados pelas fichas JCPDS números 86-1518, 72-1832 e 46-0416 (JCPDS). Quando se compara à amostra BFO-0, nenhum deslocamento significativo nas posições dos picos foi observado. A partir disso, concluímos que a estrutura básica cristalina não foi afetada pela incorporação dos íons  $\text{Bi}^{+3}$  e  $\text{Pb}^{+2}$ . Em geral, observa-se a presença de dois picos ( $\{104\}$  e  $\{110\}$ , respectivamente) de alta contagem entre  $32,00^\circ$  e  $32,50^\circ$  ( $2\theta$ ), conforme figura 5.6.

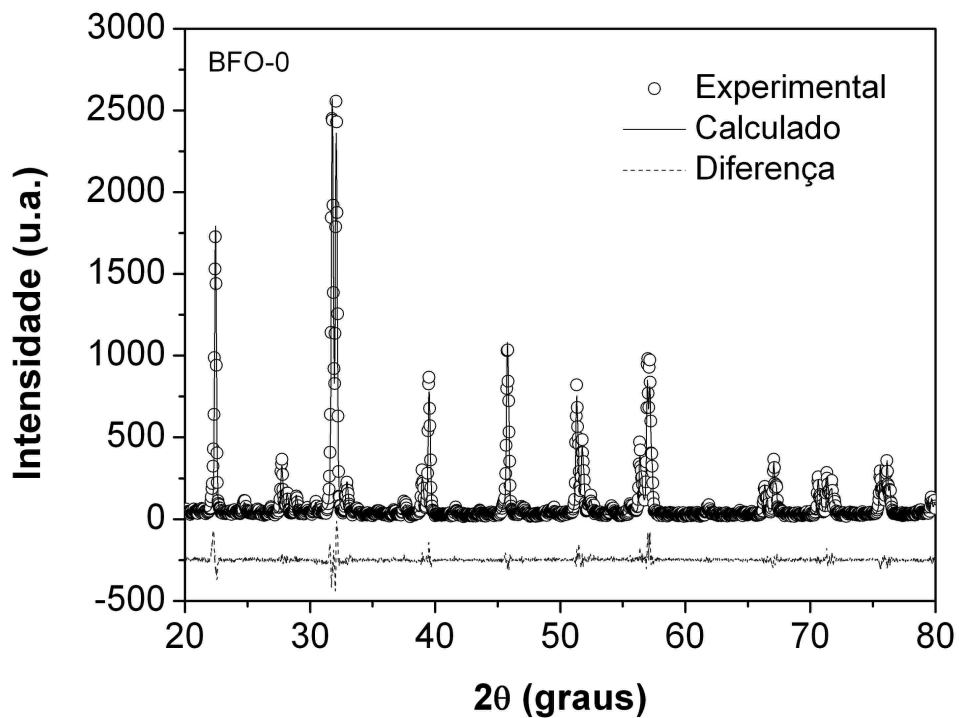


Fig. 5.1 Padrão difratométrico da amostra BFO-0 obtido via Refinamento de Rietveld.

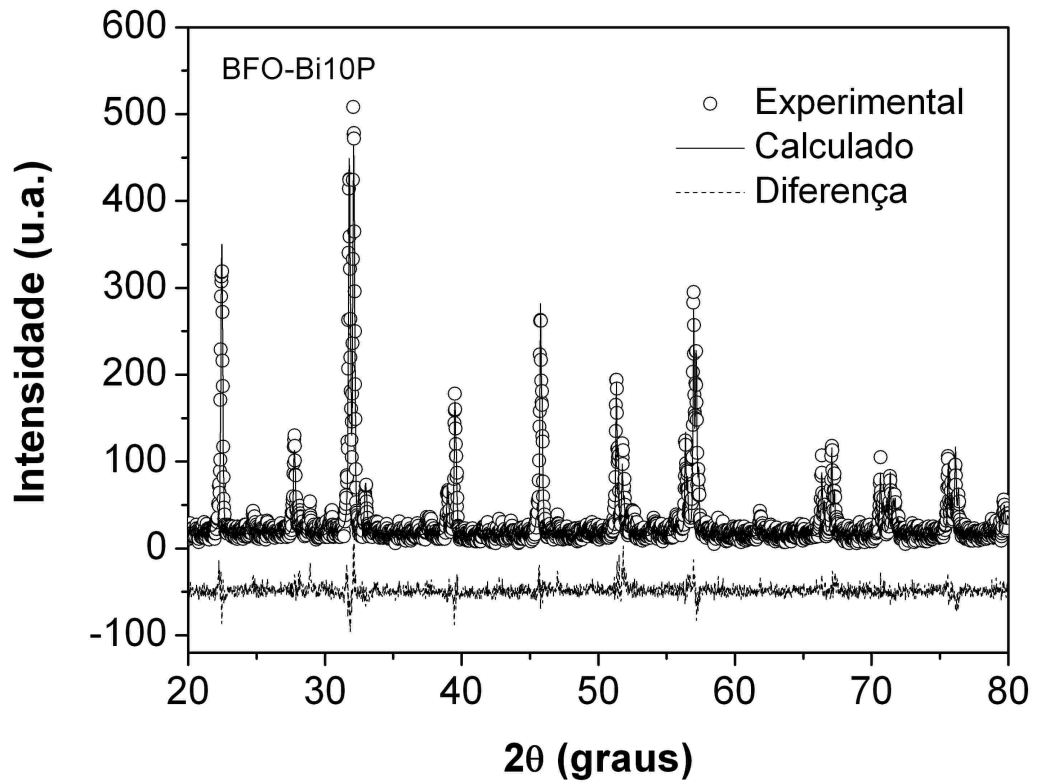


Fig. 5.2 Padrão difratométrico da amostra BFO-Bi10P obtido via Refinamento de Rietveld.

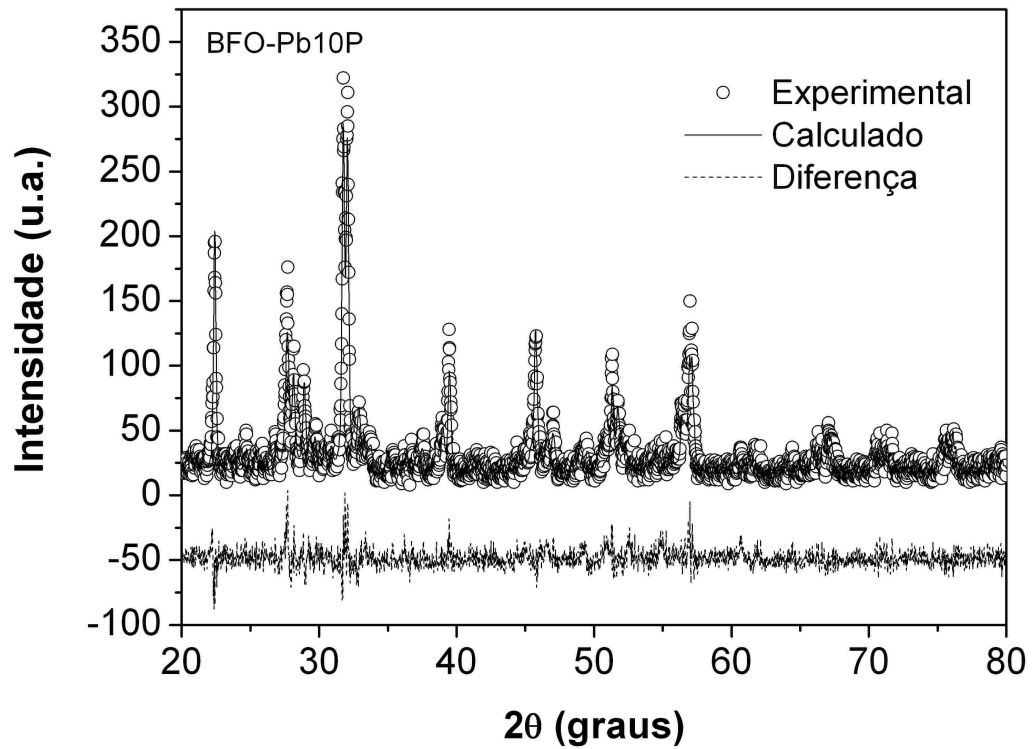


Fig. 5.3 Padrão difratométrico da amostra BFO-Pb10P obtido via Refinamento de Rietveld.

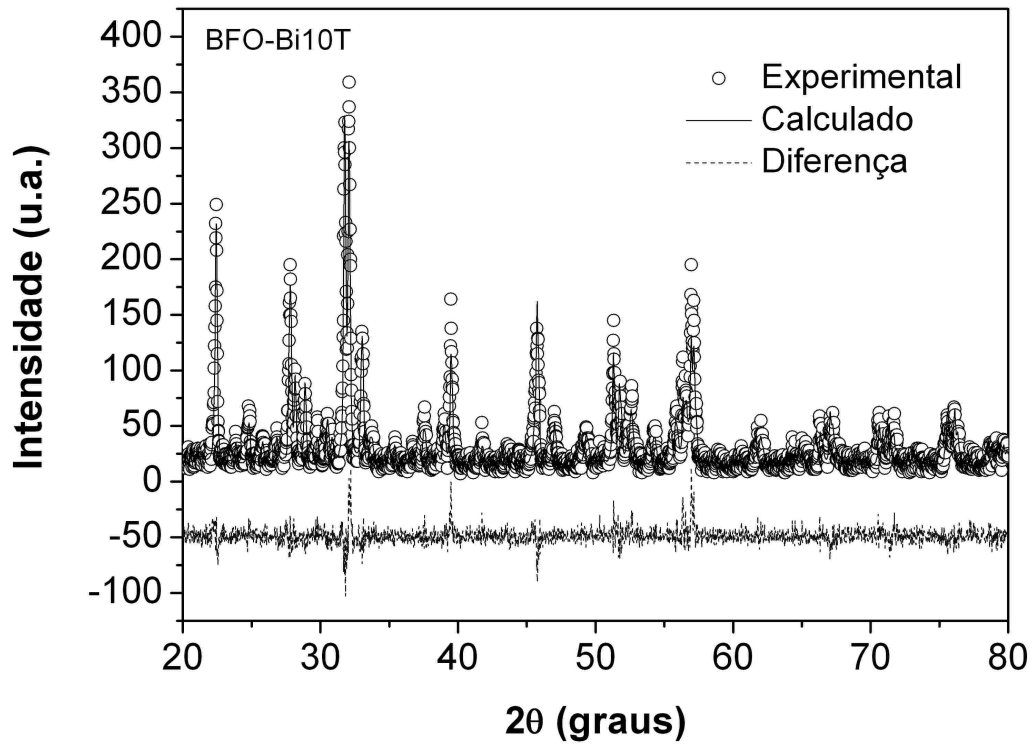


Fig. 5.4 Padrão difratométrico da amostra BFO-Bi10T obtido via Refinamento de Rietveld.

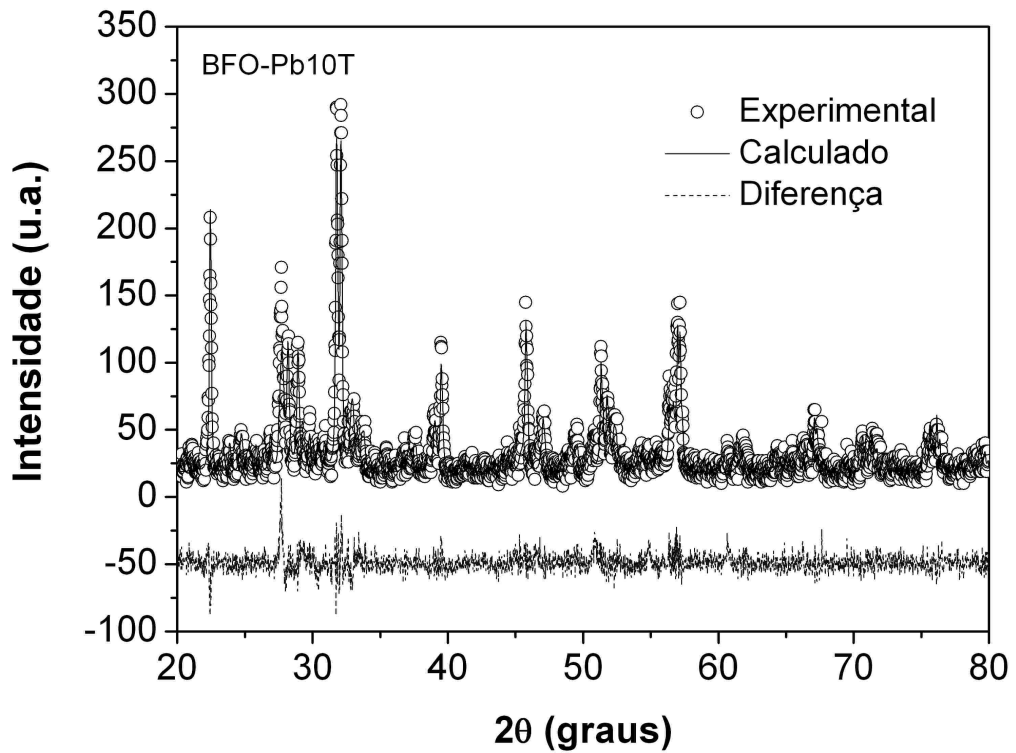


Fig. 5.5 Padrão difratométrico da amostra BFO-Pb10T obtido via Refinamento de Rietveld.

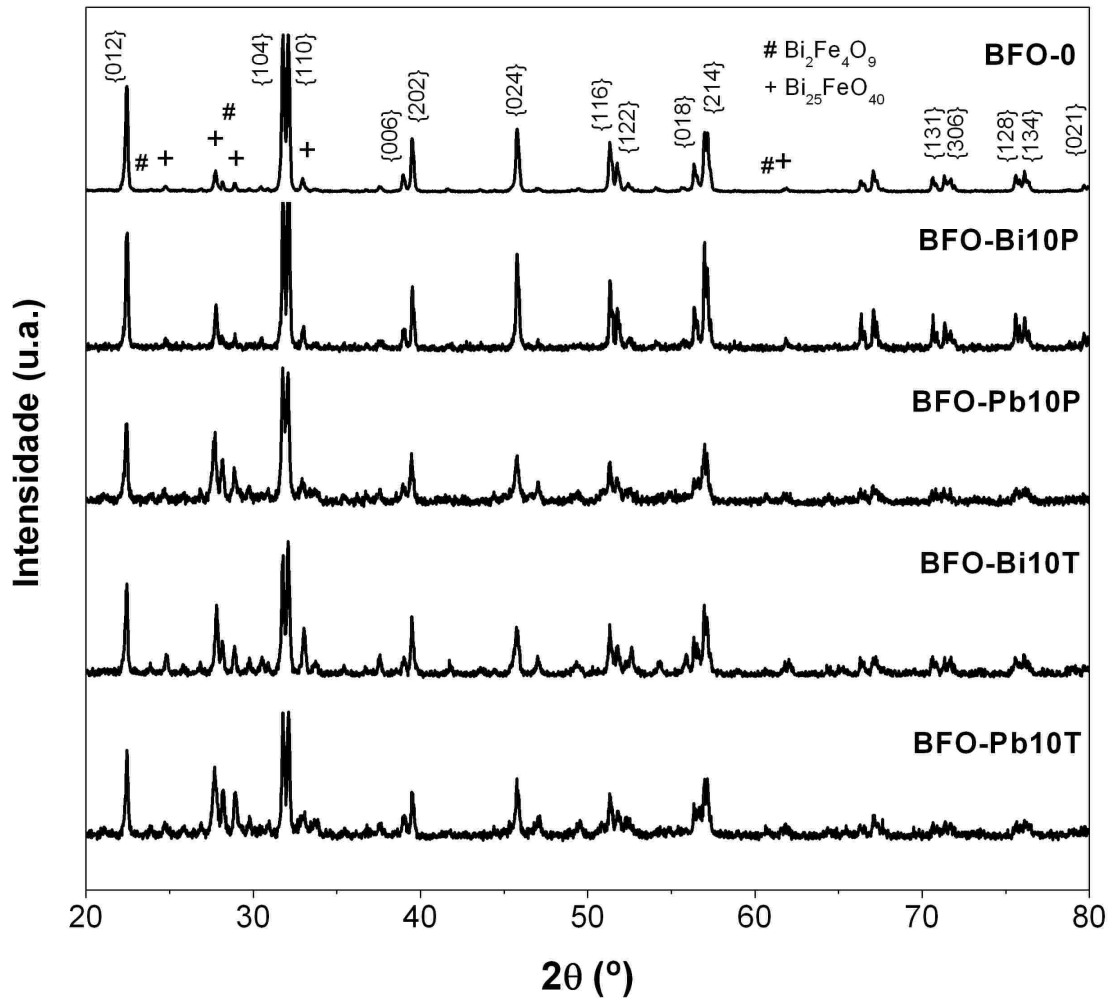


Fig. 5.6 Padrão difratométrico comparativo entre as amostras, obtido via Refinamento de Rietveld.

Nos difratogramas apresentados nas figuras 5.1 a 5.6, o intervalo angular ( $2\theta$ ) variou entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , enquanto as intensidades são medidas em unidades arbitrárias.

### 5.2.2 Refinamento de Rietveld

Os parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld (método dos mínimos quadrados) para a fase  $\text{BiFeO}_3$  são: BFO-0 ( $a = 5,5696 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,8636 \text{ \AA}$ ), BFO-Bi10P ( $a = 5,5746 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,8603 \text{ \AA}$ ), BFO-Pb10P ( $a = 5,5786 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,8527 \text{ \AA}$ ), BFO-Bi10T ( $a = 5,5719 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,8658 \text{ \AA}$ ), BFO-Pb10T ( $a = 5,5762 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,8589 \text{ \AA}$ ). Tais valores apresentam boa concordância com trabalhos anteriores (KUMAR et al., 2000; KIM, et al., 2005; SANTOS, 2009). A pequena mudança no valor da relação  $c/a$  com as incorporações de

Bi e Pb, respectivamente, mostra uma variação muitíssimo pequena na anisotropia cristalina no BFO. Maiores detalhes sobre os parâmetros de rede encontram-se na Tabela 4. A estrutura da fase  $\text{BiFeO}_3$  de todas as amostras avaliadas é do tipo romboédrica (grupo espacial  $R3c$ ).

**Tabela 4 – Parâmetros de rede das fases  $\text{BiFeO}_3$ .**

	BFO-0	BFO-Bi10P	BFO-Pb10P	BFO-Bi10T	BFO-Pb10T	
A	5,5696	5,5746	5,5786	5,5719	5,5762	
B	5,5696	5,5746	5,5786	5,5719	5,5762	
C	13,8636	13,8603	13,8527	13,8658	13,8589	
$\alpha$	90°	90°	90°	90°	90°	
$\beta$	90°	90°	90°	90°	90°	
$\gamma$	120°	120°	120°	120°	120°	
Bi	X	0	0	0	0	
	Y	0	0	0	0	
	Z	0	0	0	0	
Fe	X	0	0	0	0	
	Y	0	0	0	0	
	Z	0,22062	0,22166	0,22397	0,22080	0,22246
O	X	0,43622	0,46396	0,42970	0,43242	0,42902
	Y	0,00171	0,04016	- 0,02232	-0,00974	0,00845
	Z	0,95474	0,96316	0,95701	0,95453	0,95189

Fases secundárias residuais ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  e  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ ) não foram removidas completamente dos pós e das espécies sinterizadas, como reportado previamente (ACHENBACH et al., 1967) e a despeito das técnicas de purificação por lixiviação citadas na literatura (IVANOV et al., 2008; MAHESH KUMAR et al., 2000; KUMAR et al., 2008; KOTHARI et al., 2008), as quais, neste trabalho, não foram empregadas. Devido à cinética de formação, estas fases impuras foram obtidas durante a síntese da reação. A presença de tais impurezas resulta em grandes correntes de fuga no interior das amostras, levando a um comportamento ferroelétrico inferior. Outras técnicas comuns desenvolvidas para a formação de fase pura de BFO são: a) formação de solução sólida de BFO com outras perovskitas do tipo  $\text{ABO}_3$ ; b) processo de sinterização rápida com fase líquida de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (WANG et al., 2004;

YUAN et al., 2006; NALWA et al., 2008). Kim e colaboradores (2005) citam ainda que a atmosfera de cristalização empregada é mais importante que a técnica de lixiviação, caso a síntese ocorra pelo método sol-gel. Embora estes métodos de síntese aprimorem as propriedades ferroelétricas, as propriedades magnéticas permanecem inferiores.

Os valores de tamanho de cristalito encontrados foram 64,28 nm, 89,29 nm, 57,01 nm, 67,69 nm e 72,79 nm, respectivamente para as amostras BFO-0, BFO-Bi10P, BFO-Pb10P, BFO-Bi10T e BFO-Pb10T. O maior tamanho de cristalito encontrado foi da amostra BFO com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e PVA, enquanto que com o uso de TEOS, o tamanho dos cristalitos ficou reduzido.

**Tabela 5 – Dados do refinamento Rietveld para cinco amostras BFO obtidos via difração de raios-X.**

Amostra	Fases	Concentração em massa (%)	Concentração molar (%)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	S	d <sub>DW</sub>
BFO-0	BiFeO <sub>3</sub>	89,34	96,78	10,38	14,11	1,37	0,49
	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	0,93	2,84				
	Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub>	9,73	0,38				
BFO-Bi10P	BiFeO <sub>3</sub>	85,51	99,11	15,77	21,07	1,14	1,24
	Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub>	14,49	0,89				
BFO-Pb10P	BiFeO <sub>3</sub>	51,71	79,64	16,53	20,97	1,18	1,21
	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	30,89	18,95				
	Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub>	17,40	1,42				
BFO-Bi10T	BiFeO <sub>3</sub>	52,40	80,34	15,46	19,87	1,10	1,23
	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	29,71	18,20				
	Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub>	17,89	1,47				
BFO-Pb10T	BiFeO <sub>3</sub>	43,50	72,34	15,50	19,75	1,13	1,34
	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	39,49	26,16				
	Bi <sub>25</sub> FeO <sub>40</sub>	17,01	1,49				

Os dados do refinamento de Rietveld são mostrados na tabela 5, onde são apresentados os parâmetros de qualidade, ou fatores de confiança, do refinamento: R<sub>p</sub> (%), R<sub>wp</sub> (%), d<sub>DW</sub> (estatística de Durbin-Watson) (DURBIN; WATSON, 1950;1951;1971; HILL; FLACK, 1987) e S (adequação do ajuste). Falando de um ponto de vista estritamente matemático, R<sub>wp</sub>

é o indicador estatístico de maior significado, no sentido de que seu numerador é o residual que é minimizado (YOUNG, 1995). Por esta mesma razão, é aquele que melhor reflete o progresso de um refinamento. Outro critério numérico útil é o valor S ou “adequação do ajuste” (*goodness of fit*). Um valor de  $S = 1,3$  ou menos é usualmente considerado como satisfatório. O valor de  $d_{DW}$  mostra a correlação serial do refinamento, onde um valor ideal gira em torno de 2. Como mostrado na tabela 5, os resultados obtidos para  $d_{DW}$  foram razoáveis. Por outro lado, o intervalo de valores de  $R_{wp}$  (14,11% – 21,07%) e S (1,10 – 1,37) mostrou que o refinamento realizado foi efetivo.

Pela determinação dos quantitativos de fase das amostras analisadas, conclui-se que a amostra BFO-0 apresentou melhor rendimento, mas com formação de duas fases espúrias. Já a amostra BFO-Bi10P apresentou apenas uma fase secundária e rendimento de 85,51%. A adição de  $Bi_2O_3$  a 10% em massa mais PVA foi efetiva para a eliminação de uma segunda fase secundária impura, a já mencionada fase  $Bi_2Fe_4O_9$ . A adição de  $Bi_2O_3$  foi realizada por Kalinin et al. (2002), com resultados similares obtidos. Por outro lado, tanto as amostras aditivadas de chumbo como aquelas sinterizadas com o aglutinante TEOS, apresentaram pior rendimento percentual em massa (51,71%, 52,40% e 43,50%, para BFO-Pb10P, BFO-Bi10T e BFO-Pb10T, respectivamente).

O método de picnometria, ou de Arquimedes, foi executado para determinar a densidade das cerâmicas sinterizadas (bulk) e para comparar suas densificações com os resultados teóricos obtidos por meio do programa para refinamento de Rietveld. A Tabela 6 apresenta estes resultados. Tomando a amostra BFO-0, o valor da densidade apresenta boa concordância com o resultado obtido por Santos (2009, p.60), que foi de  $8,363 \text{ g/cm}^3$ . Em geral, as amostras apresentaram boas densificações, acima de 90%.

**Tabela 6 – Densidade experimental, teórica e densificação de algumas amostras.**

Amostra	Densidade Experimental	Densidade Teórica	Densificação (%)
	( $\text{g/cm}^3$ ) Método de Arquimedes	( $\text{g/cm}^3$ ) Refinamento Rietveld	
BFO-0	8,085	8,422	96,01
BFO-Bi10P	8,096	8,488	95,38
BFO-Pb10P	7,350	7,795	94,30
BFO-Bi10T	7,563	7,984	94,73
BFO-Pb10T	6,919	7,617	90,85

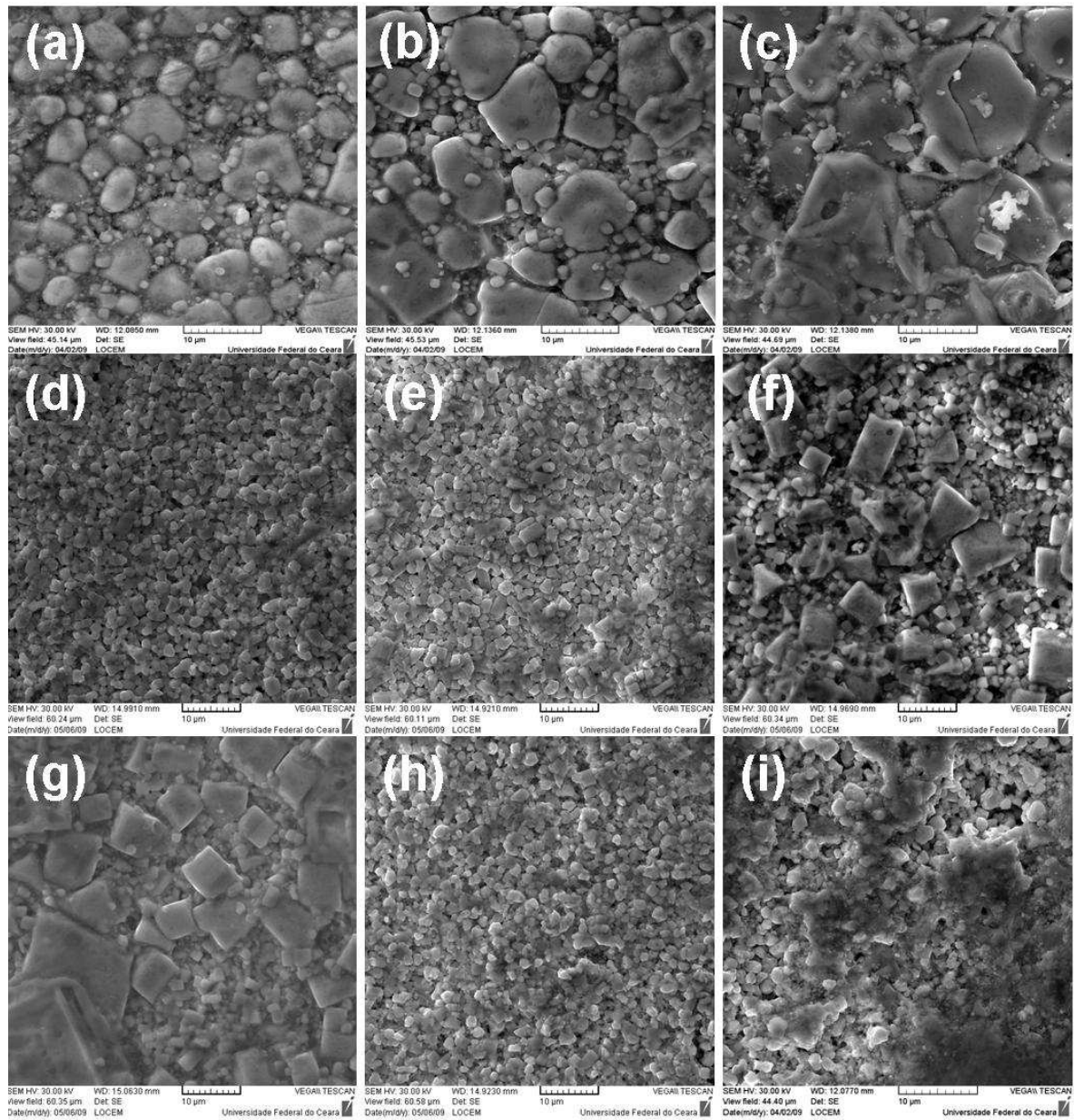


### 5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fig. 5.7 apresenta as micrografias MEV de nove amostras, com ampliação de 5000X. Das micrografias, obtidas a partir da detecção dos elétrons secundários (SE) emergentes da superfície da amostra, foi possível determinar a variação do tamanho médio de grãos, que oscila entre 2 a 10  $\mu\text{m}$ . A micrografia MEV revela uma microestrutura que compreende grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos indicando a natureza policristalina do material.

Uma distribuição uniforme de grãos aparece nas amostras com 3% e 10 % em massa de PbO (seja com PVA ou com TEOS). A amostra BFO-0, bem como as amostras aditivadas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a 3% e 10% em massa, seja com PVA ou TEOS, tiveram crescimento irregular de grão com presença de estruturas duplex (GOLDMAN, 2006). Esse tipo de estrutura apresenta alguns grãos muito grandes, como podemos ver na figura, em uma matriz de grãos finos. Uma queima incompleta do aglutinante pode ser o causador de uma estrutura duplex, que vem acompanhada de certa degradação das propriedades magnéticas, incluindo-se uma redução na permeabilidade e um incremento nas perdas (YONEDA; ITO; KATOH, 1980).

Finalmente, pode-se deduzir que o emprego de um ou outro dos aglutinantes ora utilizados, em relação a cada aditivo específico, não afetou o comportamento microestrutural das amostras. Ou seja, o comportamento morfológico da superfície não é afetado pelos aglutinantes. Por exemplo, a amostra BFO-Pb3P apresenta comportamento similar ao da amostra BFO-Pb3T, que por sua vez, difere bastante de BFO-Bi3T.



**Fig. 5.7** Micrografias MEV para as amostras: (a) BFO-0; (b) BFO-Bi3P; (c) BFO-Bi10P; (d) BFO-Pb3P; (e) BFO-Pb10P; (f) BFO-Bi3T; (g) BFO-Bi10T; (h) BFO-Pb3T; (i) BFO-Pb10T.

### 5.2.4 Espectroscopia Raman

Em geral, para os materiais em estado sólido, a espectroscopia Raman traz informações principalmente vibracionais e estruturais, já que a energia dos elétrons envolvidos no processo de espalhamento é muito maior que a energia dos fônons – quanta das vibrações do material, e muito menor que a energia dos fótons – quanta das oscilações eletromagnéticas (BARROS, 2006).

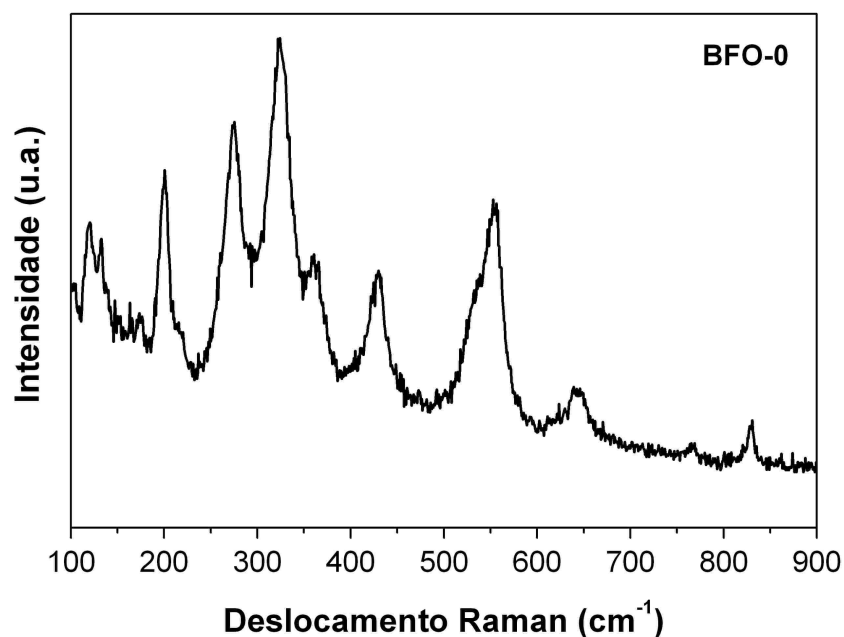
A figura 5.8 apresenta o espectro Raman, à temperatura ambiente, da amostra BFO-0. A teoria de grupos prevê um total de 13 modos Raman ativos ( $\Gamma_{\text{Raman, R3c}} = 4A_1 + 9E$ ) em um cristal  $\text{BiFeO}_3$  de estrutura romboédrica, grupo espacial  $R3c$  (HERMET et al., 2007; KHAREL et al., 2009). Estes modos foram observados em monocristais mais recentemente por Fukumara et al. (2007). Conforme anteriormente indicado pela difratometria de raios-X, nossa amostra apresenta a mesma estrutura cristalina, no que se refere à fase  $\text{BiFeO}_3$ .

Singh et al. *apud* Kothari (2008) reportaram 10 modos Raman ativos para filmes finos BFO de orientação epitaxial com estrutura R3c, incluindo os modos  $A_1-1$ ,  $A_1-2$  e  $A_1-3$  a 136, 168 e 211  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, com forte intensidade de espalhamento; e o modo  $A_1-4$  a 425  $\text{cm}^{-1}$ , com fraca intensidade de espalhamento e mais seis modos E a 275, 335, 365, 456, 549 e 597  $\text{cm}^{-1}$ , com intensidade média de espalhamento. Já Fukumura et al. *apud* Kothari (2008) encontrou todos os 13 modos previstos pela teoria de grupos. Yuan et al. *apud* Kothari (2008) também informa ter encontrado apenas 10 modos Raman ativos em filmes BFO. Kothari et al. (2008) encontrou 13 modos Raman ativos. A tabela 7 relaciona valores encontrados na literatura e no presente trabalho apenas para a amostra cerâmica BFO-0 (nossa amostra de referência).

Na figura 5.9 é mostrado um espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e PVA. À medida que aumenta a adição de bismuto, alguns picos têm sua intensidade atenuada. A amostra BFO-Bi10T (figura 5.11) apresentou comportamento anômalo das demais, com presença de elevado ruído. As amostras aditivadas com PbO, em todas as concentrações, seja com o aglutinante PVA ou TEOS, apresentaram um comportamento similar sem aparente deslocamento dos picos principais; neste caso, alguns picos tiveram suas intensidades atenuadas, conforme se observa nas figuras 5.10 e 5.12. Naturalmente, a presença dos aditivos ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e PbO) e aglutinantes tende a provocar sutis alterações nos espectros Raman, levando em conta a amostra de referência (BFO-0).

**Tabela 7 – Comparação entre os modos Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtidos no presente trabalho e na literatura (para a amostra de referência BFO-0).**

Modo Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Este trabalho	Kothari et al. (2008)	Fukumura et al. (2007)	Singh et al. (2006)	Yuan et al. (2007)
A <sub>1</sub> -1	147	135,15±1,38	147	136	152,6
A <sub>1</sub> -2	172	167,08±0,34	176	168	177,5
A <sub>1</sub> -3	198	218,11±0,45	227	211	224,2
A <sub>1</sub> -4	425	430,95±16,69	490	425	-
E	272	255,38±0	265	275	270
E	320	283,0±0	279	335	298,8
E	352	351,55±8,66	351	365	354,9
E	-	321,47±3,76	375	-	-
E	437	467,6±2,46	437	456	473,3
E	550	526,22±2,57	473	549	554,3
E	637	598,84±1,99	525	597	618,3
E	-	71,39±0,11	77	-	-
E	116	98,36±3,11	136	-	-



**Fig. 5.8** Espectro Raman, à temperatura ambiente, da amostra BFO-0.

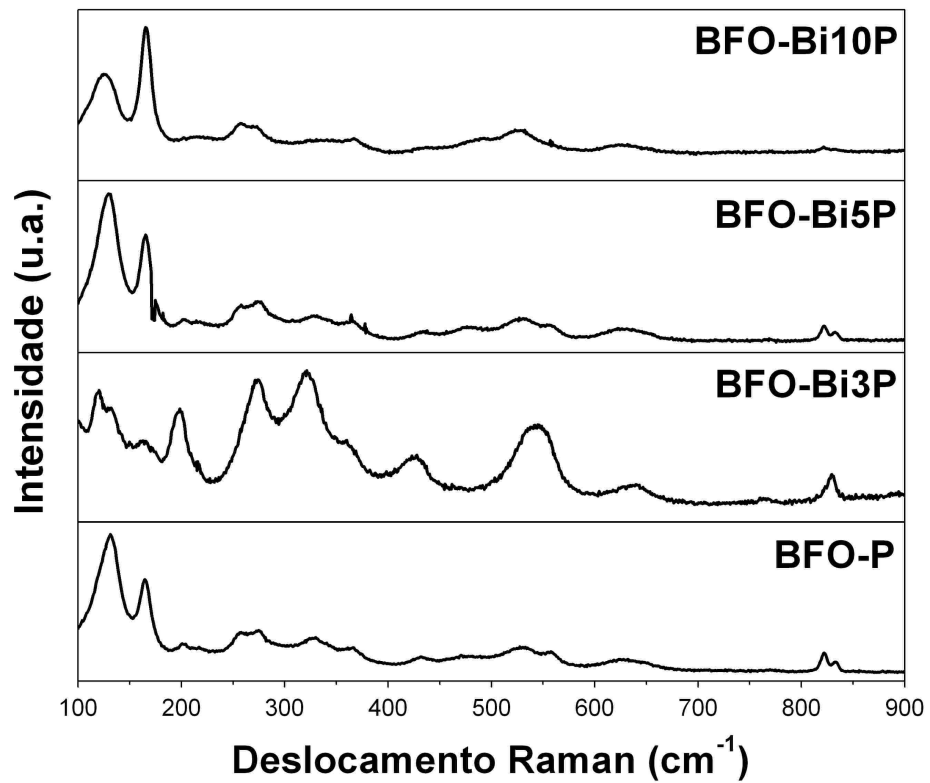


Fig. 5.9 Espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PVA.

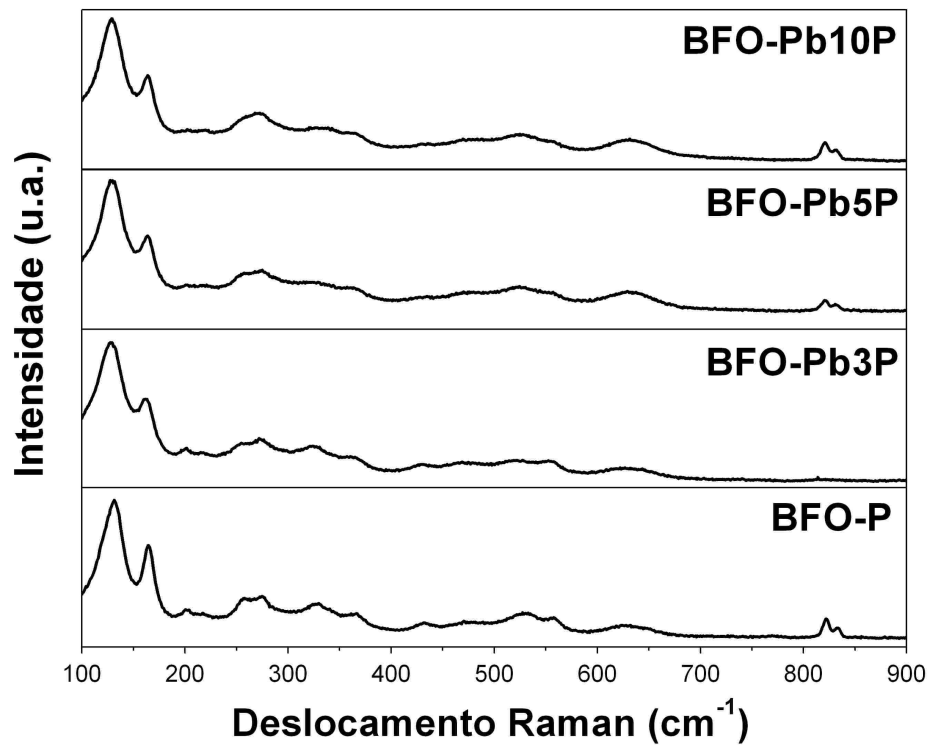


Fig. 5.10 Espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com PbO e PVA.

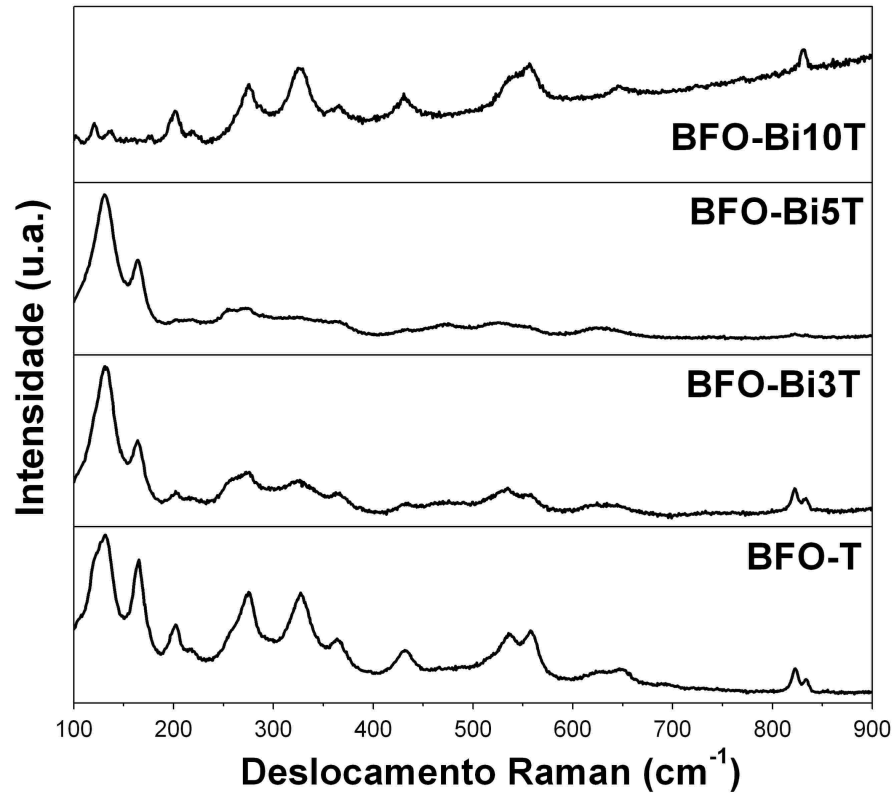


Fig. 5.11 Espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e TEOS.

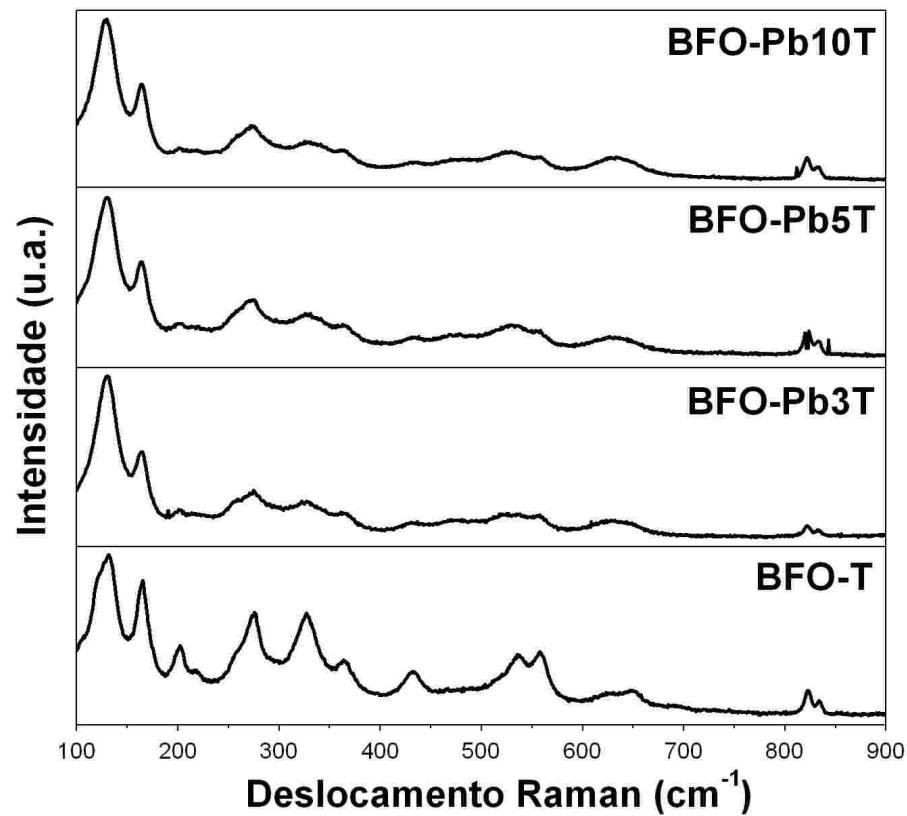


Fig. 5.12 Espectro Raman, à temperatura ambiente, das amostras com  $\text{PbO}$  e TEOS.

## 5.3 Caracterização magnética das amostras

Foi realizado um estudo da magnetização em d.c. para se obter informações mais completas sobre as características magnéticas das amostras em estudo.

### 5.3.1 Histerese magnética

A histerese magnética pode ser causada por alguns tipos de fenômenos: interações entre os domínios, anisotropia, força de fricção interna causada por interstícios, deslocamentos, impurezas, etc. (VALENZUELA, 1994).

As figuras 5.13 a 5.16 apresentam os loops de histerese magnética obtidos à temperatura ambiente para um conjunto de 12 amostras com aditivo e aglutinante, onde é feita uma comparação com a amostra sem aditivos e aglutinantes (BFO-0).

Na fig. 5.13, observa-se que, enquanto a amostra não-dopada (BFO-0) apresenta um loop muito estreito, quase um comportamento paramagnético com uma ínfima magnetização remanente ( $M_r$ ) de  $\sim 3,17 \times 10^{-4}$  emu/g e um campo coercivo ( $H_c$ ) de  $\sim 81,5$  Oe, a amostra BFO-Bi3P mostrou uma curva bem definida de histerese característica de um ordenamento ferromagnético. Para BFO-Bi5P e BFO-Bi10P, a área sobre a curva diminuiu, indicando o aparecimento de um estado paramagnético com um fraco ferromagnetismo. Maiores concentrações de óxido de bismuto provocaram uma redução da característica ferromagnética, de modo que quanto maior for a concentração, mais haverá aproximação com a amostra não-dopada.

Com a introdução do dopante PbO e sinterização com PVA, o comportamento fica similar a um ordenamento paramagnético, vide fig. 5.14. Há uma forte tendência para linearização da amostra BFO-Pb5P, com um valor muito baixo de magnetização. A observação de um loop estreito acoplado a um valor muito baixo de magnetização também confirma que a magnetização é induzida e tem sua origem devido à inclinação dos spins antiferromagneticamente ordenados.

Na fig. 5.15, temos que a amostra BFO-Bi10T mostrou uma leve tendência para um comportamento ferromagnético, dada a não-linearização da curva.

Finalmente, na fig. 5.16, todas as amostras apresentaram forte linearização, aproximando-se do comportamento observado na amostra de referência (BFO-0). A presença

do dopante PbO e do aglutinante TEOS em todas as concentrações estudadas neste caso, não alterou as características magnéticas das amostras quando se compara com a referência (BFO-0). De fato,  $\text{BiFeO}_3$  é conhecido como material antiferromagnético tendo uma estrutura magnética do tipo G (JACOBSON; FENDER, 1975), com um momento magnético residual devido à estrutura de spin inclinada (ferromagnetismo fraco) (KISELEV *et al.*, 1963). O comportamento diferenciado apresentado pela amostra BFO-Bi3P, na figura 5.13, nos fornece uma indicação de que pequenas adições de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  podem desfazer ou mesmo suprimir o ordenamento antiferromagnético característico do BFO, alterando a estrutura de spin inclinada que lhe é peculiar. Os resultados aqui encontrados para a amostra de referência (BFO-0) estão em concordância com os trabalhos de Jun (2005), Mahesh Kumar (1998) e Nalwa (2008). Kumar e colaboradores (2008) mostraram que a atmosfera de calcinação é eficaz para o estabelecimento de um ordenamento ferromagnético nas amostras sólidas, similar ao que se obtém com filmes finos (WANG *et al.*, 2003), devido à presença das vacâncias de oxigênio associadas com os íons  $\text{Fe}^{+2}$ . Os resultados obtidos neste trabalho, tomando-se nossa amostra de referência (BFO-0) estão em boa concordância com os resultados da pesquisa de Kumar e colaboradores (2008) com amostras submetidas à calcinação no ar.

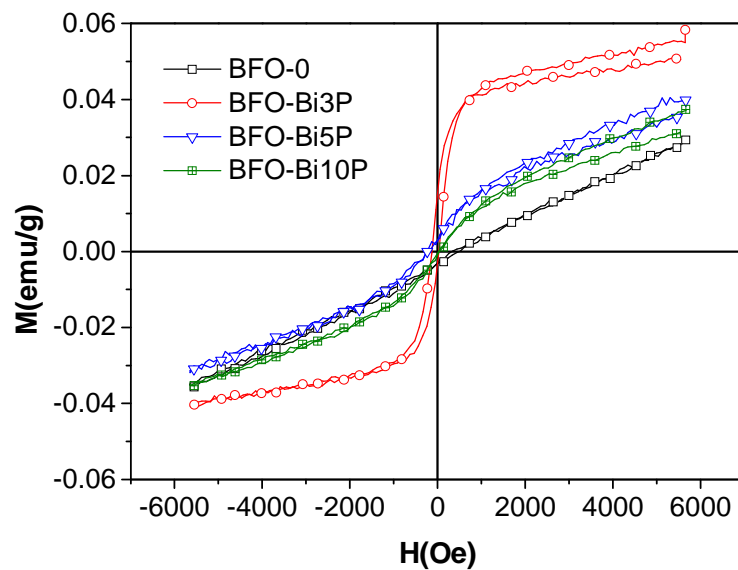


Fig. 5.13 Medida de Magnetização,  $M$  (emu/g), em função do campo magnético aplicado,  $H$  (Oe), para amostras aditivadas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mais aglutinante PVA.



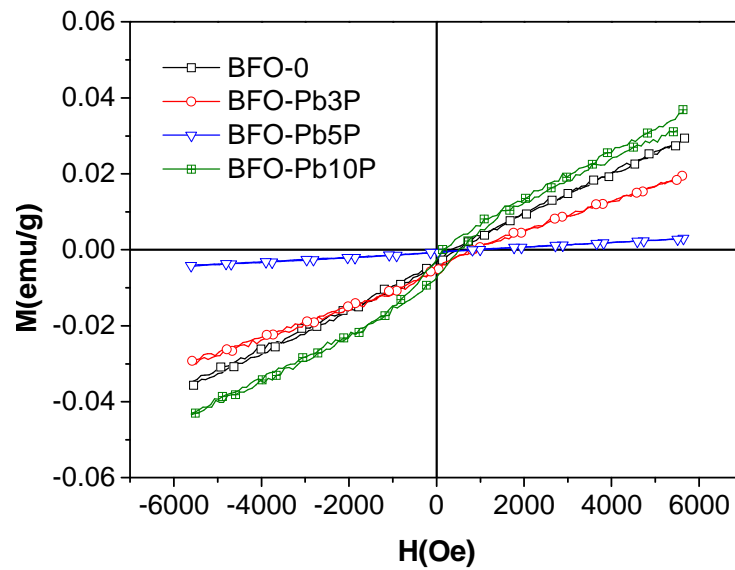


Fig. 5.14 Medida de Magnetização,  $M$  (emu/g), em função do campo magnético aplicado,  $H$  (Oe), para amostras aditivadas de PbO mais aglutinante PVA.

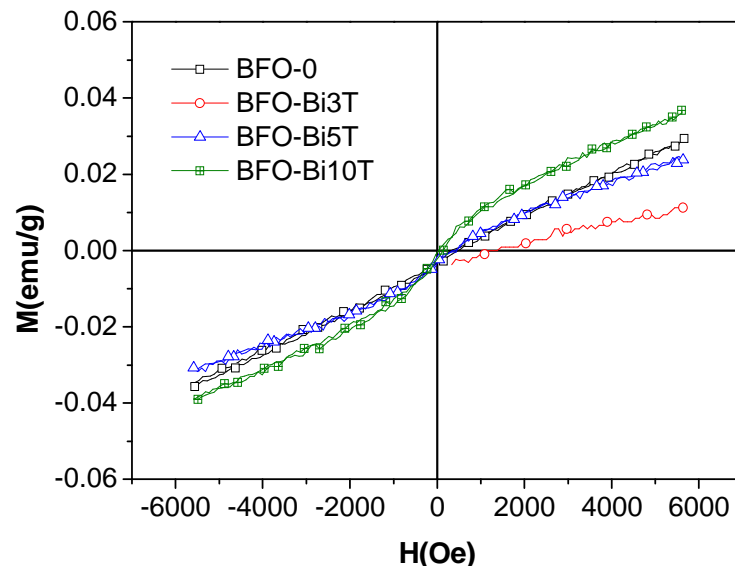


Fig. 5.15 Medida de Magnetização,  $M$  (emu/g), em função do campo magnético aplicado,  $H$  (Oe), para amostras aditivadas de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais aglutinante TEOS.

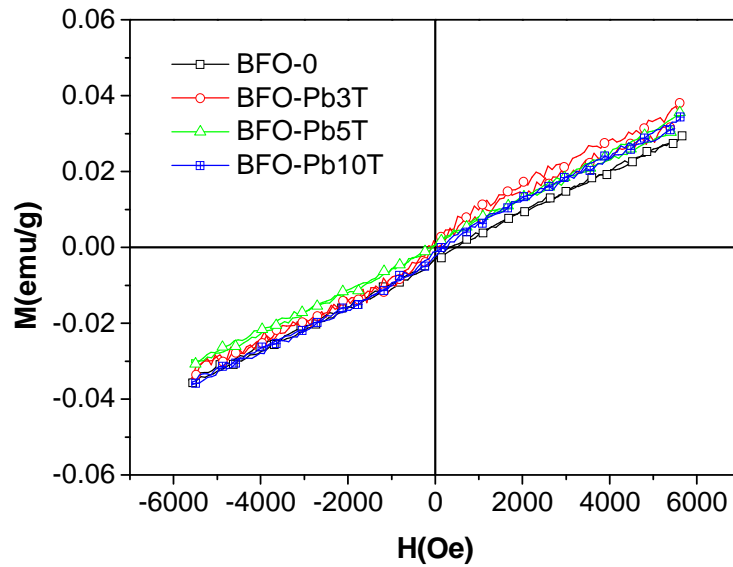


Fig. 5.16 Medida de Magnetização,  $M$  (emu/g), em função do campo magnético aplicado,  $H$  (Oe), para amostras aditivadas de PbO mais aglutinante TEOS.

## 5.4 Caracterização dielétrica das amostras

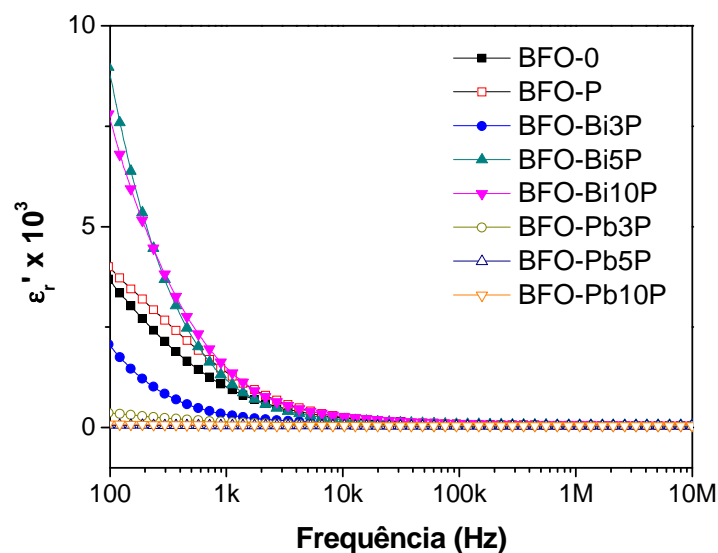
### 5.4.1 Caracterização em Rádio-Frequência (RF)

A caracterização em RF de nossas amostras ocorreu em duas etapas: primeiramente, foram realizadas medidas de todas as amostras à temperatura ambiente. Diante dos resultados obtidos, e avaliando-se comparativamente com resultados de outras medidas realizadas, principalmente difração de raios-X, picnometria e histerese magnética, optou-se por prosseguir o estudo com variação de temperatura apenas para a série fabricada com o aglutinante PVA. Portanto, a segunda etapa da caracterização em RF foi realizada apenas para as amostras já elencadas na tabela 3.

#### 5.4.1.1 Caracterização em RF à temperatura ambiente

A permissividade complexa ( $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ) foi estudada usando-se o formalismo complexo,  $Z^* = 1/(j\omega C_o \epsilon^*)$ . A figura 5.17 mostra as medidas de permissividade elétrica das

amostras BFO como função da frequência, com o uso do aglutinante PVA. A figura 5.18 mostra as mesmas medidas obtidas com o outro aglutinante, TEOS. A faixa de frequências considerada vai de 100 Hz a 10 MHz. Observa-se em ambos os gráficos que a constante dielétrica diminui à medida que cresce a frequência, o que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (WANG, 2006; KUMAR, 2006). Nos casos em que o aglutinante TEOS foi utilizado, todas as amostras apresentaram constante dielétrica menor que aqueles valores obtidos na amostra de referência, BFO-0, ao longo de toda a faixa de frequências estudada, excetuando-se a amostra dopada a 10% em massa com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (BFO-Bi10T), a qual apresentou valores maiores a partir de 100 kHz acima. Esta resposta em frequência denota uma característica dispersiva da permissividade de todas as amostras BFO, decorrente das vacâncias de íons oxigênio e consequentemente da condutividade DC (MISHRA, 2008). Para aquelas amostras onde tanto PVA como TEOS foi usado, todas as concentrações de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  causaram maior dispersão na permissividade, que pode ser devido a uma apreciável densidade de cargas móveis nas amostras e polarização interfacial (JONSCHER, 1977; 1979).



**Fig. 5.17** Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) das amostras BFO sintetizadas com aglutinante PVA, sinterizadas a 810 °C/1h, ambas em temperatura ambiente.

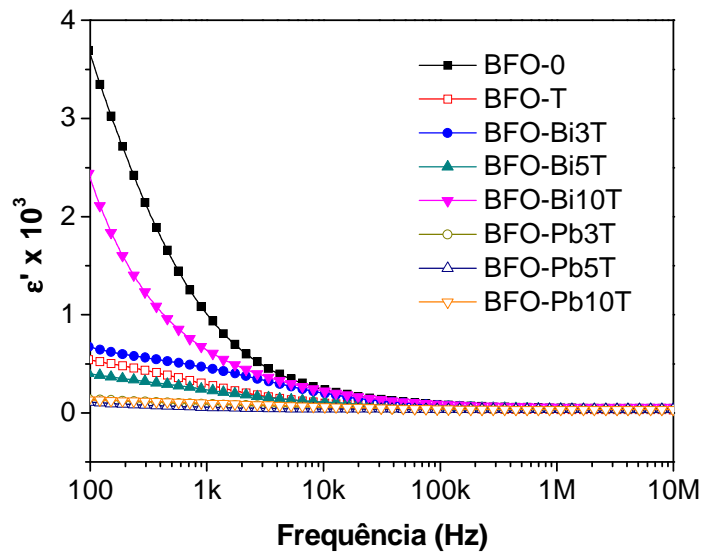


Fig. 5.18 Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) das amostras BFO sintetizadas com aglutinante TEOS, sinterizadas a 810 °C/1h, ambas em temperatura ambiente.

Comparando-se com a amostra de referência, BFO-0, a adição de bismuto em todas as concentrações estudadas causou o incremento da perda dielétrica, ou fator de dissipação ( $tg \delta$ ), no caso em que o aglutinante PVA foi usado. Considerando o mesmo aglutinante, a incorporação de chumbo reduziu o fator de dissipação, como podemos observar na figura 5.19. Comportamento similar foi recentemente observado por Mazumder e Sen (2009).

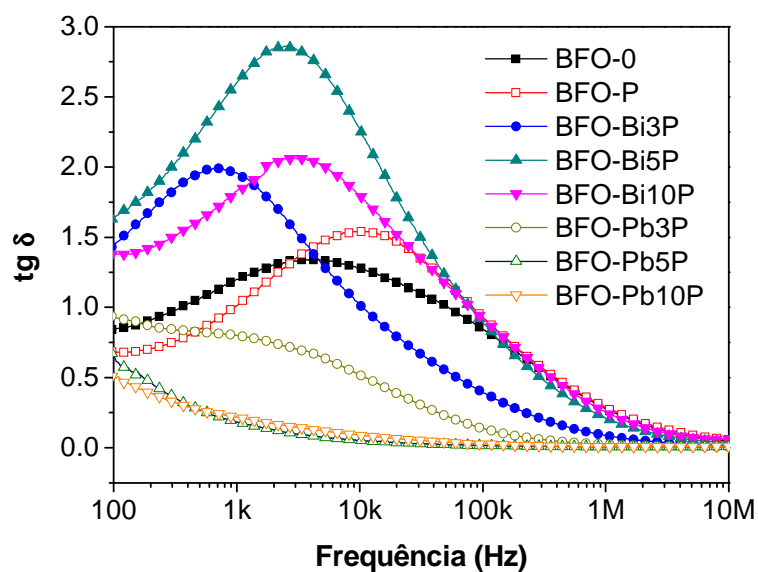


Fig. 5.19 Fator de dissipação ( $tg \delta$ ) em função da frequência para as amostras BFO sintetizadas com aglutinante PVA, sinterizadas a 810 °C/1h, ambas medidas em temperatura ambiente.

A figura 5.20 mostra que o uso do aglutinante TEOS promoveu uma redução da tangente de perdas ao longo de toda a faixa de frequências, em relação ao aglutinante PVA, principalmente em baixas frequências, seja com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou  $\text{PbO}$  como aditivos, com uma pequena exceção para a dopagem a 10% em massa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ao longo de uma pequena faixa menor que  $\sim 1$  kHz.

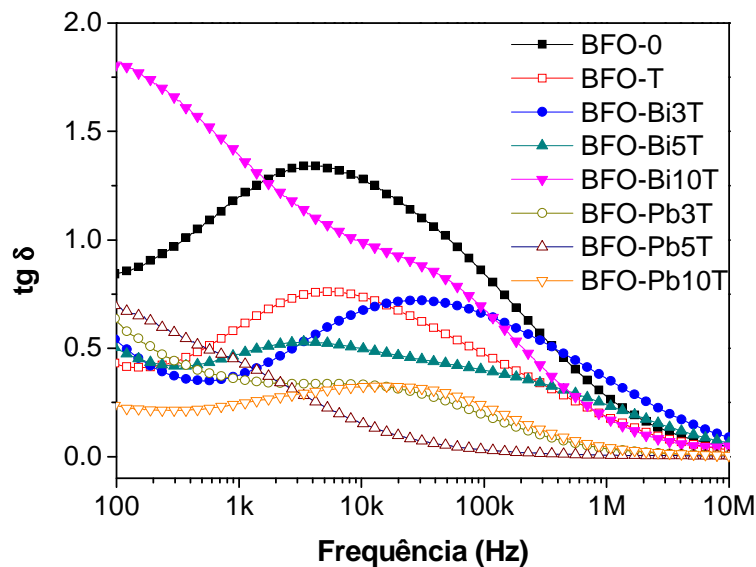


Fig. 5.20 Fator de dissipação ( $\text{tg } \delta$ ) em função da frequência para as amostras BFO sintetizadas com aglutinante TEOS, sinterizadas a  $810$  °C/1h, ambas medidas em temperatura ambiente.

Ainda analisando a figura 5.19, observamos a presença de picos de relaxação dielétrica, os quais se deslocam rumo à faixa de frequências maiores de acordo com o incremento da concentração do dopante  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, picos de relaxação não se apresentam quando as amostras sofrem a adição de  $\text{PbO}$ , em todas as concentrações consideradas. Já com relação à figura 5.20, somente algumas amostras apresentam picos de relaxação dielétrica, os quais se deslocam em direção às maiores frequências. O aparecimento de picos no gráfico da  $\text{tg } \delta$  versus frequência pode ser explicado pelo pressuposto (RABINKIN, 1960) de que existe forte correlação entre o mecanismo de condução e a polarização dielétrica da amostra. Neste caso, os picos nas curvas da  $\text{tg } \delta(f)$  são observados quando a frequência de salto (*hopping frequency*) dos portadores de carga coincide com aquela do campo elétrico externo (ABO EL ATA e ATTIA, 2003). Outra explicação para a ocorrência de picos nas curvas do gráfico de  $\text{tg } \delta(f)$  é relacionada com a dispersão da

permissividade dielétrica. O fator de dissipação  $tg\delta$  pode ser expresso em termos de componentes real e imaginária como mostrado nas Eqs. (5.2) a (5.4), onde

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} , \quad (5.2)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} , \quad (5.3)$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} , \quad (5.4)$$

onde  $\tau$ ,  $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_{\infty}$  são o tempo de relaxação, a permissividade dielétrica em muito baixa e em muito alta frequência, respectivamente, e  $\omega$  é a frequência angular (KAO, 2004). Com o incremento da frequência,  $\varepsilon'$  decai mais rapidamente, pois é proporcional a  $1/\omega^2$ , como indicado pela Eq. (5.3). Daí, a diminuição em  $\varepsilon'$  em baixas frequências é grande o suficiente para mostrar um destacado pico na  $tg\delta(f)$ , como mostrado nas figuras 5.19 e 5.20.

Mais detalhes acerca dos valores de  $\varepsilon'$  ( $= \varepsilon_r'$ ) e  $tg\delta$  em relação a três frequências selecionadas estão incluídas na Tabela 8. Para frequências iguais a 1 kHz, 100 kHz e 10 MHz, o maior valor de  $\varepsilon'$  foi sempre obtido para a amostra BFO-Bi10P (1489, 102 e 62, respectivamente) e o menor fator de dissipação foi alcançado com a amostra BFO-Pb5P ( $1,84 \times 10^{-1}$ ,  $1,58 \times 10^{-2}$  e  $9,08 \times 10^{-3}$ , respectivamente). Estes dados reforçaram mais ainda a decisão de prosseguir com o estudo com variação de temperatura apenas com as amostras constituídas com o aglutinante PVA.

**Tabela 8 – Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) e fator de dissipação ( $\tan \delta$ ) das amostras BFO sinterizadas a 810°C/1h em temperatura ambiente.**

Amostra	1 kHz		100 kHz		10 MHz	
	$\epsilon_r'$	$\tan \delta$	$\epsilon_r'$	$\tan \delta$	$\epsilon_r'$	$\tan \delta$
<b>BFO-0</b>	1008	$1,20 \times 10^0$	84	$8,42 \times 10^{-1}$	47	$4,74 \times 10^{-2}$
<b>BFO-P</b>	1377	$1,01 \times 10^0$	82	$9,27 \times 10^{-1}$	47	$5,66 \times 10^{-2}$
<b>BFO-Bi3P</b>	323	$1,96 \times 10^0$	62	$3,92 \times 10^{-1}$	51	$1,72 \times 10^{-2}$
<b>BFO-Bi5P</b>	1187	$2,60 \times 10^0$	85	$8,88 \times 10^{-1}$	58	$4,11 \times 10^{-2}$
<b>BFO-Bi10P</b>	1489	$1,83 \times 10^0$	102	$9,17 \times 10^{-1}$	62	$6,23 \times 10^{-2}$
<b>BFO-Pb3P</b>	142	$8,00 \times 10^{-1}$	47	$1,36 \times 10^{-1}$	45	$6,23 \times 10^{-3}$
<b>BFO-Pb5P</b>	48	$1,84 \times 10^{-1}$	42	$1,58 \times 10^{-2}$	41	$9,08 \times 10^{-3}$
<b>BFO-Pb10P</b>	61	$2,20 \times 10^{-1}$	48	$2,63 \times 10^{-2}$	47	$1,14 \times 10^{-2}$
<b>BFO-T</b>	290	$5,98 \times 10^{-1}$	49	$4,71 \times 10^{-1}$	31	$3,16 \times 10^{-2}$
<b>BFO-Bi3T</b>	461	$3,76 \times 10^{-1}$	78	$6,56 \times 10^{-1}$	34	$8,61 \times 10^{-2}$
<b>BFO-Bi5T</b>	237	$4,73 \times 10^{-1}$	62	$3,99 \times 10^{-1}$	34	$6,08 \times 10^{-2}$
<b>BFO-Bi10T</b>	641	$1,39 \times 10^0$	87	$6,78 \times 10^{-1}$	58	$5,08 \times 10^{-2}$
<b>BFO-Pb3T</b>	91	$3,57 \times 10^{-1}$	38	$1,90 \times 10^{-1}$	35	$6,88 \times 10^{-3}$
<b>BFO-Pb5T</b>	58	$4,39 \times 10^{-1}$	39	$3,15 \times 10^{-2}$	38	$3,56 \times 10^{-3}$
<b>BFO-Pb10T</b>	101	$2,44 \times 10^{-1}$	41	$2,34 \times 10^{-1}$	35	$6,38 \times 10^{-3}$

As figuras 5.21 e 5.22 mostram as variações da condutividade a.c. ( $\sigma_{ac}$ ) em função da frequência. A condutividade a.c. foi calculada a partir dos dados dielétricos usando-se a relação empírica,  $\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' = \omega \epsilon_0 \epsilon_r' \tan \delta_e$ , onde  $\omega$  é a frequência angular, e  $\epsilon_0$  é a permissividade livre do espaço.

Em geral, os resultados apresentam efeitos de dispersão em altas frequências. Na figura 5.21, o aglutinante PVA foi usado e as amostras contendo dopagem com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apresentaram os maiores valores de condutividade ao longo de toda a faixa de frequência estudada. A condutividade ficou reduzida para as amostras que abrangem concentrações de PbO.

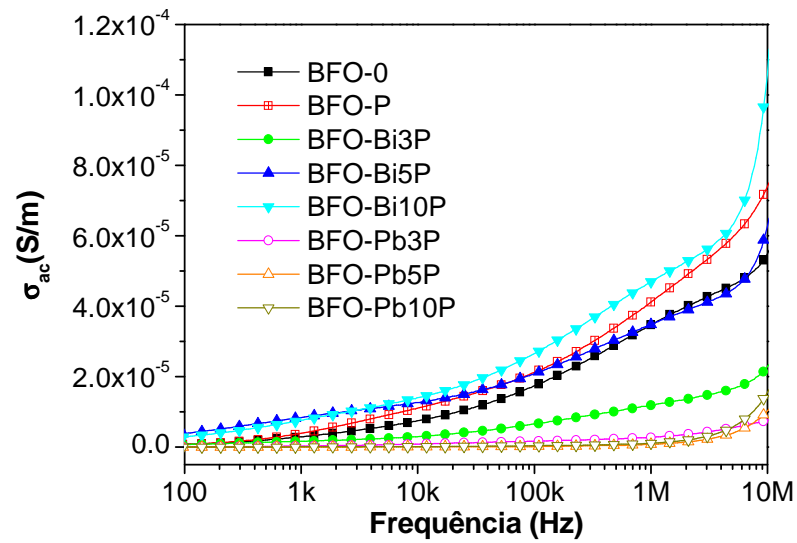


Fig. 5.21 Gráfico da condutividade a.c. ( $\sigma_{ac}$ ) das amostras BFO, sinterizadas a 810°C/1h com aglutinante PVA, ambas medidas em temperatura ambiente.

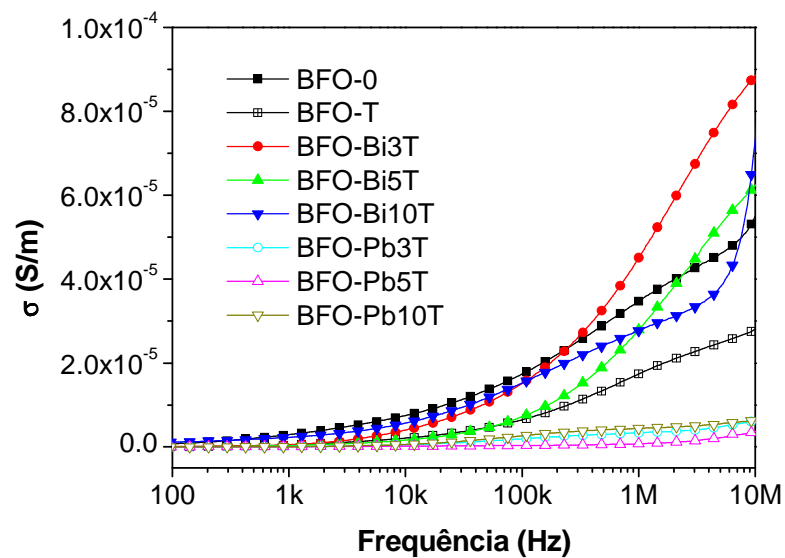


Fig. 5.22 Gráfico da condutividade a.c. ( $\sigma_{ac}$ ) das amostras BFO, sinterizadas a 810 °C/1h com aglutinante TEOS, ambas medidas em temperatura ambiente.

Com o intuito de obter mais conhecimento sobre as propriedades dielétricas, plotamos os gráficos da função *modulus*  $M''$  versus  $M'$  para todas as amostras, os quais estão representados nas figuras 5.23 e 5.24.



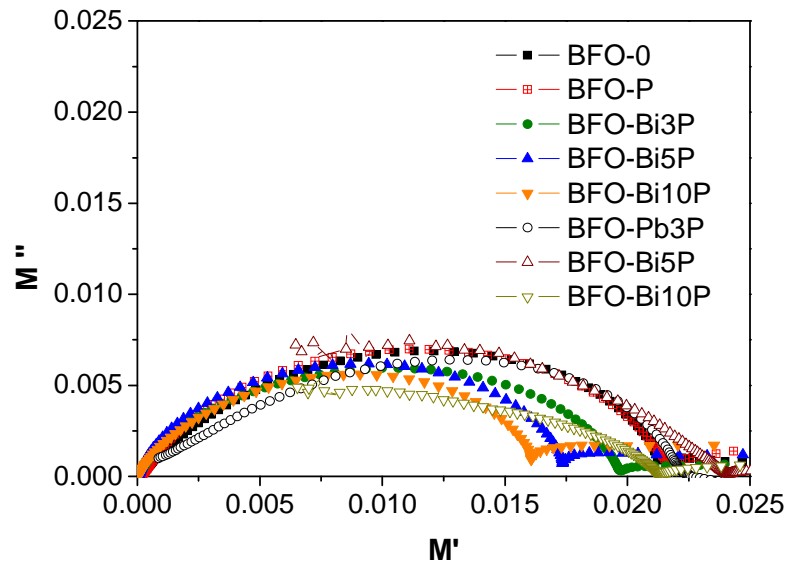


Fig. 5.23 Gráfico  $M''$  versus  $M'$  para as amostras BFO sinterizadas a  $810\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , com o uso de PVA.

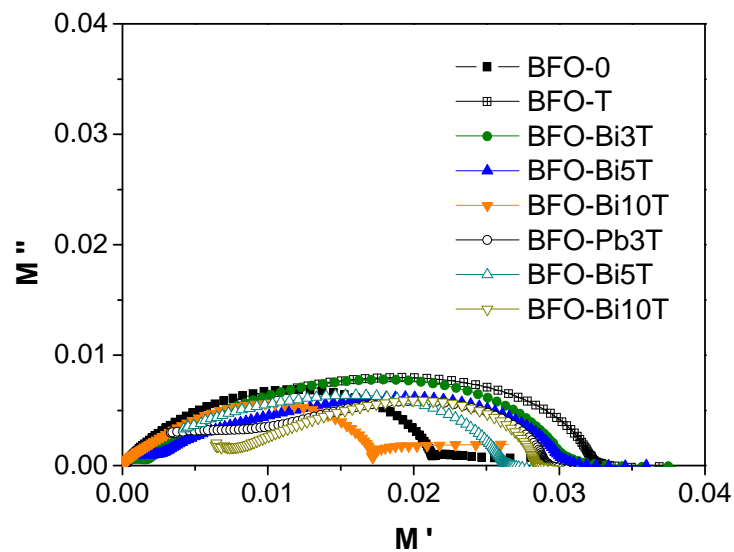


Fig. 5.24 Gráfico  $M''$  versus  $M'$  para as amostras BFO sinterizadas a  $810\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , com o uso de TEOS.

O aspecto geral das curvas indica provavelmente um comportamento do tipo não-Debye, aproximando-se mais a um modelo do tipo Havriliak-Negami. O estudo da função *modulus* (módulo dielétrico) pode ser mais significativo quando temos a amostra submetida a variações de temperatura, onde é possível avaliar o efeito da relaxação dielétrica e sua dependência com a temperatura, para cada amostra.

#### 5.4.1.2 Caracterização em RF com variação de temperatura

O estudo das propriedades dielétricas das amostras preparadas com o aglutinante PVA também foi realizado em função da temperatura por espectroscopia de impedância. Apresentaremos aqui as medidas realizadas para a amostra de referência (BFO-0) e para a série do PVA.

##### BFO-0

A figura 5.25 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da fase de referência BFO-0 em função da frequência para diferentes temperaturas, bem como a sua variação com a temperatura para frequências distintas. As mudanças com a frequência são devidas ao processo de relaxação. A dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica (JONSCHER, 1983).

Na figura 5.26, podemos observar a variação da parte imaginária da permissividade elétrica relativa, em função da frequência e da temperatura. Em baixas frequências, esta dispersão observada pode ser correlacionada com o surgimento de picos no espectro da impedância imaginária, figura 5.27(b). Os picos indicam a existência de processo de polarização no material (SANTOS, 2009).

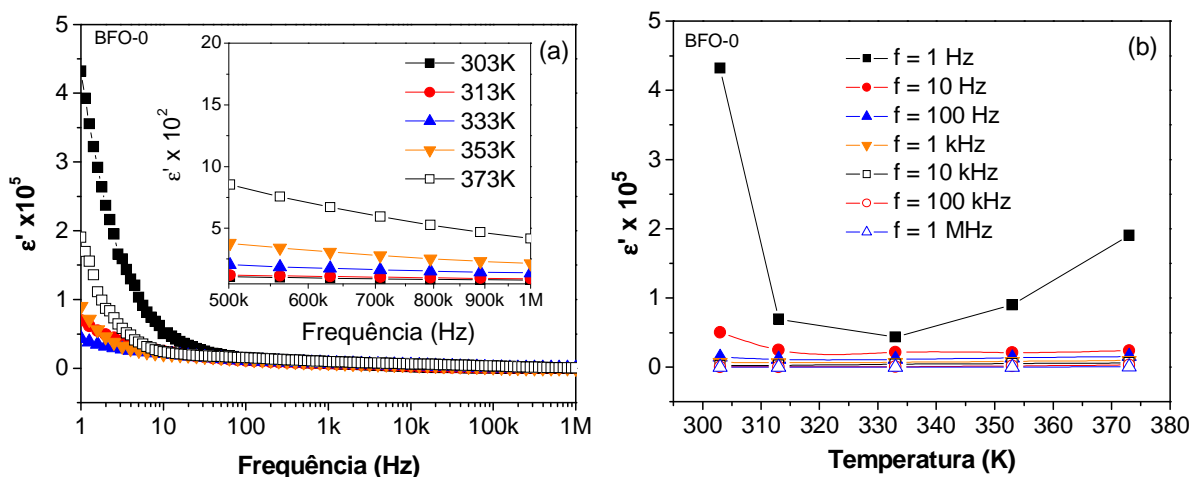


Fig. 5.25 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-0: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

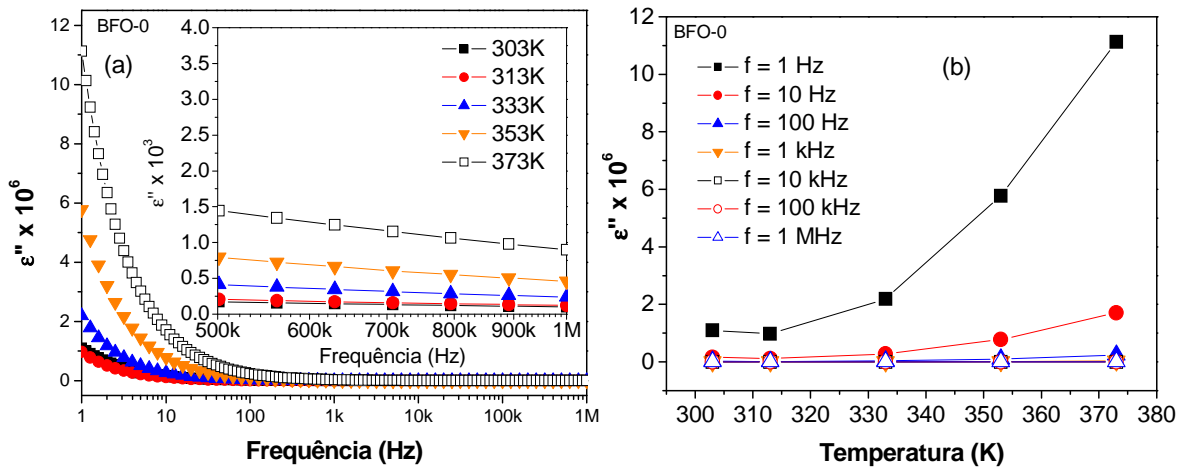


Fig. 5.26 Variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-0: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

Na figura 5.27(a), observamos a variação da parte real da impedância, que apresenta valores elevados em baixa frequência e baixa temperatura. Com o aumento relativo da temperatura, a partir de 313K, a impedância inicial (em torno de 1 Hz) é reduzida. Isto é explicado pela maior mobilidade dos portadores de carga no interior do material, quando sujeitos a temperaturas mais elevadas. Ao mesmo tempo, frequências cada vez maiores do campo elétrico aplicado, promovem um aumento da condutividade, portanto com influência inversamente proporcional sobre a impedância real, figura 5.27(a).

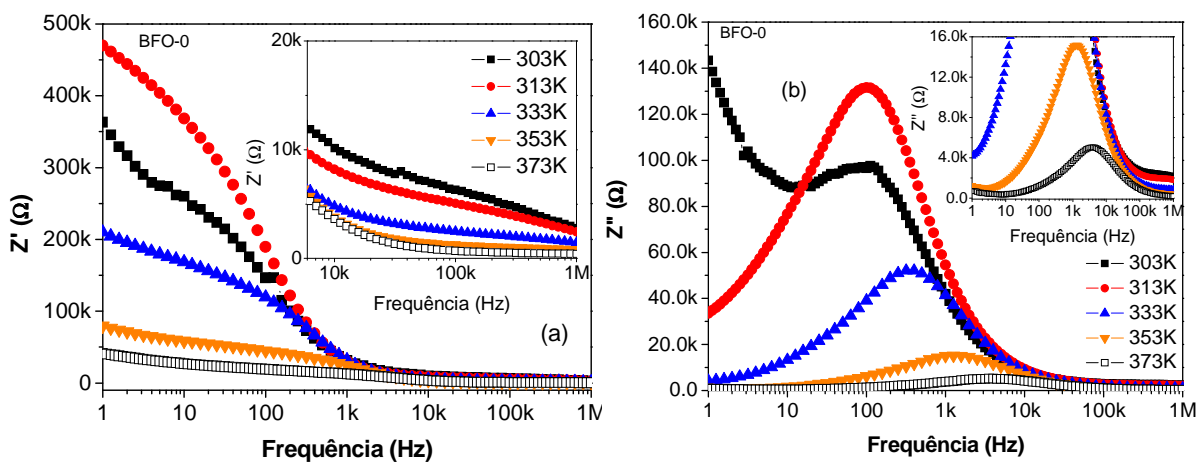


Fig. 5.27 Variação da impedância da amostra BFO-0: (a)  $Z'(f)$ ; (b)  $Z''(f)$ .

Na figura 5.28(a), temos o comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-0. A ocorrência de picos neste gráfico está associada com uma forte correlação entre o mecanismo de condução e a polarização dielétrica. Neste caso, os picos são observados quando a frequência do campo externo aplicado coincide com a frequência de salto dos portadores de carga (ABO EL ATA e ATTIA, 2003). Na figura 5.28(b), a partir de 1 kHz praticamente não há mais variação na perda dielétrica, que mantém-se em valores relativamente baixos.

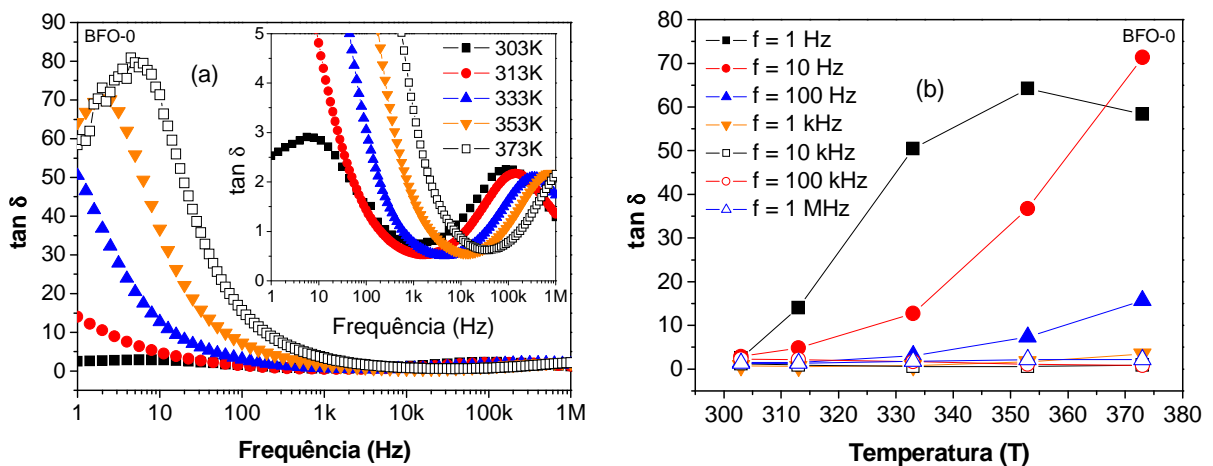
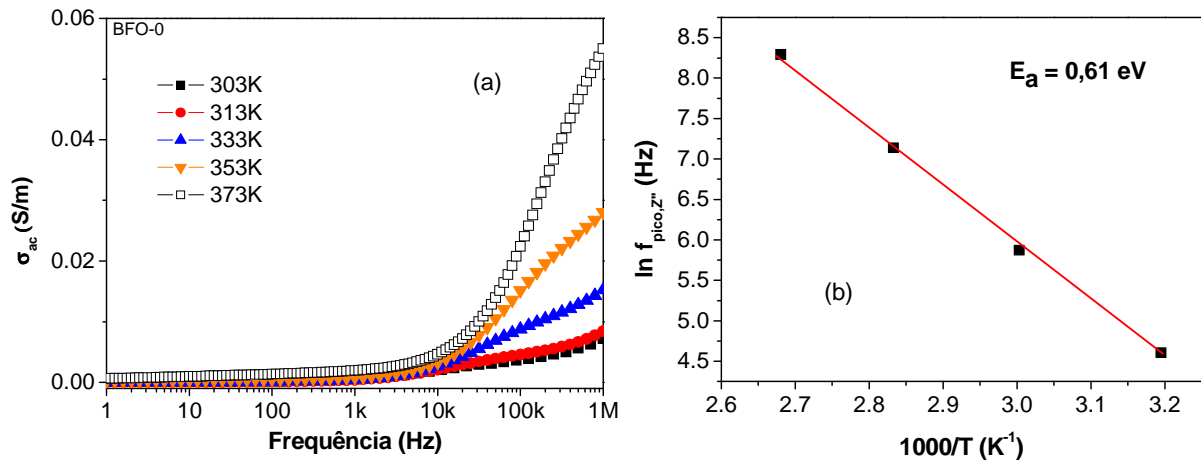


Fig. 5.28 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-0: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

O gráfico da condutividade a. c. é apresentado na figura 5.29(a). É notável o efeito da temperatura sobre a condutividade do material, ou seja, quanto maior a temperatura maior será a condutividade da amostra. No intervalo de frequências que vai de 1 Hz até 1 kHz, os valores encontrados para a condutividade correspondem aproximadamente ao valor da condutividade DC. Na figura 5.29(b), temos o gráfico de Arrhenius do logaritmo natural das frequências de pico de  $Z''(f)$  como função da temperatura ( $1000/T$ ), que traduz o processo de ativação térmica do material. Na avaliação da energia de ativação deste processo, foi desprezada a temperatura de 303 K, pois, no gráfico 5.27(b), não houve a ocorrência de um único pico definido para esta temperatura, o que sugere que existam dois processos de polarização simultâneos nesta temperatura.



**Fig. 5.29** (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-0; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $Z''(f)$  da amostra BFO-0.

A fim de estudar os efeitos de polarização de grão e contorno de grão, é conveniente analisar o gráfico do plano complexo de impedância. Neste tipo de gráfico, é possível separar os efeitos de grão e contorno de grão, conforme discutido na seção 2.3. Quando existem dois semicírculos distintos, no gráfico de  $-Z''$  versus  $Z'$ , o primeiro, em baixas frequências, representa os efeitos de contorno de grão e o segundo, em frequências maiores, representa os efeitos de grão (KAO, 2004). Na figura 5.30, nota-se que a partir de 313K, a polarização do contorno de grão é praticamente suprimida, restando apenas o efeito da polarização do grão. Verifica-se que o processo de polarização do material apresenta um único tempo de relaxação, o que significa que não existe distinção de resistividade entre grão e contorno de grão, ou seja, a condutividade do material não varia de região para região (SANTOS, 2009). A forte dependência do processo de relaxação com a temperatura também pode ser observada no gráfico da fig. 5.30, a partir da qual seria possível parametrizar um circuito equivalente muito provavelmente usando o modelo de Havriliak-Negami, pois as curvas características se assemelham mais à representação sugerida por este modelo. Veremos que este padrão de comportamento se estenderá às demais amostras investigadas a seguir.

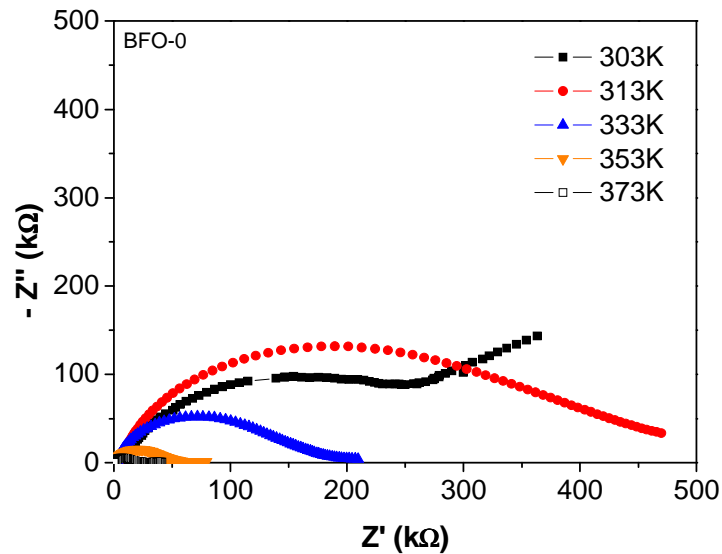


Fig. 5.30 Gráfico de  $-Z''$  em função de  $Z'$  (amostra BFO-0).

### BFO-Bi3P

A figura 5.31 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi3P em função da frequência para diferentes temperaturas, bem como a sua variação com a temperatura para frequências distintas.

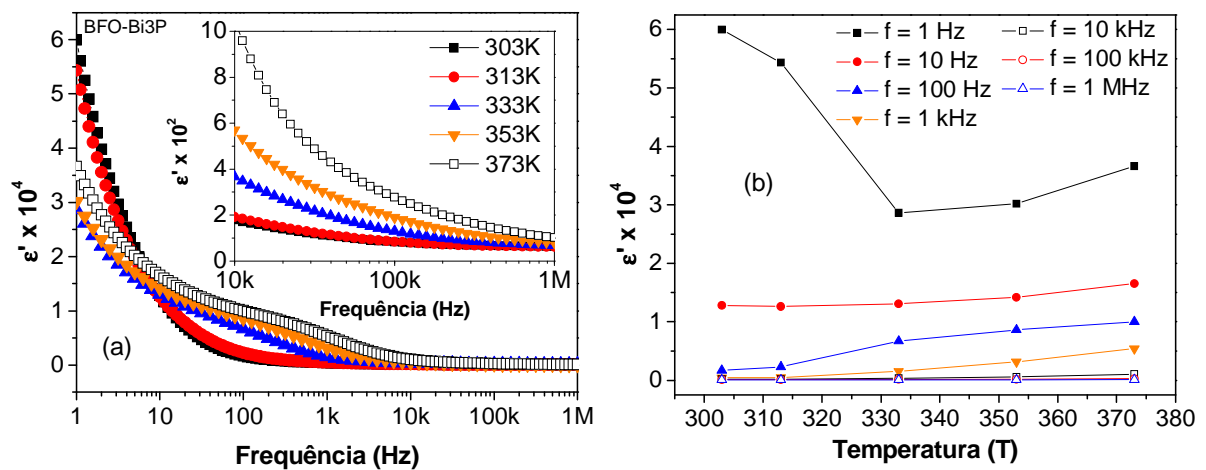


Fig. 5.31 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

A figura 5.32 revela a variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Bi3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. Na figura 5.33 observa-se a variação da impedância da amostra BFO-Bi3P, em função da frequência (a); e da temperatura (b). Na fig. 5.34 observamos o comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. A figura 5.35(a) apresenta o comportamento da condutividade a.c. em função da frequência para a amostra BFO-Bi3P. Na figura 5.35(b), temos o gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $Z''(f)$  desta amostra. E finalmente, na fig. 5.36, apresentamos o gráfico de  $-Z''$  em função de  $Z'$ .

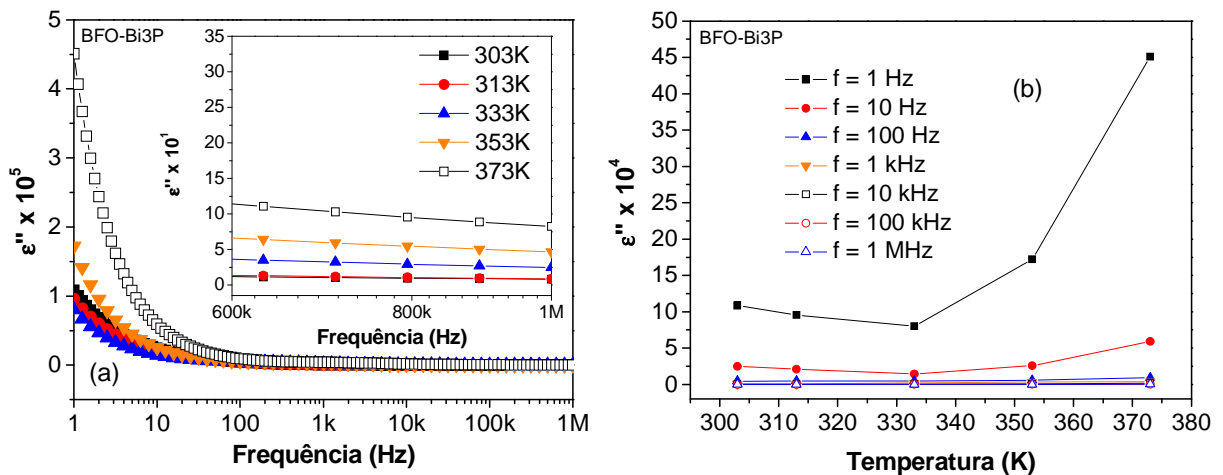


Fig. 5.32 Variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Bi3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

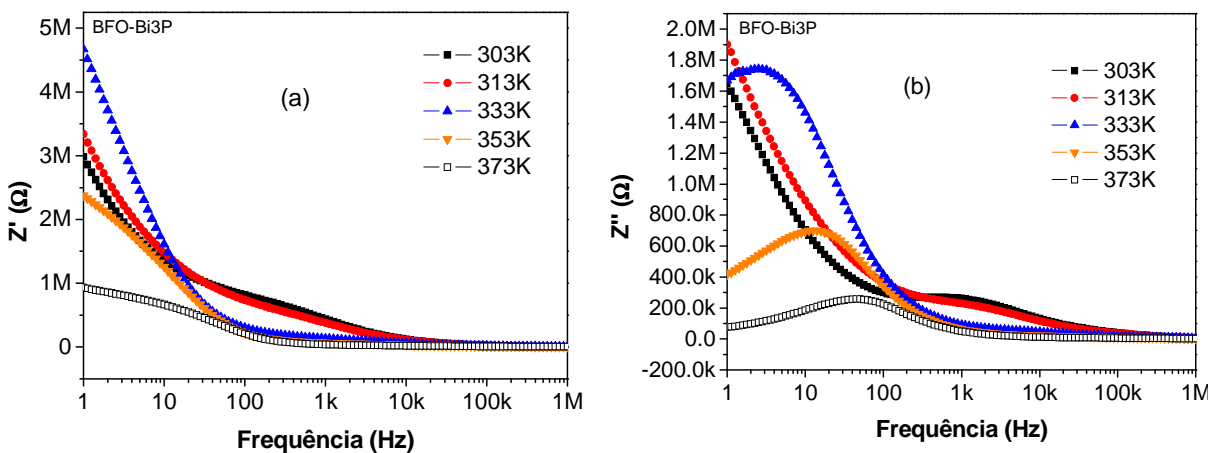


Fig. 5.33 Variação da impedância da amostra BFO-Bi3P: (a)  $Z'(f)$ ; (b)  $Z''(f)$ .

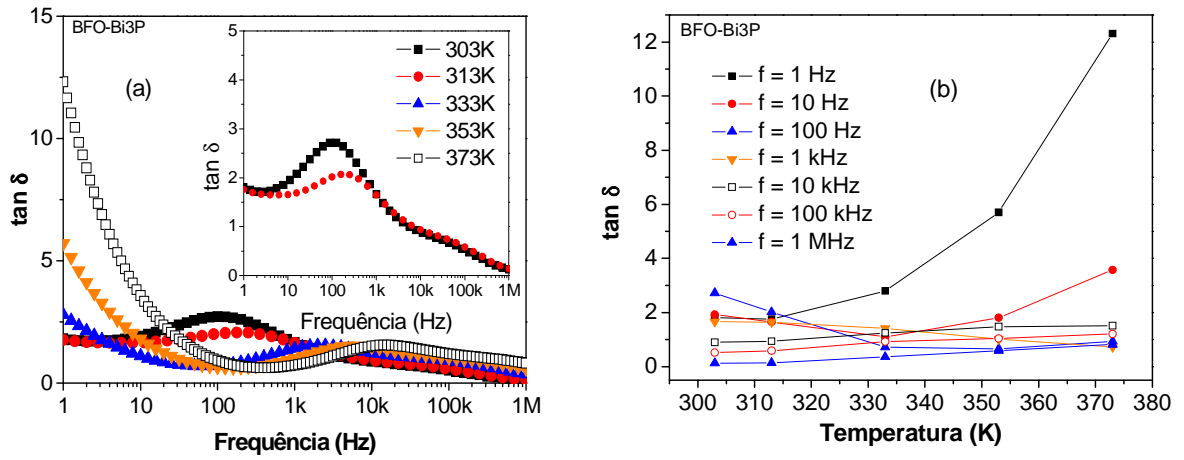


Fig. 5.34 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

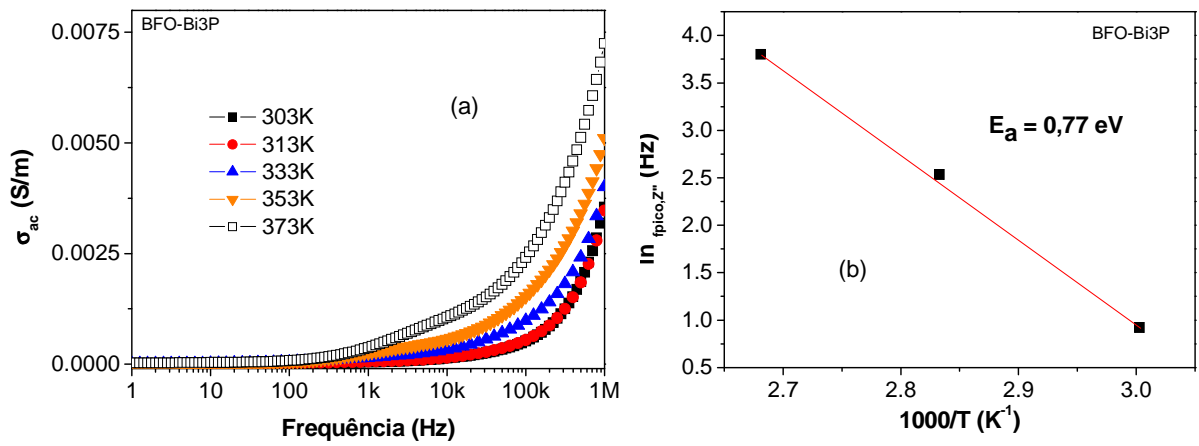


Fig. 5.35 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Bi3P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $Z''(f)$  da amostra BFO-0.

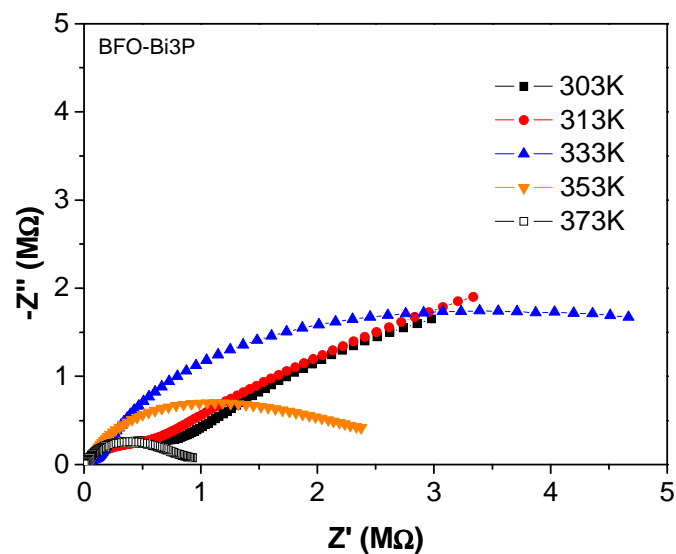


Fig. 5.36 Gráfico de  $-Z''$  em função de  $Z'$  (amostra BFO-Bi3P).



### BFO-Bi5P

A figura 5.37 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi5P em função da frequência para diferentes temperaturas, bem como a sua variação com a temperatura para frequências distintas.

A figura 5.38 revela a variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Bi5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. Na figura 5.39 observa-se a variação da impedância da amostra BFO-Bi5P, em função da frequência (a); e da temperatura (b). Na fig. 5.40 observamos o comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. A figura 5.41(a) apresenta o comportamento da condutividade a.c. em função da frequência para a amostra BFO-Bi5P. Na figura 5.41(b), temos o gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $Z''(f)$  desta amostra. E finalmente, na figura 5.42, apresentamos o gráfico de  $-Z''$  em função de  $Z'$ .

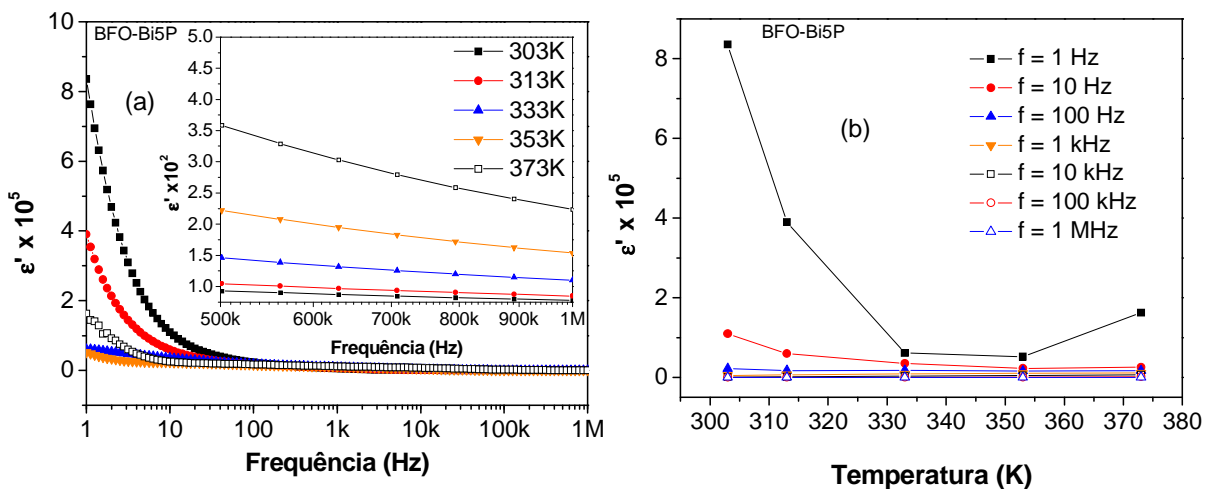


Fig. 5.37 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

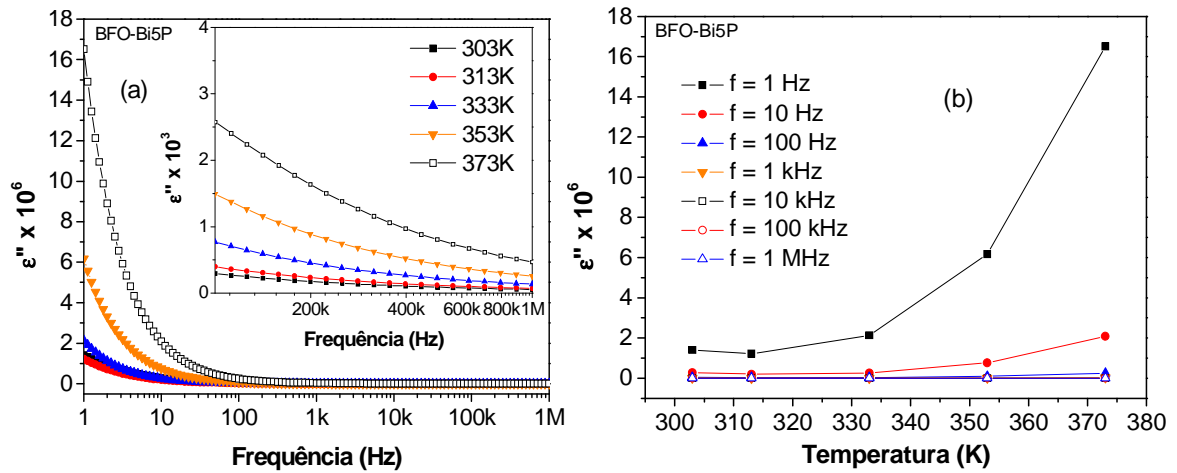


Fig. 5.38 Variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Bi5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

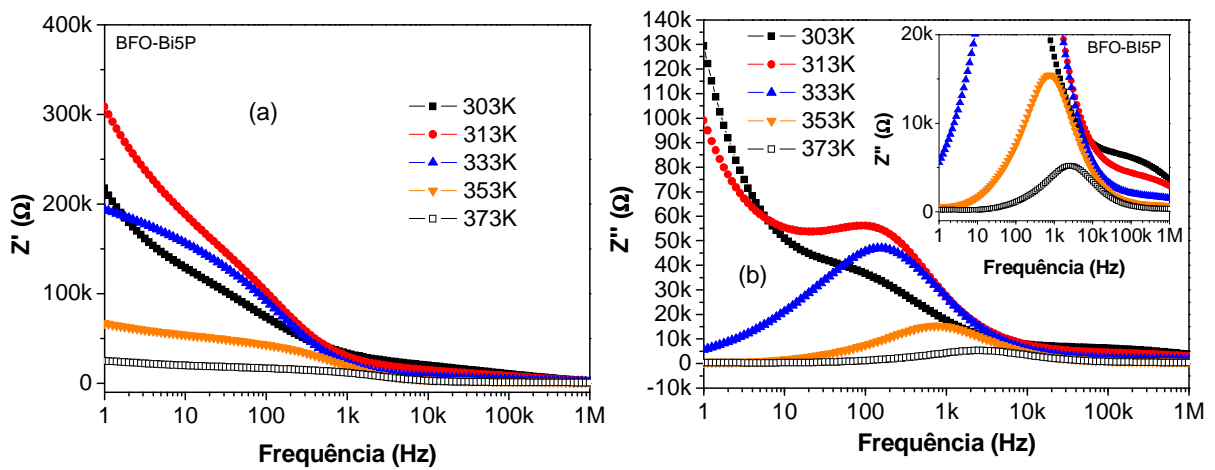


Fig. 5.39 Variação da impedância da amostra BFO-Bi5P: (a)  $Z'(f)$ ; (b)  $Z''(f)$ .

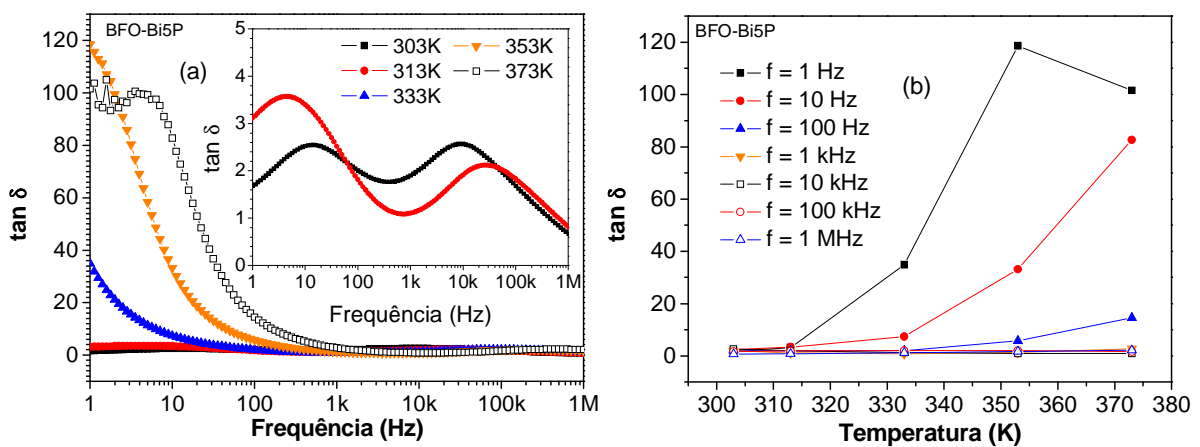


Fig. 5.40 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

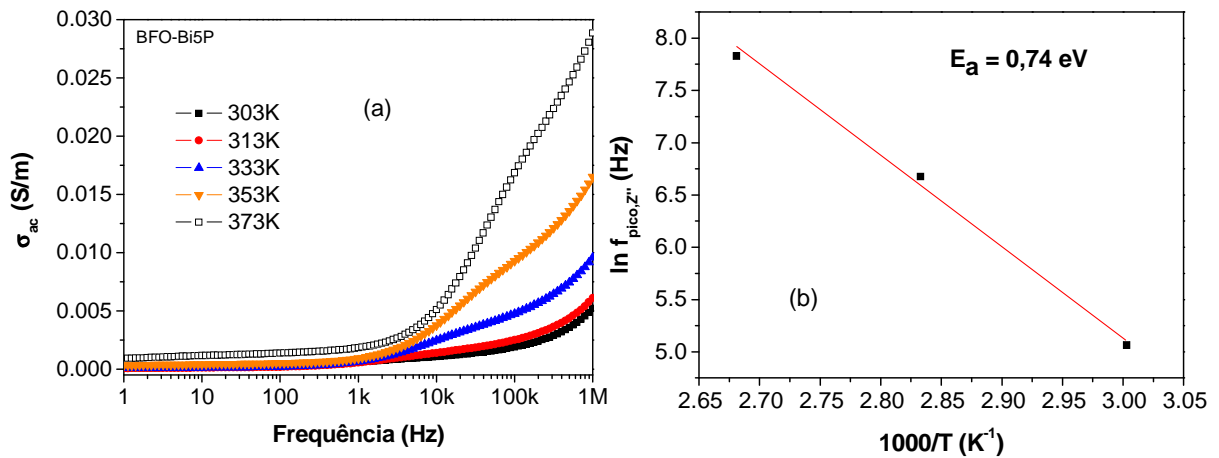


Fig. 5.41 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Bi3P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $Z''(f)$  da amostra BFO-0.

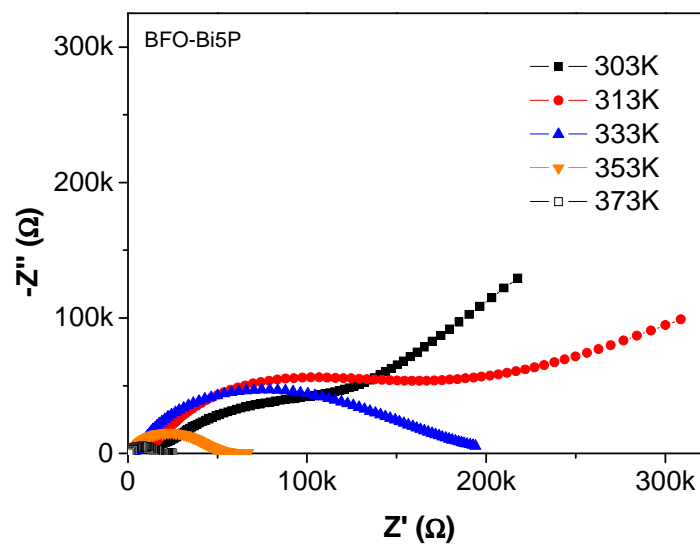


Fig. 5.42 Gráfico de  $-Z''$  em função de  $Z'$  (amostra BFO-Bi5P).

### BFO-Bi10P

A figura 5.43 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi10P em função da frequência para diferentes temperaturas, bem como a sua variação com a temperatura para frequências distintas.

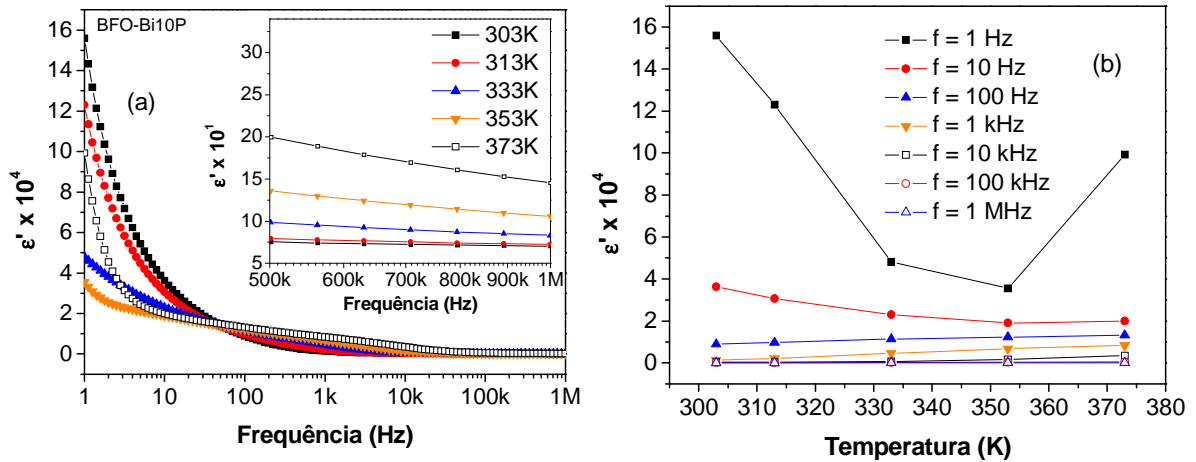


Fig. 5.43 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Bi10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

A figura 5.44 revela a variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Bi10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. Na figura 5.45 observa-se a variação da impedância da amostra BFO-Bi10P, em função da frequência (a); e da temperatura (b).

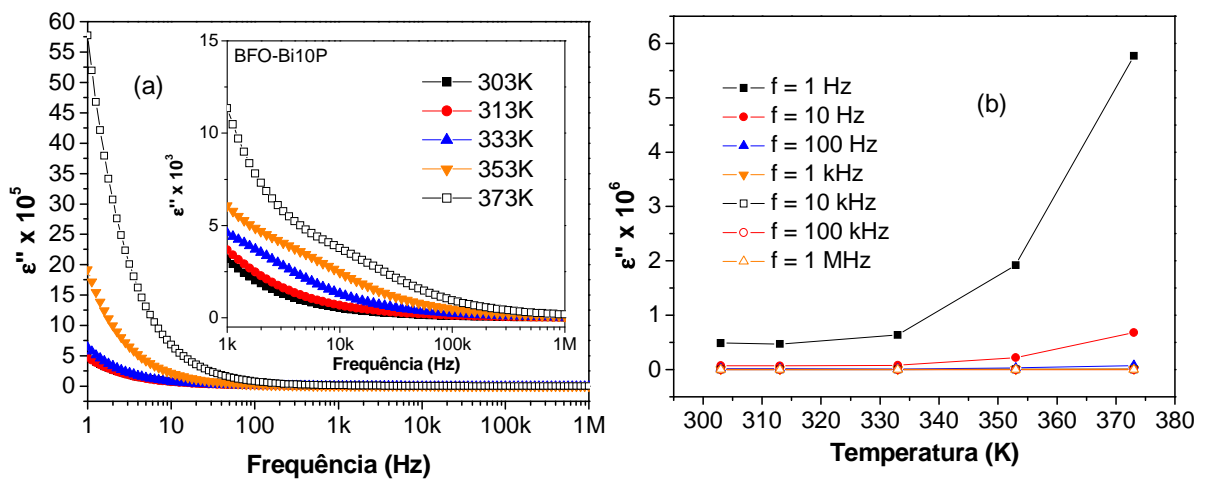


Fig. 5.44 Variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Bi10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

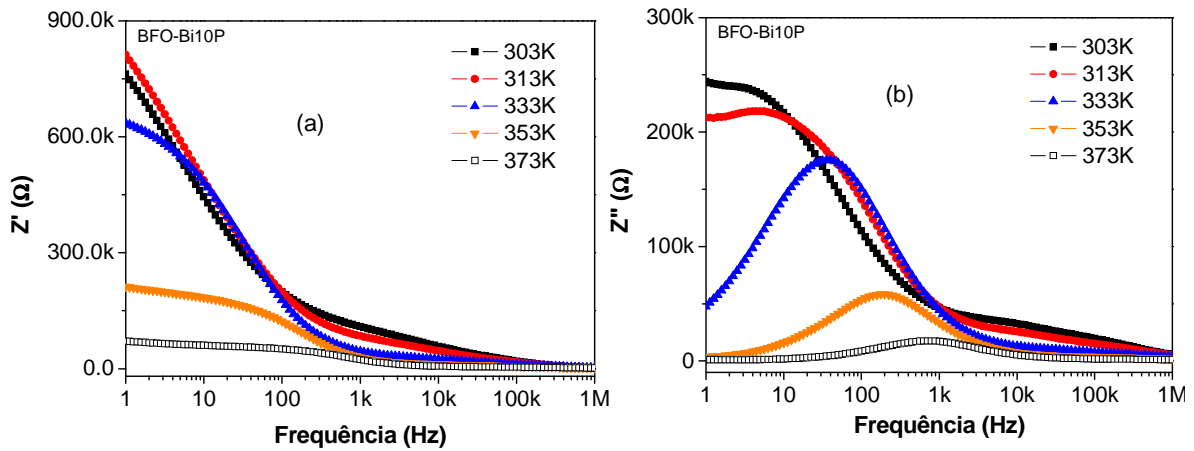


Fig. 5.45 Variação da impedância da amostra BFO-Bi10P: (a)  $Z'(f)$ ; (b)  $Z''(f)$ .

Na fig. 5.46 observamos o comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

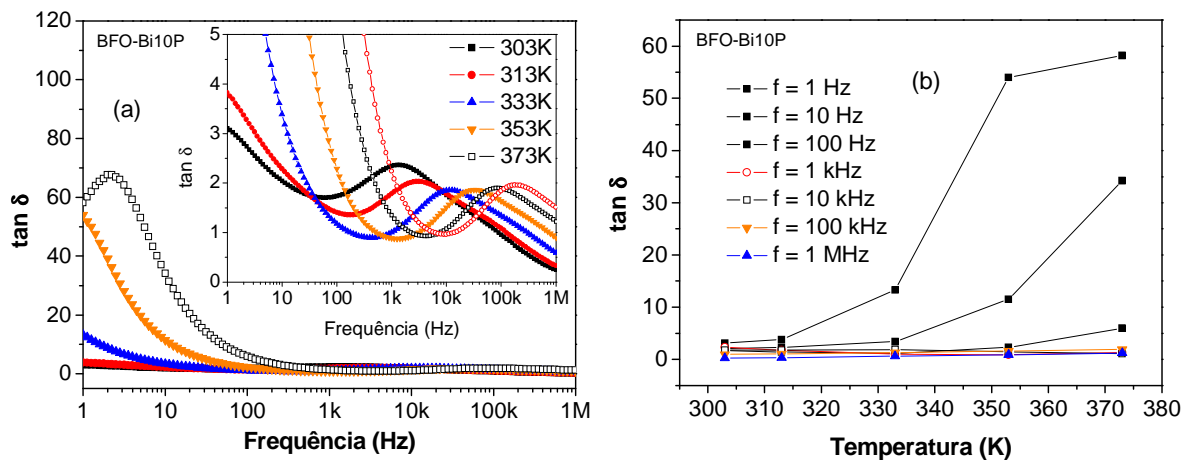


Fig. 5.46 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Bi10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

A figura 5.47(a) apresenta o comportamento da condutividade a.c. em função da frequência para a amostra BFO-Bi10P. Na figura 5.47(b), temos o gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $Z''(f)$  desta amostra. E finalmente, na figura 5.48, apresentamos o gráfico de  $-Z''$  em função de  $Z'$ .

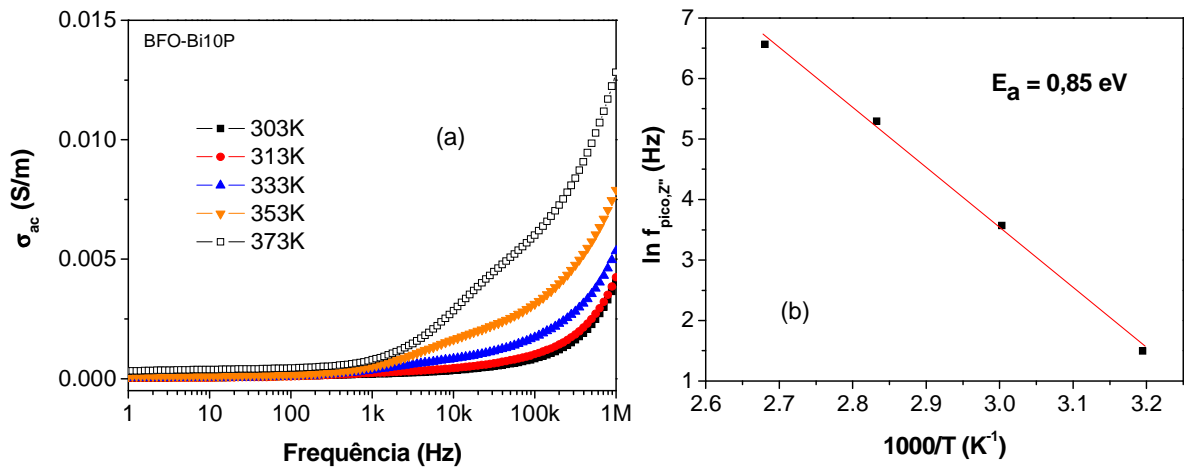


Fig. 5.47 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Bi10P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $Z''(f)$  da amostra BFO-Bi10P.

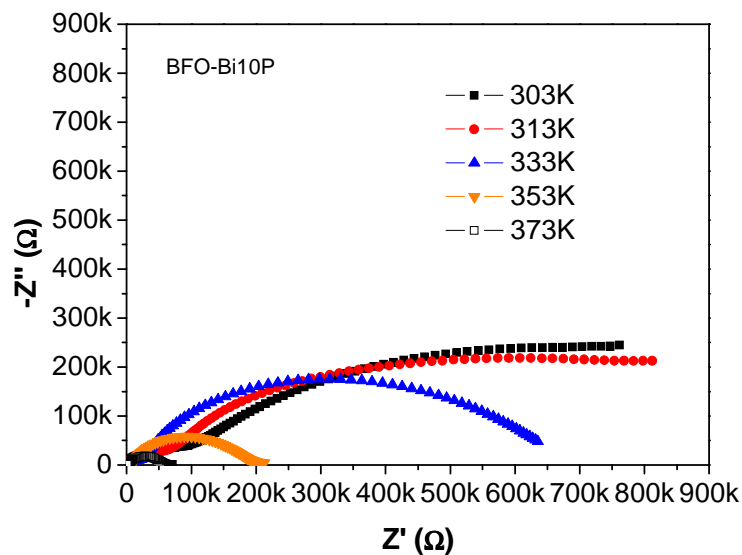


Fig. 5.48 Gráfico de  $-Z''$  em função de  $Z'$  (amostra BFO-Bi10P).

### BFO-Pb3P

A figura 5.49 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb3P em função da frequência para diferentes temperaturas, bem como a sua variação com a temperatura para frequências distintas.

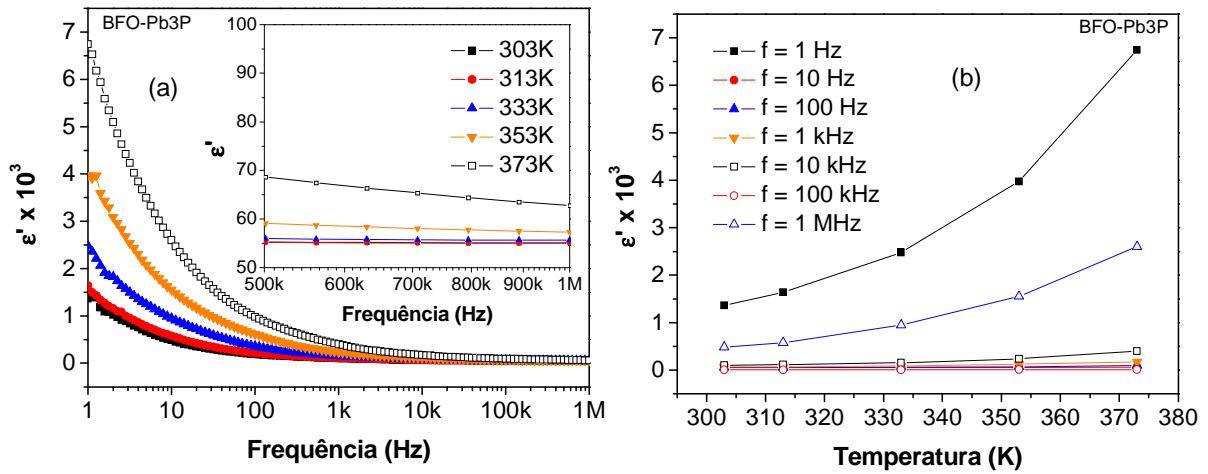


Fig. 5.49 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

A figura 5.50 revela a variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Pb3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

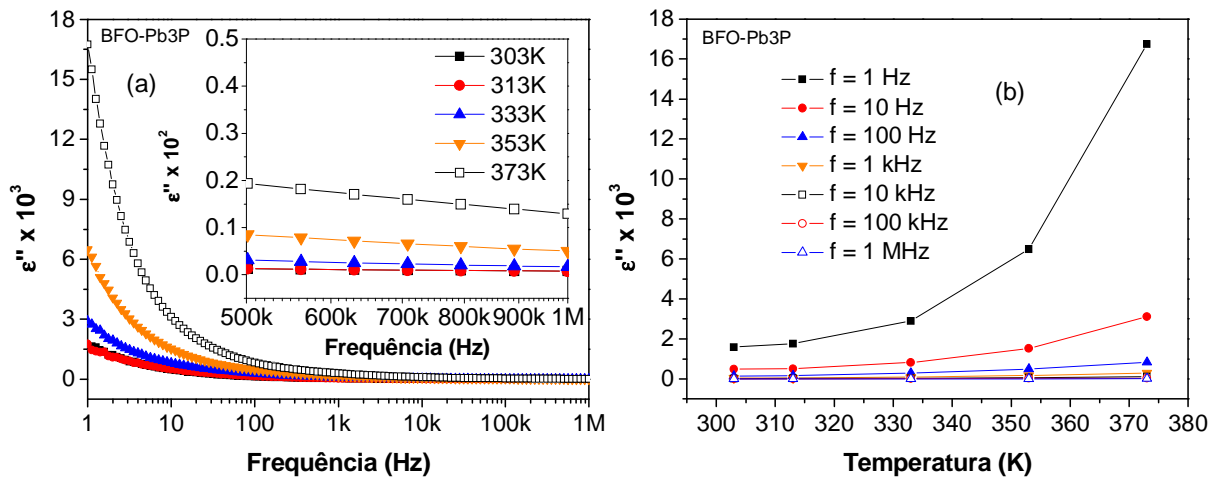


Fig. 5.50 Variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Pb3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

Na figura 5.51(a) observa-se a variação da impedância real da amostra BFO-Pb3P, em função da frequência. Na figura 5.51(b), observa-se a variação do módulo imaginário da amostra, também em função da frequência. Na fig. 5.52 observamos o comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

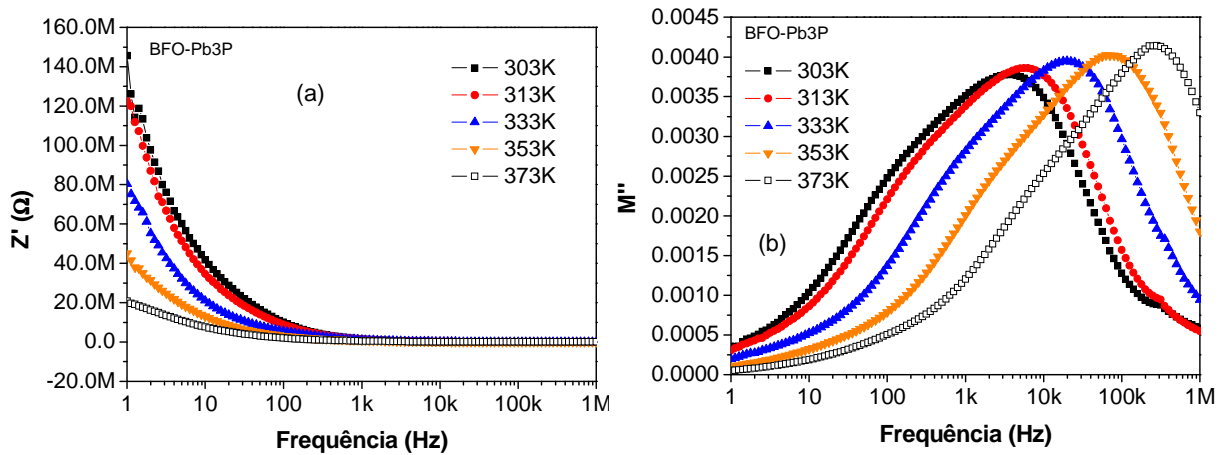


Fig. 5.51 Amostra BFO-Pb3P: (a) Variação de impedância  $Z'(f)$ ; (b) Variação do módulo imaginário  $M''(f)$ .

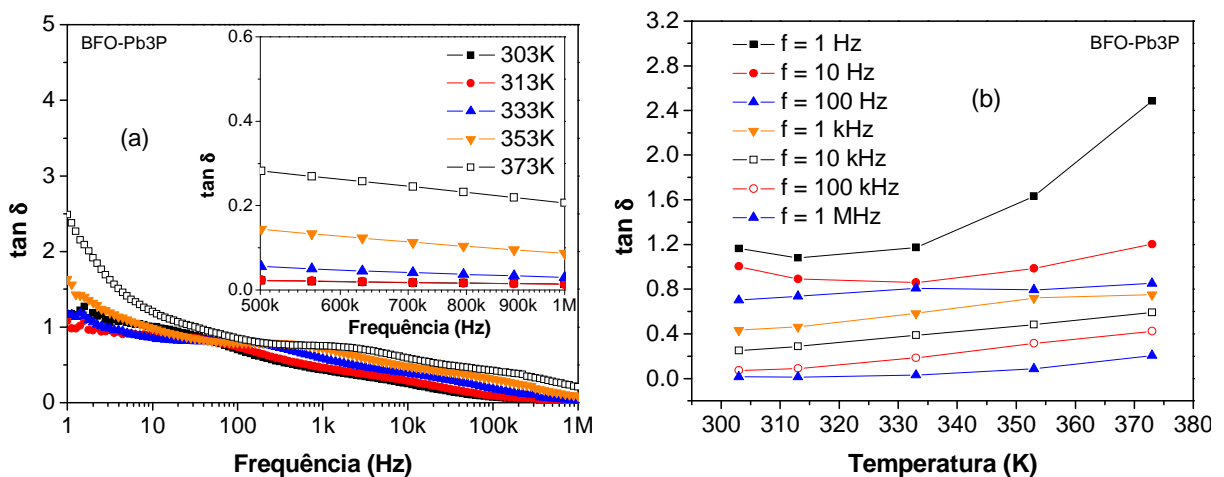


Fig. 5.52 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb3P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

A figura 5.53(a) apresenta o comportamento da condutividade a.c. em função da frequência para a amostra BFO-Pb3P. Na figura 5.53(b), temos o gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $M''(f)$  da amostra. E finalmente, na fig. 5.54, apresentamos o gráfico de  $M''$  em função de  $M'$ .

O modelo de Maxwell-Wagner (BARSOUKOV; MacDONALD, 2005, pág. 215) prevê o comportamento da condutividade complexa em sistemas heterogêneos com duas ou mais fases. Em um sistema heterogêneo, se a região de continuidade do contorno de grão ocupa pequeno volume, o espectro de impedância ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) fornece melhor visualização dos semicírculos no plano. Foi o que observamos na amostra BFO-0 e nas demais amostras aditivadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, se a região de contorno de grão ocupa grande volume,



então o gráfico da função *modulus* ( $M^* = 1/\epsilon^*$ ), ou seja,  $M''$  versus  $M'$ , fornece melhor informação a respeito dos semicírculos, devido à uma possível minimização do efeito observado da capacitância de interface eletrodo-amostra e ênfase de pequenas características em altas frequências (SILVA, 2005). Veremos que este segundo comportamento se aplica às amostras aditivadas de PbO, pois tanto os semicírculos no gráfico  $M''$  versus  $M'$ , como os picos observados nos gráficos  $M''$  em função da frequência, por exemplo na fig. 5.51(b), puderam ser identificados. Este comportamento se estenderá às demais amostras produzidas com PbO. Com relação à condutividade alternada, observamos que as amostras com chumbo apresentaram valores relativos muito pequenos, ao contrário das amostras com bismuto.

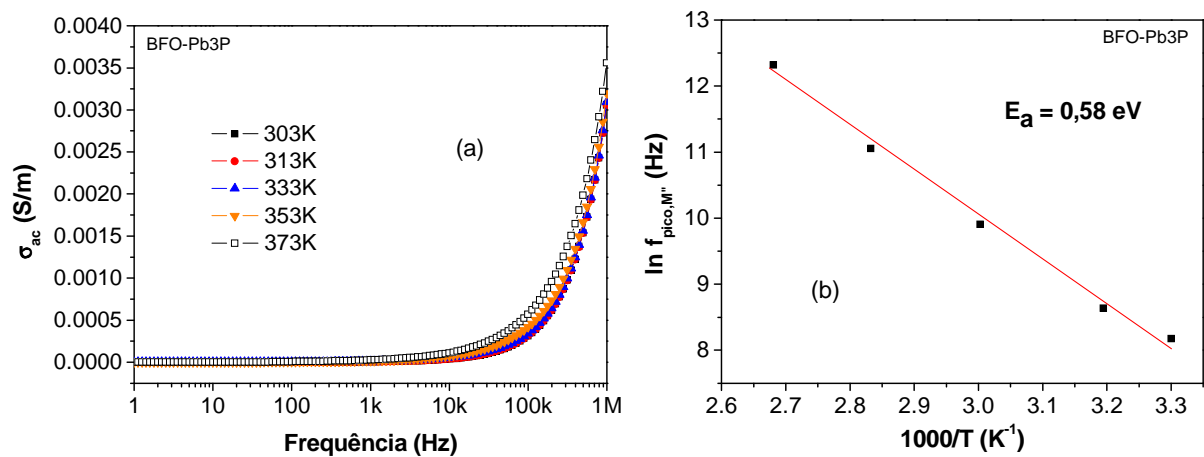


Fig. 5.53 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Pb3P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $M''(f)$  da amostra BFO-Pb3P.

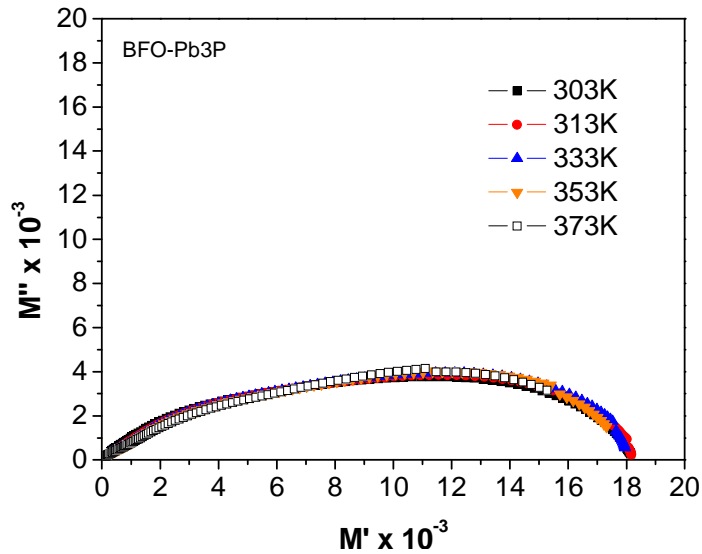


Fig. 5.54 Gráfico de  $M''$  em função de  $M'$  (amostra BFO-Pb3P).

### BFO-Pb5P

A figura 5.55 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb5P em função da frequência para diferentes temperaturas, bem como a sua variação com a temperatura para frequências distintas.

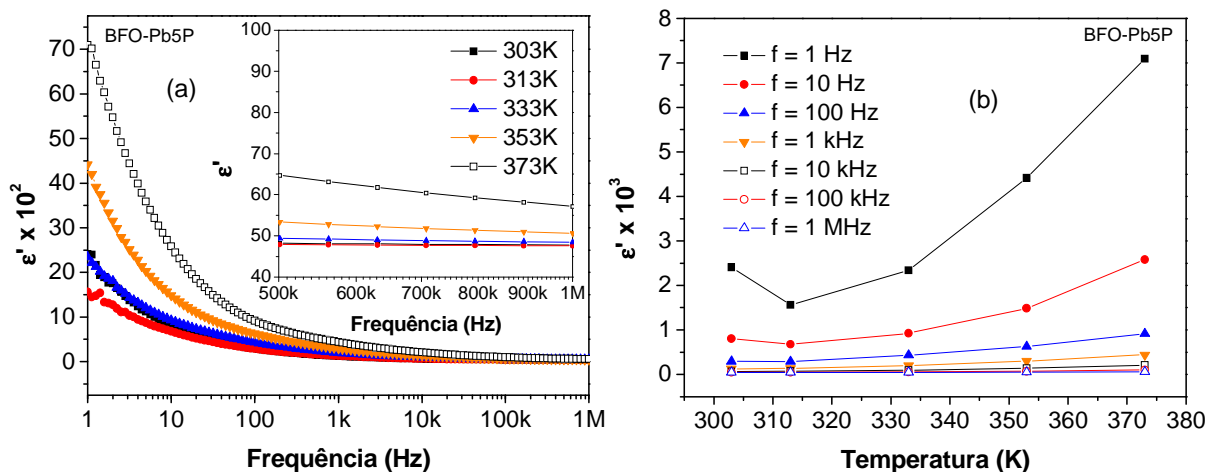


Fig. 5.55 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

A figura 5.56 revela a variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Pb5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. Na figura 5.57, observa-se a variação da impedância da amostra BFO-Pb5P, em função da frequência (a); e a variação do módulo

imaginário em função da frequência (b). Na fig. 5.58 observamos o comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. A figura 5.59(a) apresenta o comportamento da condutividade a.c. em função da frequência para a amostra BFO-Pb5P. Na figura 5.59(b), temos o gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $M''(f)$  desta amostra. E finalmente, na fig. 5.60, apresentamos o gráfico de  $M''$  em função de  $M'$ .

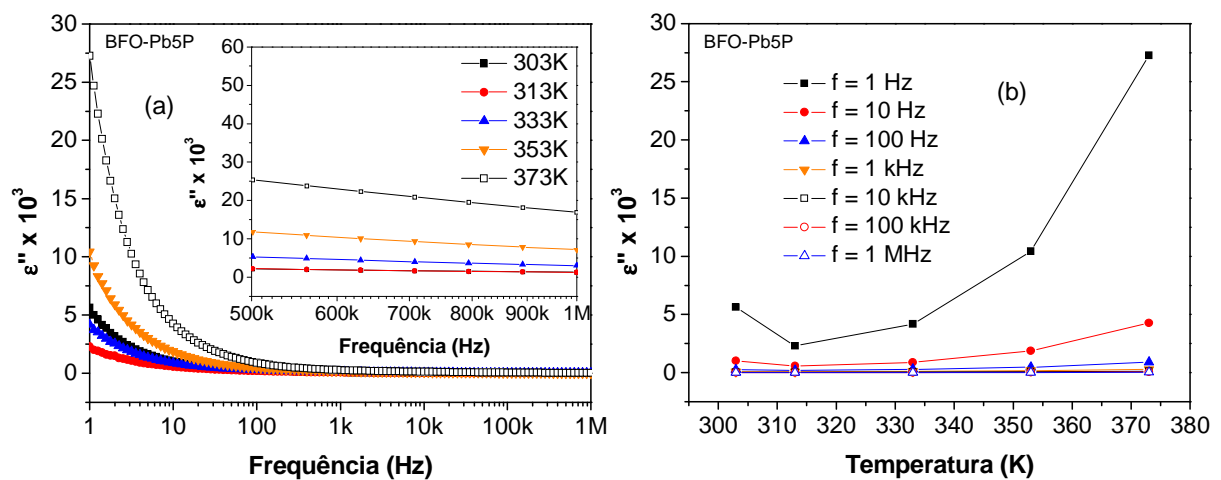


Fig. 5.56 Variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Pb5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

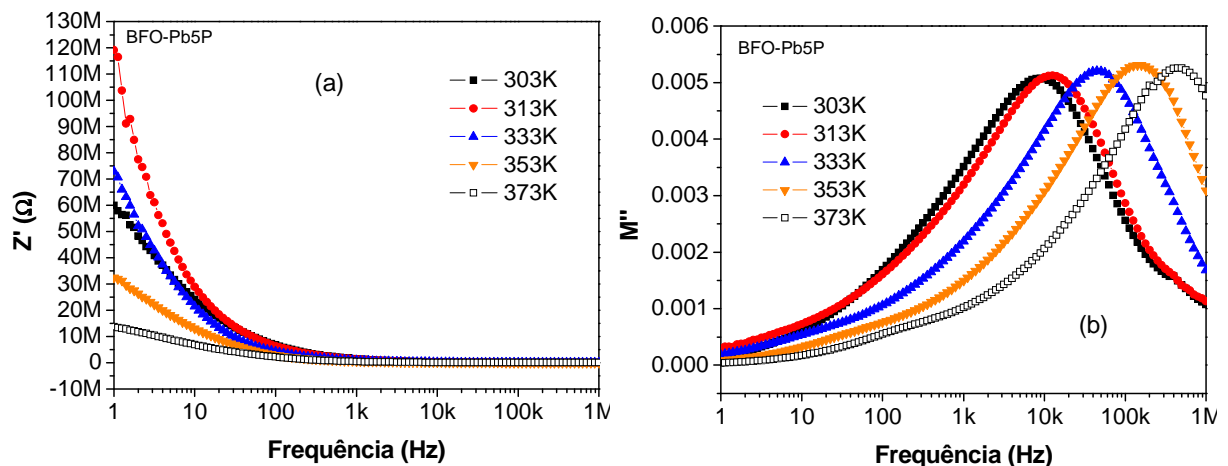


Fig. 5.57 Amostra BFO-Pb5P: (a) Variação de impedância  $Z'(f)$ ; (b) Variação do módulo imaginário  $M''(f)$ .

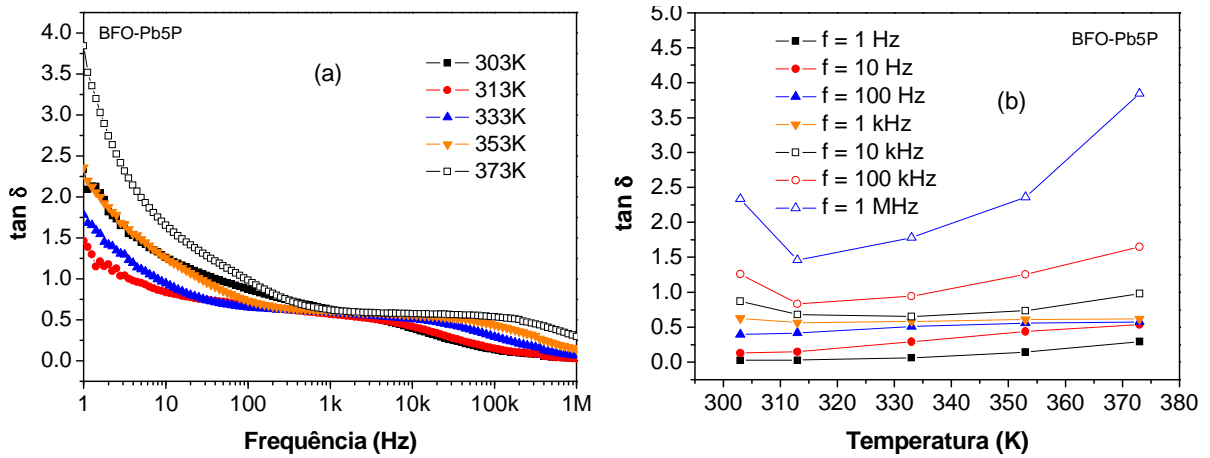


Fig. 5.58 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb5P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

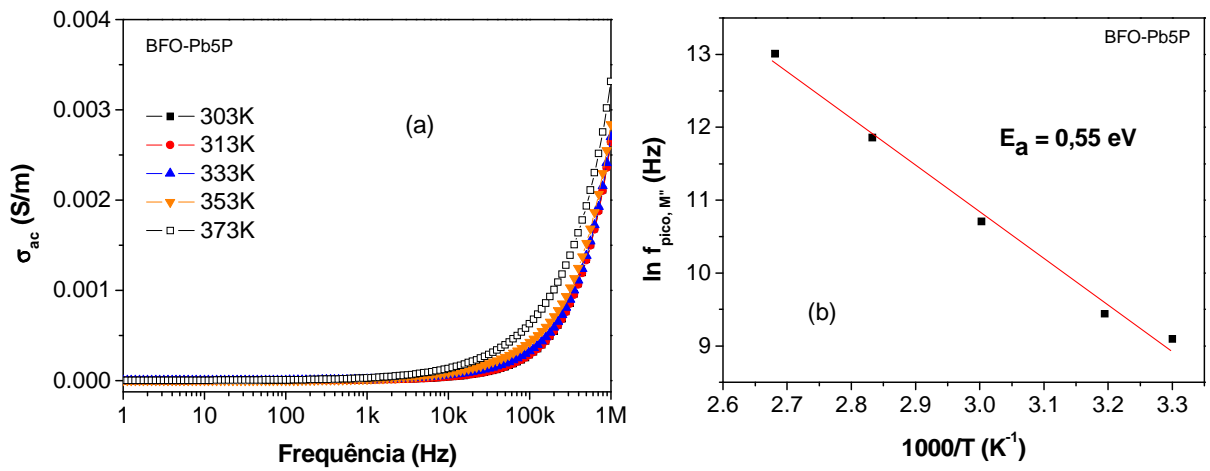


Fig. 5.59 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Pb5P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $M''(f)$  da amostra BFO-Pb5P.

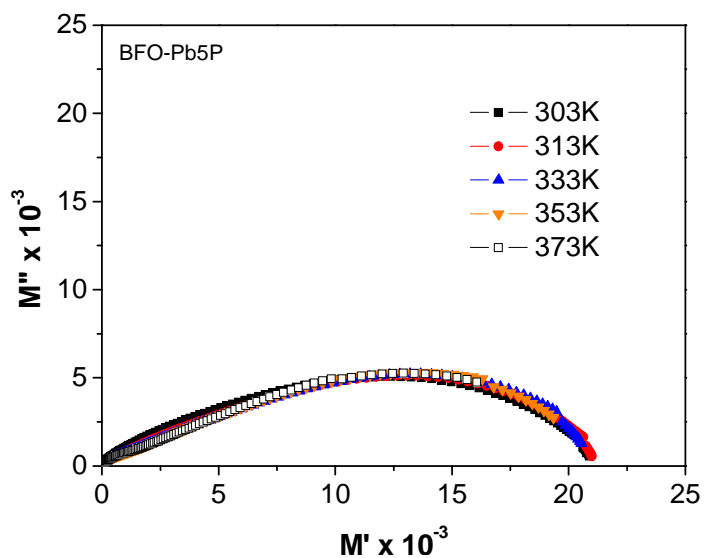


Fig. 5.60 Gráfico de  $M''$  em função de  $M'$  (amostra BFO-Pb5P).

### BFO-Pb10P

A figura 5.61 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb10P em função da frequência para diferentes temperaturas, bem como a sua variação com a temperatura para frequências distintas. A figura 5.62 revela a variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Pb10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. Na figura 5.63, observa-se a variação da impedância da amostra BFO-Pb10P, em função da frequência (a); e a variação do módulo imaginário, em função da frequência (b).

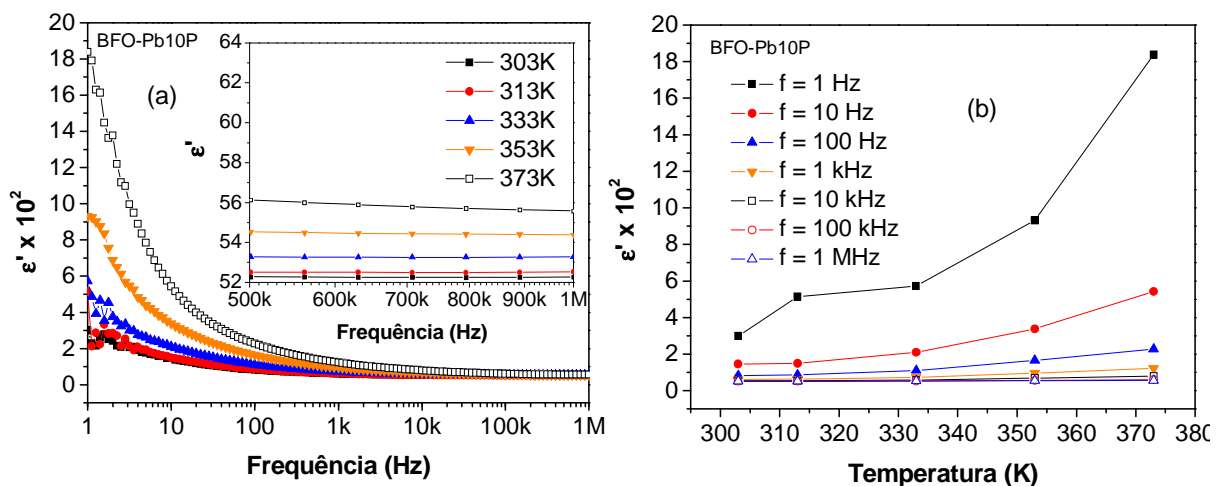


Fig. 5.61 Permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) da amostra BFO-Pb10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

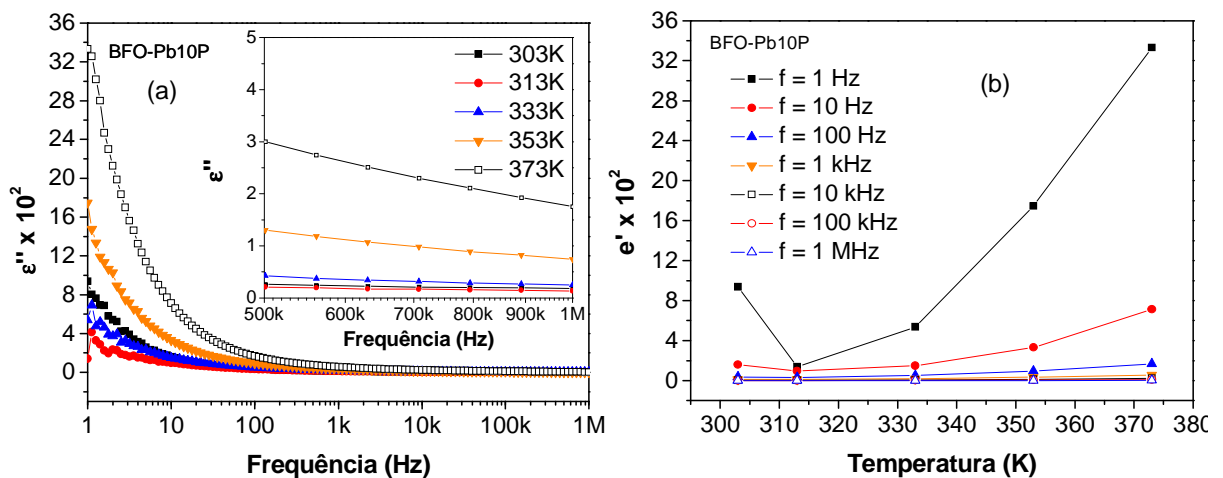


Fig. 5.62 Variação de  $\epsilon''$  da amostra BFO-Pb10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

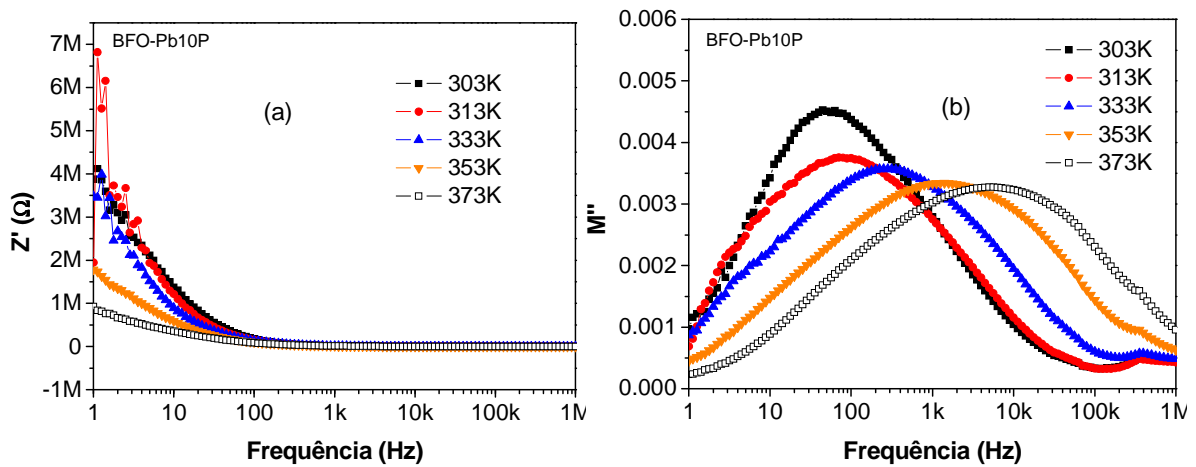


Fig. 5.63 Amostra BFO-Pb10P: (a) Variação de impedância  $Z'(f)$ ; (b) Variação do módulo imaginário  $M''(f)$ .

Na fig. 5.64 observamos o comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura. A figura 5.65(a) apresenta o comportamento da condutividade a.c. em função da frequência para a amostra BFO-Pb10P. Na figura 5.65(b), temos o gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $M''(f)$  desta amostra. E finalmente, na fig. 5.66, apresentamos o gráfico de  $M''$  em função de  $M'$ .

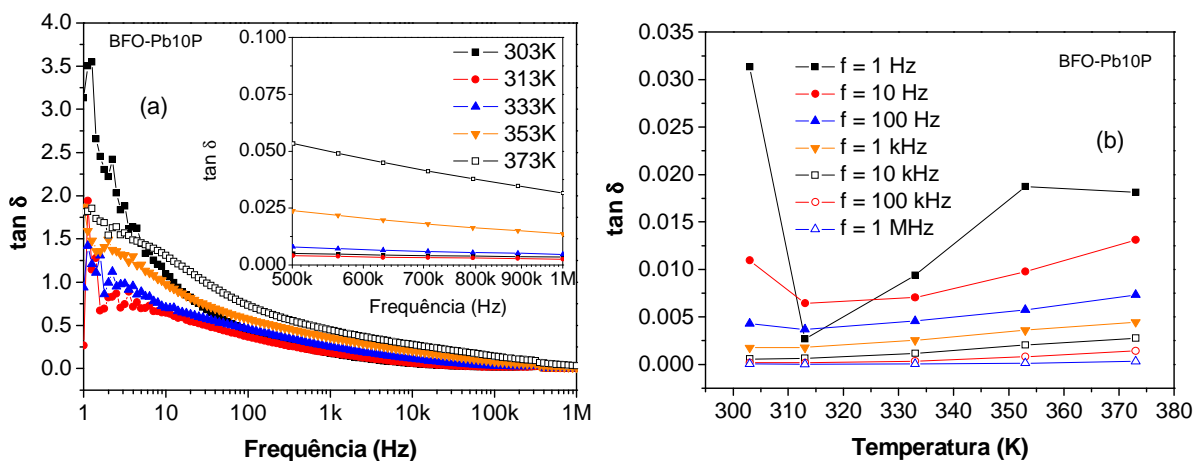


Fig. 5.64 Comportamento da perda dielétrica da amostra BFO-Pb10P: (a) em função da frequência; (b) em função da temperatura.

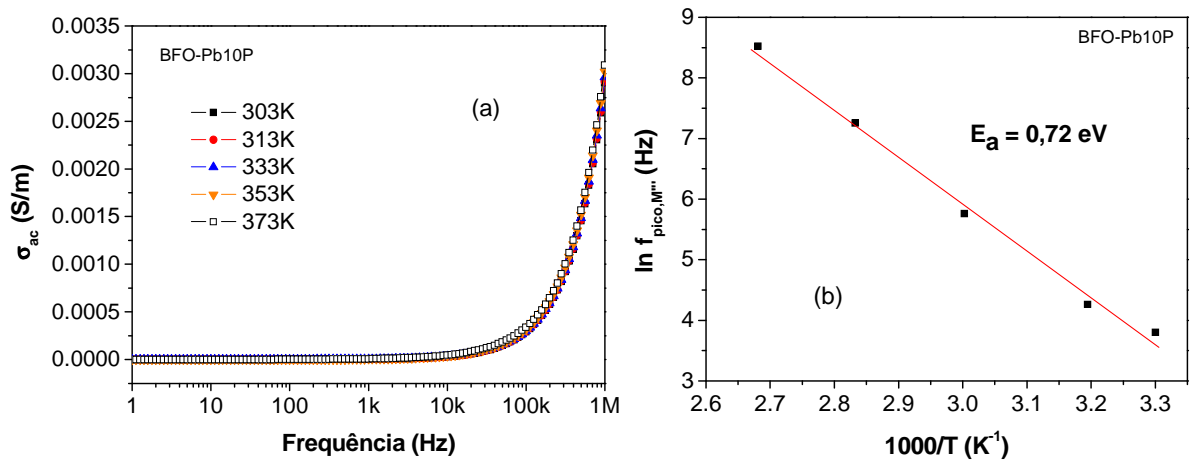


Fig. 5.65 (a) Gráfico da condutividade em função da frequência para a amostra BFO-Pb10P; (b) Gráfico de Arrhenius para as frequências de pico de  $M''(f)$  da amostra BFO-Pb10P.

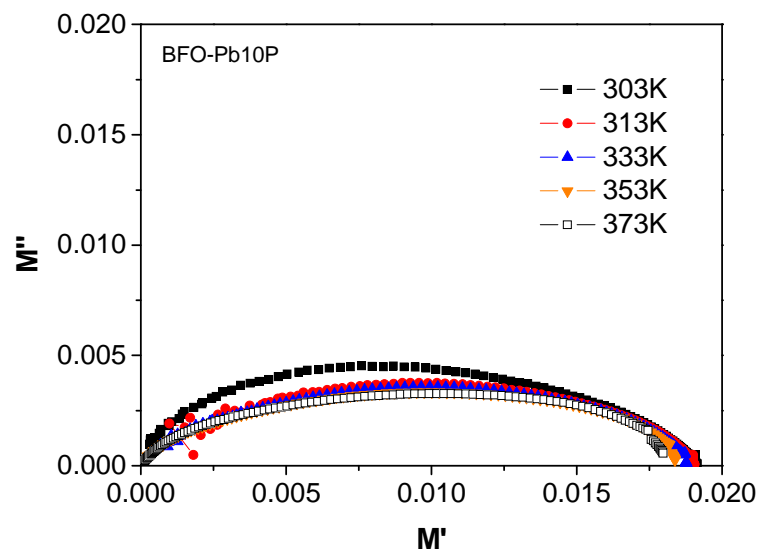


Fig. 5.66 Gráfico de  $M''$  em função de  $M'$  (amostra BFO-Pb10P).

A tabela 9 apresenta os valores calculados do coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), em um intervalo de  $30^\circ \text{C}$  até  $100^\circ \text{C}$  (de acordo com 4.1), para algumas frequências e sumariza os valores de energia de ativação encontrados (de acordo com 2.8).

Em geral, foram encontrados valores de TCC positivos e relativamente altos. Quanto menor a frequência, mais susceptível às mudanças de temperatura ficam as capacitâncias das amostras avaliadas. Com o aumento da frequência, observa-se uma flutuação de TCC para

algumas amostras. O menor valor encontrado foi de 913 ppm/°C para a amostra BFO-Pb10P, na frequência de 1 MHz, o que reflete uma boa estabilidade da capacitância diante de uma variação de temperatura de 30°C a 100°C. O ideal é que o valor de TCC estivesse o mais próximo possível do valor nulo, minimizando os efeitos das variações de temperatura ambiental (FECHINE, 2008). A redução da porosidade e a adição de outro material com TCC < 0, de modo a formar um compósito, são saídas possíveis para se obter TCC ≈ 0. Por outro lado, grandes variações na capacitância podem ser interessantes para o projeto de sensores sensíveis a variações de temperatura.

**Tabela 9 – Valores de TCC e energia de ativação da amostra BFO-0 e da série do PVA.**

Amostra	BFO-0	BFO-Bi3P	BFO-Bi5P	BFO-Bi10P	BFO-Pb3P	BFO-Pb5P	BFO-Pb10P
TCC (ppm/°C), $f = 1Hz$	120919	37908	129976	147294	108803	51426	41014
TCC (ppm/°C), $f = 10Hz$	130546	17331	85642	103743	70619	40694	45046
TCC (ppm/°C), $f = 100Hz$	116287	25947	55926	49401	65007	32757	30314
TCC (ppm/°C), $f = 1kHz$	42375	100847	28764	43987	48671	34547	16533
TCC (ppm/°C), $f = 10kHz$	19659	99302	53375	104092	27053	33308	7417
TCC (ppm/°C), $f = 100kHz$	72033	52116	112224	88811	11627	17275	2326
TCC (ppm/°C), $f = 1MHz$	94528	14882	64649	31162	2339	3540	913
$E_a$ (eV)	0,61	0,77	0,74	0,85	0,58	0,55	0,72

#### 5.4.2 Caracterização em Microondas

As amostras estudadas em microondas utilizando a técnica de Hakki e Coleman (1960) tiveram que obedecer a proporção 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura, para ser possível a identificação do modo TE<sub>011</sub> para caracterização das amostras cerâmicas da série BFO. A Tabela 10 sumariza os valores obtidos para  $\epsilon'_r$ , e  $\tan \delta_e$  em suas respectivas frequências de ressonância. Não foi possível obter os valores para as amostras BFO-0, BFO-Pb3P, BFO-Pb5P e BFO-Pb10P devido a dificuldades experimentais na identificação do 2º pico de ressonância (modo TE<sub>011</sub>). O alargamento exagerado destes



picos, característica de um material com grandes perdas e baixo fator de qualidade (COSTA, 2007), impediu a sua correta identificação. Na própria amostra BFO-0, amostra sem aditivos, não foi possível obtermos medidas experimentais relevantes. Os valores apresentados na Tabela 10 foram obtidos considerando-se a aproximação  $\mu_r'$  igual a 1, pois o método Hakki-Coleman é empregado para amostras puramente dielétricas.

As figuras 5.67(a) e 5.67(b) ilustram graficamente o comportamento da permissividade e tangente de perdas dielétricas, respectivamente, em função da adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e com uso de PVA.

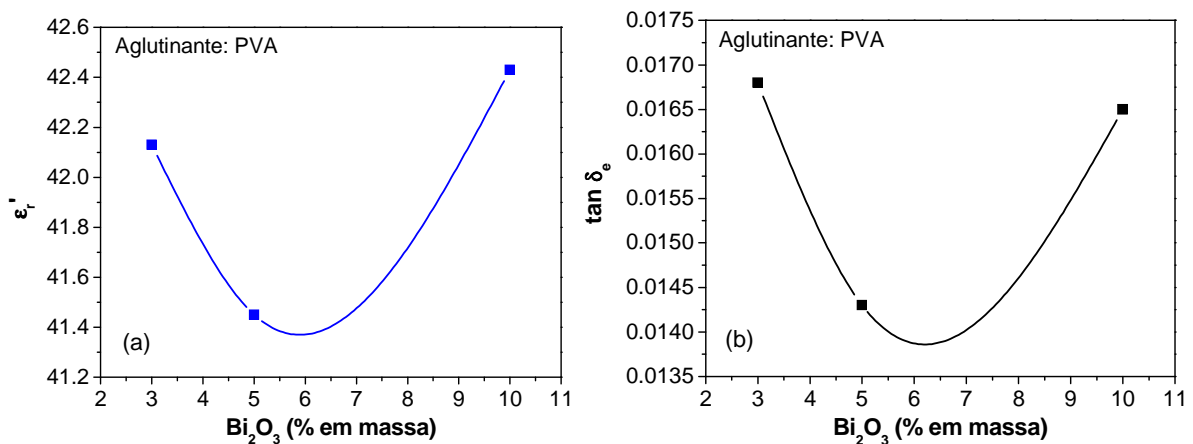


Fig. 5.67 Variação de: (a) constante dielétrica ( $\epsilon_r'$ ); (b) tangente de perdas dielétricas ( $\tan \delta_e$ ), em função da concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  com o aglutinante PVA.

Tabela 10 – Medidas em microondas. Relação  $d/h$  (diâmetro/altura),  $f_r$  (frequência de ressonância),  $\epsilon_r'$  (permissividade dielétrica),  $\tan \delta_e$  (tangente de perdas), largura de banda (BW) a -3dB, Fator de qualidade  $Q_u$  e produto  $Q_u \times f_r$ .

Amostra	$d/h$	$f_r$ (GHz)	$\epsilon_r'$	$\tan \delta_e$	$BW_{3\text{dB}}$ (GHz)	$Q_u$	$Q_u \times f_r$ (GHz)
BFO-0	1,9842	-	-	-	-	-	-
BFO-Bi3P	1,9912	3,987	42,1	$1,68 \times 10^{-2}$	$6,78 \times 10^{-2}$	59,26	236,27
BFO-Bi5P	1,9776	3,998	41,5	$1,43 \times 10^{-2}$	$5,79 \times 10^{-2}$	69,65	278,46
BFO-Bi10P	1,9887	3,971	42,4	$1,65 \times 10^{-2}$	$6,63 \times 10^{-2}$	60,36	239,69
BFO-Pb3P	1,9800	-	-	-	-	-	-
BFO-Pb5P	2,0019	-	-	-	-	-	-
BFO-Pb10P	1,9636	-	-	-	-	-	-

A frequência de ressonância está em torno de 3,98 GHz. O menor valor de permissividade dielétrica foi de 41,5 para a amostra BFO-Bi5P, com o menor valor observado respectivamente para a tangente de perdas dielétricas,  $1,43 \times 10^{-2}$  em 3,998 GHz. Esses resultados mostram que as amostras com adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apresentam realmente baixas perdas dielétricas por volta de 3,98 GHz podendo apresentar valores de permissividade dielétrica acima de 40, o que permite a miniaturização e possível aplicação como antenas ressoadoras dielétricas (DRA). Como já comentado, problemas experimentais impediram a avaliação das amostras aditivadas de PbO.

Preliminarmente, uma aplicação possível para tais antenas seria na transmissão de sinais dentro da banda alta de frequência (ROBERTS, 2006) reservada a sistemas RFID (2,4 – 5,8 GHz) ou para sistemas WiMAX (no esquema de Duplexação por Divisão de Frequência, Classe 3b: 3,3 – 3,8 GHz) com alguns ajustes nas dimensões da DRA.

## 6. Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste capítulo iremos descrever as conclusões e as perspectivas futuras do trabalho e listaremos as produções científicas decorrentes da pesquisa.

### 6.1 Conclusões

A difração de raios-X confirmou a formação da fase BFO, com uma estrutura do tipo romboédrica (grupo espacial  $R3c$ ). Na amostra sem aditivos e aglutinantes, ocorreu o melhor rendimento percentual em massa, porém com formação de duas fases espúrias. A adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e do aglutinante PVA eliminou uma das fases espúrias ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ). As demais amostras apresentaram baixo rendimento percentual em massa da fase BFO.

As amostras com adição de 10% em massa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou PbO, independentemente do aglutinante empregado, apresentaram boa densificação, superior a 90%.

O espectro Raman obtido está em boa concordância com trabalhos anteriores, o que corrobora a caracterização da estrutura BFO realizada pela técnica de Difração de Raios-X.

Uma distribuição uniforme de grãos aparece nas amostras com 3% e 10 % em massa de PbO (seja com PVA ou com TEOS). A amostra BFO-0 (bem como as amostras aditivadas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a 3% e 10% em massa, seja com PVA ou TEOS) apresentou crescimento irregular de grão com presença de estruturas duplex, o que repercute nas propriedades elétricas do material.

A amostra BFO-Bi3P mostrou uma curva bem definida de histerese característica de um ordenamento ferromagnético. As demais amostras sofreram pouca influência dos aditivos. O material, em geral, é antiferromagnético e magneticamente mole.

Na faixa de rádio-frequência, em todas as concentrações estudadas, a adição de óxido de bismuto e PVA incrementa a perda dielétrica, enquanto óxido de chumbo e PVA a reduz.

A adição de PbO diminui a constante dielétrica, enquanto a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a aumenta.

O aumento da temperatura diminui a constante dielétrica em baixas frequências nas amostras com PVA e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

O aumento da temperatura aumenta a constante dielétrica em baixas frequências nas amostras com PVA e PbO.

As amostras com PVA apresentaram altos valores de TCC, o que torna proibitivo sua aplicação como capacitores cerâmicos. Não foram medidos valores de TCC para as amostras com TEOS.

A adição de PbO ao  $\text{BiFeO}_3$  não é interessante para a produção de antenas ressoadoras dielétricas (DRA). A amostra sem aditivos também não se mostrou adequada à produção de DRA, pois apresentou qualitativamente grandes perdas e baixo fator de qualidade, em microondas. Portanto, a adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi decisiva para a melhoria da qualidade destes parâmetros.

A frequência de ressonância das amostras com adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  encontra-se em torno de 3,99 GHz, com constante dielétrica em torno de 40 e perdas na ordem de  $10^{-2}$ .

## 6.2 Perspectivas Futuras

- Realizar medidas de  $\tau_f$  das amostras com adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e PVA;
- Realizar a medição da permeabilidade magnética das amostras;
- Realizar simulação computacional das antenas;
- Testar outras geometrias de DRA, como retangular, ou meio-cilindro.
- Avaliar as características de radiação.
- Comparar o desempenho das antenas produzidas com este material e com outros materiais;
- Comparar o desempenho das DRA com antenas de microlinha, utilizando a mesma matriz cerâmica como substrato.
- Produzir compósitos para aproveitar as boas características dielétricas de outros materiais.

## 6.3 Publicações Gerais e Decorrentes do Trabalho

Como resultado do trabalho desenvolvido até o presente momento, foram produzidos artigos científicos, aceitos e submetidos em revistas internacionais, e realizadas apresentações em eventos nacionais.

### Artigos aceitos em revistas internacionais

- ✓ G. F. M. Pires Junior, **H. O. Rodrigues**, J. S. Almeida, E. O. Sancho, J. C. Góes, M. M. Costa, J. C. Denardin, A. S. B. Sombra. Study of the dielectric and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{Y}$ , Y-type hexaferrite ( $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ) added with  $\text{PbO}$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in the RF frequency range. *Journal of Alloys and Compounds* (2009).
- ✓ F. M. M. Pereira, R. S. T. M., Sohn, **H. O. Rodrigues**, G. F. M. Pires Junior, K. R. B. Theophilo, M. J. S. Rocha, M. A. S. Silva, A. S. B. Sombra. Experimental and numerical investigation of a magnetic resonator antenna (MRA) based on the m-type hexaferrite ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ). *Microwave and Optical Technology Letters*, 2009.

### Trabalhos apresentados em eventos nacionais

- ✓ **H. O. Rodrigues**, G. F. M. Pires Junior, J. C. Sales, E. O. Sancho, A. S. B. Sombra. Caracterização microestrutural de cerâmicas de  $\text{BiFeO}_3$  dopada com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . In: 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá-SP. Anais do 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009.
- ✓ G. F. M. Pires Junior, **H. O. Rodrigues**, J. C. Sales, E. O. Sancho, A. S. B. Sombra. Síntese e caracterização da hexaferrita  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  ( $\text{Co}_2\text{Y}$ ). In: 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá-SP. Anais do 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009.

- ✓ E. O. Sancho, **H. O. Rodrigues**, G. F. M. Pires Junior, F. M. M. Pereira, A. S. B. Sombra. Síntese e caracterização de cerâmicas  $\text{Ba}_3\text{Zn}_7\text{Ti}_{12}\text{O}_{34}$  para aplicações em dispositivos eletrônicos. In: 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá-SP. Anais do 53° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009.
  
- ✓ J. S. Almeida, A. J. M. Sales, G. F. M. Pires Junior, M. A. S. Silva, M. R. P. Santos, **H. O. Rodrigues**, A. S. B. Sombra. Preparação e Caracterização de Hexaferritas Tipo-Y Contendo Cobalto e Cobre. In: XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008, Recife-PE. Proc. do XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2008.

#### **Artigos submetidos em revistas internacionais**

- ✓ **H. O. Rodrigues**, G. F. M. Pires Junior, J. S. Almeida, E. O. Sancho, A. C. Ferreira, M. A. S. Silva, A. S. B. Sombra. Study of the structural, dielectric and magnetic effects of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{PbO}$  addition on  $\text{BiFeO}_3$  ceramic matrix. Submetido ao Journal of Physics and Chemistry of Solids (maio/2009).

## REFERÊNCIAS

ABO EL ATA, A. M., ATTIA, S. M. **J. Magn. Magn. Mater.** 257, 2003, pp. 165–174.

ACHENBACH, G. D., JAMES, W. J., GERSON, R. **J. Am. Ceram. Soc.** 50, 1967, p. 437.

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

BARROS, E. B. **Propriedades das Espumas Grafíticas e dos Nanotubos de Carbono**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Ceará, 2006.

BARSOUKOV, E., ROSS MacDONALD, J. (Eds.). **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications**. 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, 2005.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. IOP Publishing Ltd., 2003.

BEA, H., BIBES, M., SIRENA, M., HERRANZ, G., BOUZEHOUE, K., JACQUET, E., FUSIL, S., PARUCH, P., DAWBER, M., CONTOUR, J.-P., BARTHELEMY, A. **Applied Physics Letters**, Vol. 88, Issue 6, 2006.

BLAAUW, C., VAN DER WOUDE, F. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, Vol. 6, 1973.

BLEICHER, L., SASAKI, J. M., PAIVA-SANTOS, C. O. **J. Appl. Cryst.** 33, 2000, p. 1189.

CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. P. **Nucl. Instrum. Methods** 35, 1958, p. 223.

CHAIR, R., KISHK, A., LEE, K. F. **IEEE Microw. Wireless Compon. Lett.**, vol. 15, no. 4, 2005, pp. 241–243.

CHANG, F., ZHANG, N., YANG, F., WANG, S., SONG, G. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 40, 2007, pp. 7799–7803.

CHEONG, S.-W., MOSTOVOY, M. **Nature Mater.** 6, 2007, pp.13-20.

CHIANG, Y.-W., WU, J.-M. **Applied Physics Letters**, Vol. 91, Issue 14, 2007, pp. 142103–142103-3.

CHU, Y.-H., MARTIN, L. W., HOLCOMB, M. B., GAJEK, M., HAN, S.-J., HE, Q., BALKE, N., YANG, C.-H., LEE, D., HU, W., ZHAN, Q., YANG, P.-L., FRAILE-RODRÍGUEZ, A., SCHOLL, A., WANG, S. X., RAMESH, R. **Nature Materials**, v.7, 2008, pp. 478-482.

COLE, R. H., COLE, K. S. **J. Chem. Phys.**, 9, 1941, p. 341.

\_\_\_\_\_. **J. Chem. Phys.**, 10, 1942, p. 98.

COSTA, R. C. S. **Estudo experimental e numérico de uma antena ressoadora dielétrica baseada em  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})_x\text{O}_{3-\delta}$  (CNLTO) e  $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})_x\text{O}_3$  (Ln = Bi (CNBTO) e Fe (CNFTO)) para aplicações em Bluetooth**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática). Universidade Federal do Ceará, 2007.

DE SITTER, J., DAUWE, C., DE GRAVE, E., GOVAERT, A. **Solid State Commun.** 18, 1976, pp. 645-646.

DE YOUNG, C. S., LONG, S. A. **IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters**, V. 5, 2006, pp. 426-429.

DURBIN, J., WATSON, G. S. **Biometrika** 37, 1950, pp. 409–428.

\_\_\_\_\_. **Biometrika** 38, 1951, pp. 159–178.

\_\_\_\_\_. **Biometrika** 58, 1971, pp. 1–19.

EERENSTEIN, W., MATHUR, N. D., SCOTT, J.F. **Nature**, 442, 2006, pp. 759–765.

FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas  $\text{GdIG}_x\text{YIG}_{1-x}$  e suas aplicações em componentes de microondas**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, 2008.



FECHINE, P. B. A. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas dos filmes espessos dos compostos  $(\text{BaTiO}_3)_x\text{-(CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{1-x}$  e  $(\text{BaTiO}_3)_x\text{-(Ca}_{10}\text{(PO}_4\text{)}_6\text{(OH)}_2)_{1-x}$  obtidos pela técnica de “Screen Printing”**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Federal do Ceará, 2004.

FUKUMARA, H., MATSUI, S., HARIMA, H., TAKAHASHI, T., ITOH, T., KISODA, K., TAMADA, M., NOGUCHI, Y., MIYAYAMA, M. **J. Phys.:** Condens. Matter 19, 2007, p. 365224.

FUOSS, R. M., KIRKWOOD, J. G. **J. Amer. Chem. Soc.**, 63, 1941, p. 385.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2<sup>nd</sup> Ed., Springer, 2006.

HAKKI, B. W., COLEMAN, P. D. **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, MTT-8, 1960, p. 402.

HERMET, P., GOFFINET, M., KREISEL, J., GHOSEZ, P. **Phys. Rev. B** 75, 2007, p. 220102.

HIGUCHI, Y., TAMURA, H. **Journal of the European Ceramic Society**, 23, 2003, p. 2683–2688.

HILL, R. J., FLACK, H. D. **J. Appl. Crystallogr.** 20, 1987, pp. 356–361.

IVANOV, S. A., NORDBLAD, P., TELLGREN, R., ERICSSON, T., KORCHAGINA, S. K., RYBAKOVA, L. F., HEWAT, A. **Solid State Sciences**, 10, 2008, pp. 1875-1885.

JACOBSON, A. J., FENDER, B. E. **J. Phys. C: Solid State Phys.** 8, 1975, p. 844.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARD. International Center for Diffraction Data (JCPDS 46-0416).

\_\_\_\_\_. International Center for Diffraction Data (JCPDS 72-1832).

\_\_\_\_\_. International Center for Diffraction Data (JCPDS 86-1518).

JONSCHER, A. K. **Nature** 267, 1977, p. 673.

JONSCHER, A. K., MECA, F., MILLANY, H. M. **J. Phys. C: Solid State Phys.** 12, 1979, p. L293.

JONSCHER, A. K. **Dielectric Relaxation in Solids**. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.

JUN, Y.-K., HONG, S.-H. **Solid State Communications** 135, 2005, pp. 133–137.

KAJFEZ, D., GUILLON, P. (Eds.). **Dielectric Resonators**. 2<sup>nd</sup> Ed., Atlanta: Noble, 1998.

KALININ, S. V., SUCHOMEL, M. R., DAVIES, P. K. BONNELL, D. A. **J. Am. Ceram. Soc.** 85, 2002, pp. 3011–3017.

KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids**: with emphasis on physical concepts of electronic processes. Elsevier, 2004, pp. 41–114.

KHAREL, P. TALEBI, S., RAMACHANDRAN, B., DIXIT, A., NAIK, V. M., SAHANA, M. B., SUDAKAR, C., NAIK, R., RAO, M. S. R., LAWES, G. **J. Phys.: Condens. Matter** 21, 2009, p. 036001.

KIM, J. K., KIM, S. S., KIM, W.-J. **Materials Letters**, 59, 2005, pp. 4006-4009.

KISELEV, S. V. OZEROV, R. P., ZHDANOV, G. S. **Sov. Phys. Dokl.** 7, 1963, p. 742.

KOTHARI, D., REDDY, V. R., SATHE, V. G., GUPTA, A., BANERJEE, A., AWASTHI, A. M. **J. Magn. Magn. Mater.** 320, 2008, pp. 548-552.

KRAUS, J. D. **Antenas**. 1<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

KUMAR, M. M., YADAV, K. L. **J. Appl. Phys.** 100, 2006, p. 74111.

KUMAR, M. M., YADAV, K. L. **J. Phys.: Condens. Matter** 18, 2006, p. L503.

KUMAR, M., YADAV, K. L., VARMA, G. D. **Materials Letters** 62, 2008, pp. 1159-1161.

LI, B., LEUNG, K.-W. **IEEE Trans. Antennas Propagat.**, vol. 53, no. 7, 2005, pp. 2200–2207.

LONG, S. A., McALLISTER, M. W., SHEN, L. C. **IEEE Trans. Antennas Propagat.** AP-31, 1983, pp. 406-412.

LUCK, K.-M., LEUNG, K.-W. (Eds.). **Dielectric Resonator Antennas**. Hertfordshire: Research Studies Press Ltd., 2003.

MAHESH KUMAR, M., SRINATH, M. S., KUMAR, G. S., SURYANARAYANA, S. V. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 188, 1998, pp. 203–212.

MAHESH KUMAR, M., PALKAR, V. R., SRINIVAS, K. SURYANARAYANA, S. V. **Appl. Phys. Lett.** 76, 2000, pp. 2764-2766.

MAZUMDER, R., SEN, A. **Journal of Alloys and Compounds** 475, 2009, pp. 577–580.

McALLISTER, M. W., LONG, S. A. **Electron. Lett.**, vol. 20, 1984, pp. 657-659.

McALLISTER, M. W., LONG, S. A., CONWAY, G. L. **Electron. Lett.**, vol. 19, 1983, pp. 218-219.

MISHRA, R. K., PRADHAM, D. K., CHOUDHARY, R. N. P., BANERJEE, A. **J. Phys.:** Condens. Matter 20, 2008, p. 045218.

MOULSON, A. J., HERBERT, J. M. (Eds.). **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley, 2003.

MUNÉVAR CAGIGAS, J. A. **Síntese e caracterização do sistema BiFeO<sub>3</sub> dopado com terras raras (La, Gd)**. Dissertação (Mestrado em Física). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2009.

NALWA, K. S., GARG, A., UPADHYAYA, A. **Materials Letters** 62, 2008, pp. 878–881.

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

RABINKIN, L. I., NOVIKOVA, Z. I. **Ferrites**. Minsk, 1960, p. 146.

RIETVELD, H. M.. **Acta Crystallogr.** 22, 1967, pp. 151.

\_\_\_\_\_. **J. Appl. Cryst.** 2, 1969, pp. 65–67.

ROBERTS, C. M. **Computers and Security** 25, 2006, pp. 18–26.

SANTOS, M. R. P. **Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos  $[(\text{Cr}_{3/8}\text{Fe}_{5/8})_2]_3\text{-CRFO}]_x\text{-}[\text{CaTiO}_3\text{-CTO}]_{1-x}$  e  $[\text{BiFeO}_3\text{-BFO}]_x\text{-}[\text{CaTiO}_3\text{-CTO}]_{1-x}$** . Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Ceará, 2009.

SANTOS, M. R. P., FREIRE, F. N. A., SOHN, R. S. T. M., ALMEIDA, J. S., SANCHO, E. O., COSTA, A. D. S. B., MEDEIROS, A. M. L., SOMBRA, A. S. B. **Phys. Scr.** 78, 2008, p. 65704.

SCHERRER, P. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 2**, 1918, p. 96–100.

SCHMID, H. **Ferroelectrics** 162, 1994, p. 317.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. Elsevier, 2008.

SILVA, C. C., VALENTE, M. A., GRAÇA, M. P. F., SOMBRA, A. S. B. **Journal of Non-Crystalline Solids** 351, 2005, pp. 2945–2950.

SOSNOWSKA, I., PETERLIN-NEUMAIER, T., STEICHELE, E. **J. Phys. C: Solid State Phys.** 15, 1982, p. 4835.

SPALDIN, N. A., FIEBIG, M. **Science**, Vol. 309, 205, pp. 391-392.

VALENZUELA, R. **Magnetic ceramics**. New York: Cambridge University Press, 1994.

VARADAN, V. K., JOSE, K. A., VARADAN, V. V. **Smart Materials and Structures**, v.8, 1999, (2), p. 238–242.

VOLAKIS, J. L. **Antenna Engineering Handbook**. 4<sup>th</sup> Ed. McGraw-Hill, 2007.

WANG, D. H., GOH, W. C., NING, M., ONG, C. K. **Appl. Phys. Lett.** 88, 2006, p. 212907.

WANG, J., NEATON, J. B., ZHENG, H., NAGARAJAN, V., OGALE, S. B., LIU, B., VIEHLAND, D., VAITHYANATHAN, V., SCHLOM, D. G., WAGHMARE, U. V., SPALDIN, N. A., RABE, K. M., WUTTIG, M., RAMESH, R. **Science** 299, 2003, p. 1719.

WANG, Y. P., ZHOU, L., ZHANG, M. F., CHEN, X. Y., LIU, J.-M., LIU, Z. G. **Applied Physics Letters** 84, n.10, 2004, p. 1731-1733.

WANG, Z.-H., DING, Y., TU, C.-S., LIN, T.-C., YAO, Y. D., WU, K. T. **IEEE Transactions on Magnetics**, Vol. 45, N. 10, 2009.

YONEDA, S., ITO, S., KATOH, I. **Ceramic Bull.** 59, 1980, p. 549.

YOUNG, R. (Ed.). **The Rietveld Method**. Oxford University Press/IUCr, 1995.

YOUNG, R. A, SAKTHIVEL, A., MOSS, T. S., PAIVA-SANTOS, C. O. **J. Appl. Cryst.** 28, 1995, pp. 366-367.

YUAN, G. L., OR, S.W., WANG, Y.P., LIU, Z. G., LIU, J. M. **Solid State Communications** 138, 2006, pp. 76–81.

# 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](#)