



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ

IFCE CAMPUS FORTALEZA

DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

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

VALÉRIA LIMA BESSA

**RESSOADORES MAGNETO-DIELÉTRICOS DO COMPÓSITO
[SrFe₁₂O₁₉(SFO)_{1-x} – BiFeO₃(BFO)_x] PARA USO NA BANDA C DE
COMUNICAÇÕES**

FORTALEZA

2018

VALÉRIA LIMA BESSA

RESSOADORES MAGNETO-DIELÉTRICOS DO COMPÓSITO $[\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{SFO})_{1-x} - \text{BiFeO}_3(\text{BFO})_x]$ PARA USO NA BANDA C DE COMUNICAÇÕES

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações.

Área de concentração:

Sistemas de Comunicações

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

Co-orientador:

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia.

FORTALEZA

2018

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

B557r Bessa, Valéria Lima.
RESSOADORES MAGNETO-DIELÉTRICOS DO COMPÓSITO $[\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{SFO})_{1-x} - \text{BiFeO}_3(\text{BFO})_x]$ PARA USO NA BANDA C DE COMUNICAÇÕES / Valéria Lima Bessa. - 2018.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Engenharia de Telecomunicações, Campus Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

Coorientação: Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia.

1. Compósitos Cerâmicos. 2. Hexaferritas. 3. DRA. 4. Micro-ondas. I. Título.

CDD 621.382

VALÉRIA LIMA BESSA

RESSOADORES MAGNETO-DIELÉTRICOS DO COMPÓSITO $[\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{SFO})_{1-x} - \text{BiFeO}_3(\text{BFO})_x]$ PARA USO NA BANDA C DE COMUNICAÇÕES

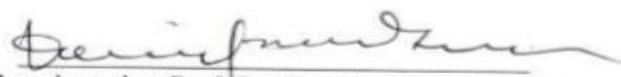
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Telecomunicações, sendo aprovada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará e pela banca examinadora:

Aprovada em: 20 / 03 / 2018.

BANCA EXAMINADORA



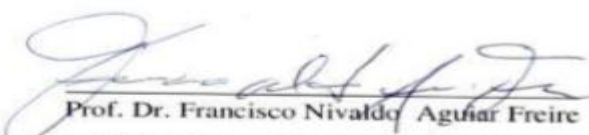
Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra
UFC – Universidade Federal do Ceará



Co-orientador: Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
Instituto Federal do Ceará – IFCE



Prof. Dr. Francisco de Assis Tavares Ferreira da Silva
INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais



Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
UFC – Universidade Federal do Ceará

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus que é meu suporte e meu apoio em todos os passos em minha vida.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Edgardo e Aparecida, e aos meus irmãos (Valquíria, Bárbara e Eduardo), que me auxiliam em todas as decisões tomadas.

Agradeço ao meu noivo, Carlos, por me incentiva dia e noite a ser uma pessoa cada vez melhor.

Agradeço aos meus orientadores e professores, Prof. Sérgio Sombra, Prof. Daniel Xavier, que me proporcionaram um conhecimento tão específico.

Agradeço aos meus colegas de mestrado e aos de laboratório, em especial ao Eduardo Vasconcelos, Ronaldo Maia, Marcelo Silva, Felipe Araripe, que me ajudaram a estar aqui, seja com uma palavra de apoio seja com horas gastas ensinando-me.

Obrigada a todos que fizeram parte desta jornada.

RESUMO

Compósitos cerâmicos têm ganhado cada vez mais espaço na área de tecnologia pois possuem uma vasta gama de aplicações. São materiais que apresentam características mecânicas, magnéticas, ópticas ou dielétricas que podem ser controladas através de projetos que atendam as especificações de um sistema de transmissão sem fio. Os materiais cerâmicos possuem alto ponto de fusão e são, geralmente, isolantes térmicos, embora possam existir materiais cerâmicos semicondutores, condutores e supercondutores, dependendo da faixa de temperatura. Dependendo da estrutura do material, as cerâmicas podem ser classificadas como compósitos. Neste trabalho, é analisada a mistura da hexaferrita de estrôncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ com o multiferróico BiFeO_3 em diversas concentrações. À hexaferrita de estrôncio (SFO) foram adicionadas concentrações diferentes do multiferróico (BFO) que deu origem aos compósitos denominados SB20, SB40, SB60 e SB80. A hexaferrita de estrôncio (SFO) atua, basicamente, como fonte de campo magnético, influenciando uma região própria à sua posição num sistema magnético. Ela entra na composição de autofalantes, pequenos motores elétricos, componentes de microfones, telefones, circuitos de TV e rádio. Pode atuar, também, como magneto purificador de água, eliminando certas impurezas metálicas; separador de minerais paramagnéticos em minérios, alinhamento de objetos (bússolas) e direcionamento de feixes de partículas eletricamente carregadas (aceleradores de partículas). Nos últimos anos tem havido um grande interesse no estudo do BFO, devido ao seu alto potencial tecnológico. Espera-se o uso deste material em spintrônica, no desenvolvimento de memórias ferroelétricas e de capacitores multicamadas. É estudada a aplicação deste composto como uma antena ressoadora dielétrica (DRA) e sua estabilidade térmica para aplicações em circuitos de micro-ondas. Foram realizadas a análise de sua estabilidade térmica para aplicações em circuitos de micro-ondas, bem como sua espectroscopia de impedância a temperatura ambiente. As propriedades elétricas e dielétricas foram realizadas através da espectroscopia de impedância. Esses compósitos foram testados como DRA e o desempenho deste material mostrou um coeficiente de reflexão abaixo de -10dB, ganhos acima de 4.9dBi e eficiência acima de 67%.

Palavras-chaves: Compósitos Cerâmicos. Hexaferritas. DRA. Micro-ondas.

ABSTRACT

Ceramic composites have gained more and more space in the technology area because they have a wide range of applications. They are materials that have mechanical, magnetic, optical or dielectric characteristics that can be controlled through projects that meet the specifications of a wireless transmission system. Ceramic materials have a high melting point and are generally thermal insulators, though semiconductor, conducting and superconducting ceramic materials may exist depending on the temperature range. Depending on the structure of the material, the ceramics can be classified as composites. In this work, is analyzed the mixture of strontium hexaferrite $\text{SrF}_{12}\text{O}_{19}$ with the multiferroic agent BiFeO_3 in various concentrations. Different concentrations of the multiferroic agent (BFO) were added to the strontium hexaferrite (SFO), which gave rise to the composites named SB20, SB40, SB60 and SB80. Strontium hexaferrite (SFO) basically acts as a source of magnetic field, influencing a region proper to your position in a magnetic system. It comes in the composition of speakers, small electric motors, components of microphones, telephones, TV and radio circuits. It can also act as a water purifying magnet, eliminating certain metallic impurities; separating paramagnetic minerals into ores, aligning objects (compasses) and directing beams of electrically charged particles (particle accelerators). In recent years there has been a great deal of interest in the study of BFO due to your high technological potential. It is expected the use of this material in spintronics, the development of ferroelectric memories and multilayer capacitors. The application of this compound as a dielectric resonance antenna (DRA) and your thermal stability for applications in microwave circuits is studied. It was analyzed your impedance spectroscopy at room temperature, as well as your thermal stability for applications in microwave circuits. The electrical and dielectric properties were performed through impedance spectroscopy. These composites were tested as DRA and the performance of this material showed a reflection coefficient below -10dB, gains above 4.9dBi and efficiency above 67%.

Keywords: Ceramic Composites. Hexaferrites. DRA. Microwaves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina das hexaferritas (a) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [4] e (b) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.	17
Figura 2: Incidência de um feixe de raios-X sobre um cristal.	22
Figura 3: Aparelho de Difração de raios-X pelo método de Debye-Scherrer.	23
Figura 4: Aparelho de Difração de raios-X da SHIMADZU-XRD 6000.	23
Figura 5: Representação esquemática dos componentes do MEV.	27
Figura 6: Esquema do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki-Coleman.	29
Figura 7: Diferentes geometrias para os RDs, com as formas cilíndrica, retangular, hemisférica, esférica e as de baixo perfil: discos circulares e triangulares.	31
Figura 8: Difratoograma de Raios-X das amostras estudadas.	35
Figura 9: MEV dos compostos: a) SFO, b) SB20, c) SB40, d) SB60, e) SB80 e f) BFO.	37
Figura 10: Histerese Magnética das amostras SFO, SB20, SB40, SB60, SB80 e BFO.	38
Figura 11: Permissividade Dielétrica medida a 1Hz, 100Hz, 10KHz e 1MHz a temperatura constante.	40
Figura 12: Perda Dielétrica medida a 1Hz, 100Hz, 10KHz e 1MHz a temperatura constante.	41
Figura 13: Condutividade elétrica medida a 1Hz, 100Hz, 10KHz e 1MHz a temperatura constante.	42
Figura 14: Medidas da condutividade para as amostras SFO, SB20, SB40 e SB60.	43
Figura 15: Parte imaginária normalizada do módulo (M'') em função da frequência a diferentes temperaturas para SFO, SB20, SB40 e SB60.	45
Figura 16: Impedância real (Z') em função da frequência a diferentes temperaturas.	46
Figura 17: Impedância imaginária (Z'') em função da frequência em diferentes temperaturas.	47
Figura 18: Diagrama de Nyquist para a amostra SB40 a diferentes temperaturas.	48
Figura 19: Medida de τ_f em relação à concentração de BFO.	50
Figura 20: Permissividade dielétrica obtida pelo método Hakki-Coleman para SFO, SB20, SB40, SB6 e BFO.	51
Figura 21: Configuração para medição de DRA.	52
Figura 22: Coeficiente de reflexão experimental medido para SFO, SB20, SB40 e BFO.	53

Figura 23:	a) Medição de impedância real experimental e simulada. b) Medição de impedância imaginária experimental e simulada.....	54
Figura 24:	Dados da Carta de Smith para o SFO.	55
Figura 25:	Dados da Carta de Smith para o compósito SB20.	55
Figura 26:	Dados da Carta de Smith para o compósito SB40.	56
Figura 27:	Dados da Carta de Smith para o compósito SB60.	56
Figura 28:	Dados da Carta de Smith para o BFO.....	57
Figura 29:	Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de SFO.....	57
Figura 30:	Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de SB20	58
Figura 31:	Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de SB40.	58
Figura 32:	Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de SB60.	59
Figura 33:	Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de BFO	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Propriedades magnéticas primárias e secundárias da ferrita de estrôncio.....	18
Tabela 2:	Nomenclatura das amostras produzidas para análise	34
Tabela 3:	Especificações geométricas das amostras para caracterização dielétrica.	34
Tabela 4:	Densidades das amostras estudadas.....	36
Tabela 5:	Parâmetros da Histerese SFO_BFO	39
Tabela 6:	Propriedades Dielétricas para as cerâmicas SFO, SB20, SB40 e SB60.	41
Tabela 7:	Energia de ativação para as amostras SFO-BFO obtidas pela condutividade e pela impedância imaginária.....	44
Tabela 8:	Coeficiente de temperatura da Capacitância, TCC (ppm. °C-1).....	46
Tabela 9:	Encaixe de parâmetros do circuito equivalente para a amostra SB40.	48
Tabela 10:	Propriedades dielétricas das cerâmicas de SFO – Permissividade Dielétrica, Perda Dielétrica, τ_f , densidade e medidas geométricas.	50
Tabela 11:	Parâmetros dados para as simulações usando o HFSS	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Propriedades das Ferritas	16
2.2	Multiferróico (BFO).....	18
2.3	Banda C de Comunicação.....	20
2.4	Difratometria de Raio-X	20
2.4.1	A incidência de radiação sobre a amostra	21
2.4.2	Lei de Bragg	21
2.5	Refinamento pelo Método de Rietveld	23
2.5.1	GSAS	24
2.5.2	DBWS-TOLLS	24
2.6	Princípio de Arquimedes e Picnometria	25
2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
2.8	Medidas em Radiofrequência	28
2.9	Medidas em Micro-ondas	29
2.9.1	Coeficiente de Temperatura da Frequência Ressonante (τ_F).....	30
2.10	Antenas	30
3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	33
3.2	Preparação das Amostras	33
3.3	Difratometria de Raios-X.....	35
3.4	Picnometria ou Método de Arquimedes	36
3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
3.6	Histerese Magnética.....	38
4	CARACTERIZAÇÃO EM RADIOFREQUÊNCIA	40
4.2	Caracterização à temperatura ambiente	40
4.3	Caracterização com variação de temperatura	42
5	CARACTERIZAÇÃO EM MICRO-ONDAS	49
5.2	Medida de τ_F	49
5.3	Método de Hakki-Coleman.....	50
5.4	Antena Ressonadora Dielétrica.....	51

6	CONCLUSÕES.....	60
6.2	Perspectivas Futuras.....	61
6.3	Trabalhos Realizados	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais cerâmicos tem sido objeto de pesquisa em diversos institutos, universidades e empresas pois estes possibilitam uma vasta gama de aplicações em sistemas de transmissão sem fio [1]. Os compostos cerâmicos são materiais que apresentam características mecânicas, magnéticas, ópticas ou dielétricas que podem ser controladas através de projetos que atendam as especificações de um sistema de transmissão sem fio.

Cerâmicas são materiais sólidos inorgânicos não-metálicos fabricados pelo homem. Cerâmica vem do grego “*keramikos*”, que significa “feito de argila queimada”, pois são, geralmente, obtidas após tratamento em altas temperaturas.

Estes materiais são constituídos de elementos metálicos e elementos não-metálicos e possuem ligações de caráter misto, iônico-covalente [4]. Os materiais cerâmicos possuem alto ponto de fusão e são, geralmente, isolantes térmicos, embora, dependendo da faixa de temperatura, possam existir materiais cerâmicos semicondutores, condutores e supercondutores. Dependendo da estrutura do material, as cerâmicas podem ser classificadas como compósitos.

As cerâmicas são compostas por pelo menos dois elementos, frequentemente mais que dois. A ligação atômica nestes materiais varia desde puramente iônica até totalmente covalente, bem como combinações desses dois tipos de ligações. O grau da natureza iônica ou covalente depende da diferença de eletronegatividade dos átomos. São formadas por arranjos interconectados de átomos, contínuos, e não por moléculas isoladas. Isso distingue as cerâmicas dos sólidos moleculares, como I_2 . Cerâmicas são duras, transparentes, resistentes à compressão e resistentes quimicamente, mesmo em altas temperaturas. Em geral são isolantes elétricos e isolantes térmicos.

Os principais materiais cerâmicos são:

- Materiais cerâmicos Tradicionais: cerâmicas estruturais, louças, refratários (provenientes de matérias primas argilosas);
- Vidros e Vitro-Cerâmicas;
- Abrasivos;

- Cimentos;
- Cerâmicas “Avançadas”: aplicações eletroeletrônicas, térmicas, mecânicas, ópticas, químicas, biomédicas.

Na engenharia são utilizadas as cerâmicas “avançadas” devido principalmente as suas propriedades dielétricas e magnéticas. Os compostos cerâmicos ou cerâmicas magnéticas são conhecidas popularmente como ferritas por terem, em sua maioria, o Ferro como componente principal [2].

As ferritas são óxidos ferrimagnéticos que produzem uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo. Eletricamente as ferritas são classificadas como semicondutoras ou isolantes. Em muitas aplicações esta é sua principal vantagem em relação aos metais ferromagnéticos [3].

Existem diversas áreas em que as cerâmicas avançadas podem atuar. Por exemplo, dissipadores cerâmicos fornecem o ambiente certo para os eletrônicos de alta potência. Alguns componentes cerâmicos garantem uma operação confiável na tecnologia aeroespacial, na indústria automotiva, optoeletrônica, tecnologia de medição e controle e na indústria de eletrônicos de consumo.

A extraordinária resistência ao desgaste, a resistência à temperatura e o alto nível de resistência anticorrosiva fazem da cerâmica avançada uma alternativa interessante para outros materiais sejam eles abrasivos, transportados, moídos ou misturados e os requisitos de proteção anti desgaste e anticorrosiva são altos. Algumas cerâmicas avançadas garantem vida útil longa para peças que estão sujeitas à alta pressão durante o transporte ou processamento de matérias-primas, minerais e recursos no campo de tecnologia do meio ambiente. Os materiais cerâmicos podem suportar temperaturas extremas e pressões mecânicas nas aplicações para gerar energia nos motores e turbinas de usinas elétricas ou nos sistemas de energia fotovoltaica, na conversão de energia térmica solar, energia eólica e energia hidrelétrica. A cerâmica avançada garante o aumento da capacidade de desempenho de instalações e o uso eficiente e ecológico dos recursos na distribuição de energia e fornecimento das fontes de energia convencional e renovável.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o estudo do material originado da mistura da hexaferrita tipo M $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SFO) adicionada com o multiferróico BiFeO_3 (BFO) em diversas quantidades. O

compósito será estudado em suas propriedades elétricas e magnéticas para aplicações em dispositivos eletrônicos, como antenas ressoadoras dielétricas. As etapas do desenvolvimento foram:

- a) Produzir uma série cerâmica tomando como base a hexaferrita de estrôncio (SFO), em que as amostras constituintes sofressem a adição do multiferróico de Bismuto (BFO), em determinadas concentrações e com o uso do aglutinante PVA (álcool polivinílico);
- b) Analisar as propriedades em Radiofrequência e em Micro-ondas do multiferróico de bismuto (BFO);
- c) Identificar a estrutura do material através da difratometria de raios-X;
- d) Avaliar morfológicamente a superfície das amostras produzidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- e) Estudar as propriedades dielétricas das amostras produzidas em Radiofrequência (RF) e em Micro-ondas;
- f) Avaliar comparativamente os resultados obtidos, prospectando aplicações futuras em dispositivos eletrônicos na faixa de RF e Micro-ondas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentadas algumas fundamentações, técnicas e métodos estudados para determinar as características elétricas e magnéticas do composto estudado.

2.1 Propriedades das Ferritas

O termo ferrita é comumente usado para descrever genericamente uma classe de óxidos magnéticos, que contém ferro como seu componente principal. A magnetita, Fe_3O_4 é uma ferrita e também foi o primeiro material magnético conhecido. O rápido crescimento em pesquisas sobre o uso de ferritas para frequências elevadas foi ocasionado pela demanda em telecomunicação e dispositivos eletrônicos. As maiores aplicações das ferritas incluem núcleos magnéticos para indutores e transformadores. Em muitas dessas aplicações utiliza-se preferivelmente uma alta resistividade para minimizar as perdas dielétricas, onde os átomos de oxigênio seriam os responsáveis pela alta resistividade da rede do cristal. [2]

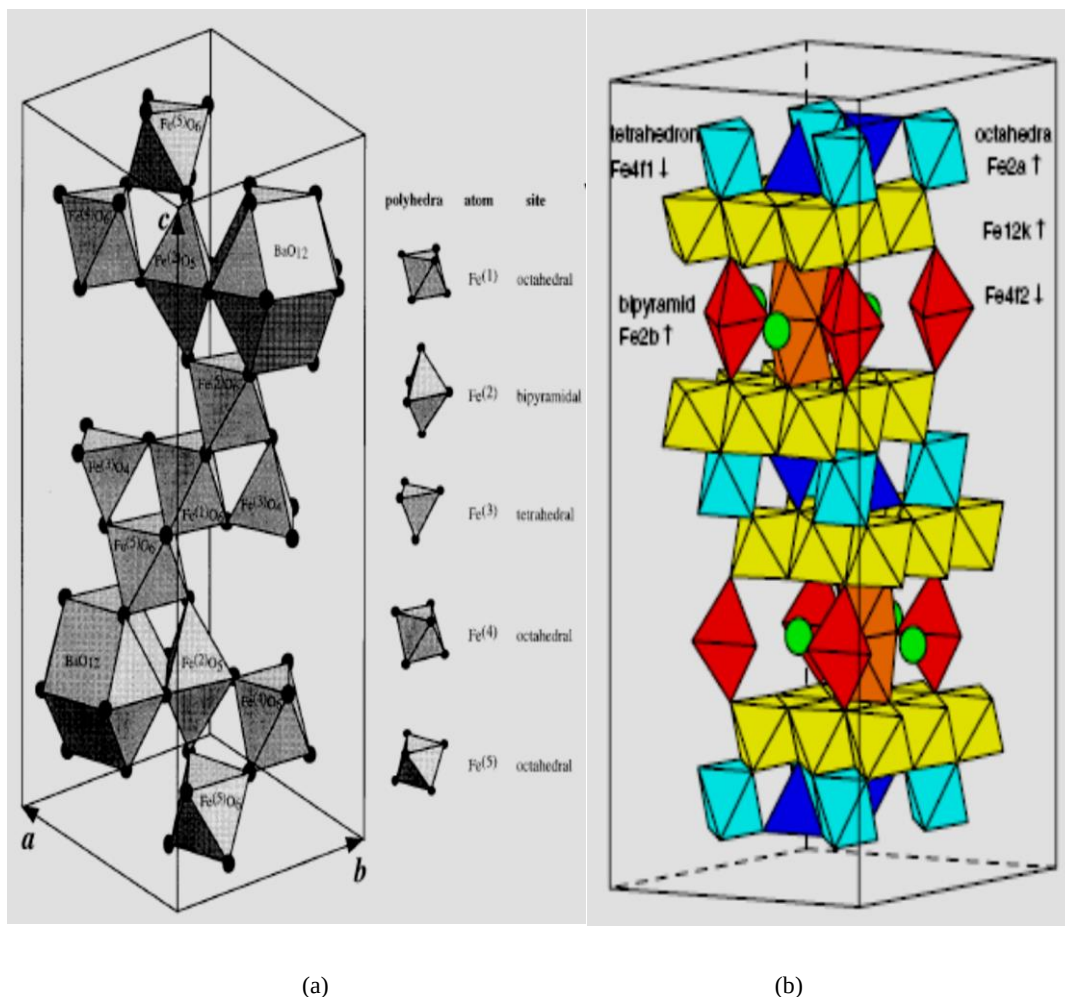
As ferritas apresentam algumas diferenças com relação aos demais materiais magnéticos. Uma dessas diferenças é que a ferrita possui indução de saturação menor e alta resistividade, comparado a metais magnéticos como, por exemplo, ligas de níquel-ferro (80%) ou silício-ferro. Outra diferença de grande importância para ferritas é a dependência com os efeitos micro estruturais, tais como contornos de grãos, porosidade e tamanho de grãos. [3]

As ferritas hexagonais são materiais magnéticos cerâmicos, constituídos de ferro, oxigênio e outro metal e são obtidas através da mistura do óxido de ferro com outros óxidos na forma de pó. Possuem simetria hexagonal e romboédrica. Atualmente, em qualquer dispositivo eletroeletrônico que necessite de um magneto permanente, as hexaferritas de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) encontram aplicação, devido à sua alta coercividade e baixo custo de produção, aplicabilidade em altas frequências, resistência ao calor e à corrosão. [3]

As hexaferritas são classificadas em cinco tipos dependendo da sua fórmula e estrutura química. Estas incluem os tipos M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), W ($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$), X ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$), Y ($\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), e Z ($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$). [2]

Na Figura 1 são mostradas as estruturas cristalina e magnética para as hexaferritas do tipo M (exemplo: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) que será abordada neste trabalho. Os tipos W, X, Y e Z não são economicamente importantes devido a seu difícil processamento.

Figura 1: Estrutura cristalina das hexaferritas (a) BaFe₁₂O₁₉ [4] e (b) SrFe₁₂O₁₉.



Fonte: [5]

As ferritas do tipo M são as hexaferritas mais importantes. Elas são usadas como magnetos permanentes que possuem grande resistência a campos desmagnetizantes e tem uma posição dominante no mercado dos magnetos permanentes. Elas são preferidas sobre os alnicos devido ao baixo custo das matérias primas e do processamento, e à maior coercividade. Na família das ferritas do tipo M, a ferrita de estrôncio e a ferrita de bário são os principais materiais. Essas ferritas tem propriedades magnéticas moderadas e o preço por unidade de energia magnética disponível é muito baixo [7].

Várias substituições podem ser feitas nas ferritas hexagonais para melhorar suas propriedades magnéticas intrínsecas, em muitos casos os íons de Ba²⁺ podem ser parcialmente ou completamente substituídos pelos íons Ca, Sr, ou Pb que tem aproximadamente o mesmo raio iônico ou por íons trivalentes, tais como La⁺³[3]. A substituição de Ba por Sr em ferritas

tipo M ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$) é importante tecnologicamente; como Sr^{2+} é menor que Ba^{2+} , os íons magnéticos estão mais próximos e estabelecem interações mais fortes.

As propriedades magnéticas intrínsecas são subdivididas em primárias e secundárias. As propriedades primárias, tais como magnetização de saturação J_s e a constante de anisotropia magneto cristalina K_1 , são diretamente relacionadas à estrutura magnética. As propriedades magnéticas secundárias, tais como força do campo anisotrópico e a energia específica da parede de domínio (γ_w) são derivadas das propriedades primárias. As propriedades magnéticas secundárias caracterizam o estado magnético real e governam o comportamento magnético. As propriedades primárias e secundárias da ferrita de estrôncio são mostradas na tabela 1, abaixo.

Tabela 1: Propriedades magnéticas primárias e secundárias da ferrita de estrôncio.

Propriedades Primárias	
Magnetização de saturação	475 mT
Constante anisotrópica	360 kJ/m ³
Temperatura de Curie	750 K
Propriedades Secundárias	
Energia específica de parede de domínio	54,2x10 ⁻⁴ J/m ²
Campo anisotrópico	1560 kA/m
Coercividade máxima, $(H_c)_{\text{max}}$	1240 kA/m

Fonte: [7]

Por causa do aumento no interesse pelas nano partículas do material tipo M, as hexaferritas de bário passaram a ser usadas na forma nano estrutural, como um material de alta densidade, obtido por moagem de alta energia. A moagem de alta energia produz nanoestruturas devido à atuação das forças de impacto e cisalhamento no pó, que resultam na redução do tamanho da partícula. Isto torna o método muito eficiente por causa da sua simplicidade e aplicabilidade para todas as classes de materiais. [6]

2.2 Multiferróico (BFO)

Materiais que possuem em sua estrutura dois ou três dos chamados ordenados ferróicos: (anti)ferroeletricidade, (anti)ferromagnetismo e (anti)ferro-elasticidade, são denominados multiferróicos [10]. 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 [11].

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 [8]. 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 ($T_C \sim 450K$) [29]. A temperatura de Néel é aquela na qual ocorre a transição do estado antiferromagnético para o estado paramagnético. A temperatura de Curie, por vez, é aquela a partir da qual não resta nenhum momento de dipolo líquido e nenhuma polarização espontânea no material.

A estrutura perovskita é conhecida e estudada a mais de um século, desde a descoberta do material $CaTiO_3$ por Gustav Rouse em 1839. O nome perovskita é usado para nomear uma classe de materiais que tem fórmula química do tipo ABC_3 , na qual os íons do sítio B são coordenados (rodeados) por um octaedro de íons do sítio C. Uma subclasse bastante conhecida da família das perovskitas, nos dias atuais, são os compostos com a fórmula química ABO_3 , em que os cátions do sítio B são metais de transição e os íons do sítio C são oxigênios [19].

A partir da década de 1960, medidas de difração de nêutrons estabeleceram que a perovskita $BiFeO_3$ (BFO) tem um ordenamento antiferromagnético do tipo G, com uma temperatura de Néel (T_N) de 643K [20]. Este material exibe fraco magnetismo à temperatura ambiente, devido ao seu ordenamento que consiste em um arranjo simples em que o momento magnético de cada átomo Fe^{+3} é rodeado pelos antiparalelos de seis átomos Fe^{+3} próximos. A perovskita é ferroelétrica ($T_C \sim 1103K$) e possui uma estrutura romboédrica à temperatura ambiente. A origem da ferroeletricidade não vem do Fe^{+3} como nas perovskitas ferroelétricas comuns, mas do Bi^{+3} que induz um deslocamento do centro de carga devido a um par de elétrons na camada 6s quimicamente inativos [31]. Este par de elétrons desloca o átomo de Bi^{+3} que, por sua vez desloca os átomos de Fe^{+3} deslocando o centro de carga e gerando a polarização.

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 [34] e no desenvolvimento de memórias ferroelétricas [35] e de capacitores multicamadas [29]. Por não conter chumbo, este material torna-se atraente também do ponto de vista ecológico [29].

Como antena ressoadora dielétrica, o material tem sido pouco estudado. Materiais ressoadores dielétricos devem ter baixa tangente de perdas dielétricas, além de uma boa estabilidade da frequência de ressonância em micro-ondas, em relação a variações de temperatura [40]. 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 micro-ondas – na forma de antenas ressoadoras dielétricas.

2.3 Banda C de Comunicação

As faixas de frequência estão subdivididas desde baixas até as altas frequências. As mais baixas são as audíveis e as mais altas os raios cósmicos. As faixas que são utilizadas para a comunicação são [53]:

- VHF: Very Hight Frequency ou Frequência Muito Alta – Esta faixa vai desde 30 MHz até 300 MHz. É nela que encontram-se as frequências utilizadas pelo Radio FM e TV aberta.
- UHF: Ultra Hight Frequency ou Frequência Ultra Alta – Esta faixa vai de 300 MHz até 3 GHz. Os canais de TV transmitidos por UHF estão dentro desta faixa. Esta faixa também abrange os canais para telefonia celular.
- SHF: Super Hight Frequency ou Frequência Super Alta – Vai desde 3 GHz até 30 GHz. Encontram-se nesta faixa o sistema de subida e de descida de sinal para satélite Banda “C”, banda “Ku” e as frequências para Radio Digital.

A Banda C é a faixa de frequência que os satélites utilizam para realizar a comunicação sentido satélite>antena ou antena>satélite. Ela utiliza o espectro de frequência de 3.7 GHz a 6.425 GHz para fins comerciais e funciona para transmissão de dados tanto analógicos quanto digitais [54].

Sua principal característica está atrelada à grande estabilidade de sinal que permite que as informações continuem trafegando mesmo sob condições climáticas adversas como tempo fechados (nuvens carregadas e chuvas fortes), muita poluição ou até mesmo evaporação de floresta [54].

2.4 Difratometria de Raio-X

Uma das técnicas de análise estrutural e micro estrutural mais empregada para identificar os diferentes materiais é a difração, ou difratometria, de raios-X. A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização micro estrutural de

materiais cristalinos. É mais utilizada na engenharia e ciências de materiais, engenharia metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros.

Os raios-X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios-X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente [41]. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X [15].

A técnica de análise estrutural e micro estrutural por raios-X se baseia na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico. Esta é a principal limitação da técnica, ou seja, esta técnica não se aplica a materiais sólidos totalmente amorfos como vidros ou polímeros e nem a líquidos.

2.4.1 A incidência de radiação sobre a amostra

Quando um feixe de raios-X monocromáticos incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Imaginando inicialmente que a incidência ocorra em um único átomo isolado, os elétrons deste átomo ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente [41]. O átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação (princípio de Huygens).

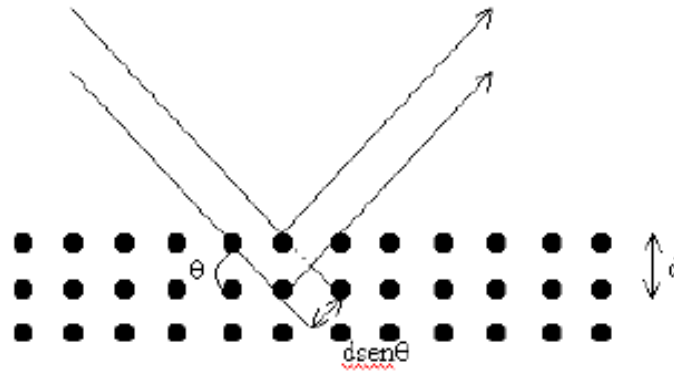
Ao se incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, onde os átomos estão regularmente espaçados (periodicidade do arranjo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Nestas condições poderá haver interferências construtivas ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou desfasadas, respectivamente. O comprimento de onda da radiação incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do tamanho da partícula a ser analisada.

2.4.2 Lei de Bragg

A técnica de análise estrutural por difração de raios-X pode ser utilizada para identificar uma amostra desconhecida através da determinação do seu espaçamento interplanar (d).

A Figura 2 ilustra o arranjo experimental mostrando a incidência de um feixe de raios-X em um cristal.

Figura 2: Incidência de um feixe de raios-X sobre um cristal.



Fonte: [41]

Um feixe de raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Quando a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X difratado será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal de raios-X [41].

Usando-se dessas informações demonstra-se, a partir da figura 2, que:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

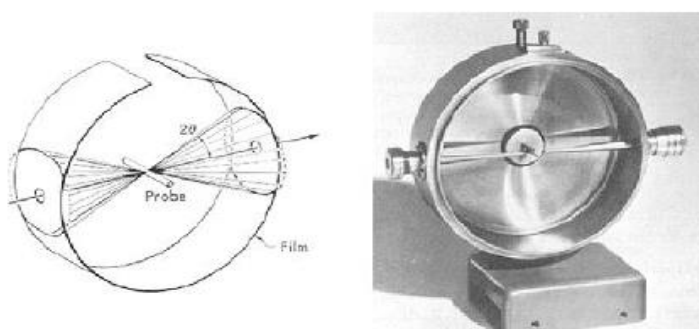
onde:

- λ é o comprimento de onda da radiação monocromática utilizada;
- n é um número inteiro;
- θ é o ângulo de difração dos feixes do raio-X;
- d é o espaçamento interplanar, parâmetro que se deseja medir.

A expressão da equação 1 é conhecida como lei de Bragg e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios-X para estudos cristalográficos.

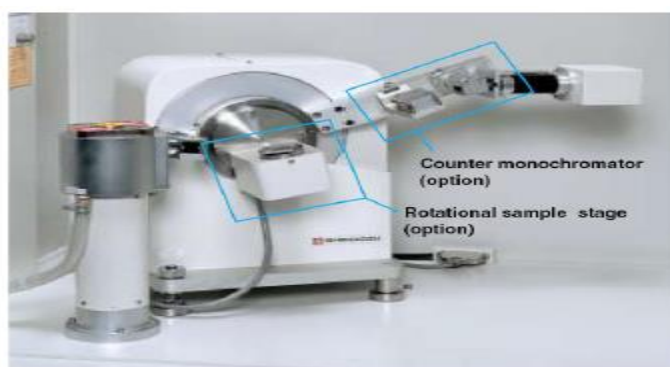
O equipamento experimental utilizado pode ser uma câmara de raios-X usando um filme fotográfico (câmara de Debye-Scherrer – Figura 3) ou um difratômetro mais moderno conforme mostrado na Figura 4. É condição indispensável que as amostras apresentem cristalinidade.

Figura 3: Aparelho de Difração de raios-X pelo método de Debye-Scherrer.



Fonte: [55].

Figura 4: Aparelho de Difração de raios-X da SHIMADZU-XRD 6000.



Fonte: [55].

2.5 Refinamento pelo Método de Rietveld

O método de refinamento de estrutura chamado Rietveld é o método desenvolvido por Hugo Rietveld e utilizado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. Os padrões de difração de nêutrons e raios-X são constituídos por reflexões (picos de difração) que se encontram em posições angulares 2θ . A altura, largura e posições dessas reflexões podem ser usadas para determinar de forma precisa a estrutura do material [3].

O método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis se apresentem muito próximos dos perfis medidos. O método foi relatado a primeira vez para a difração de nêutrons (radiação

monocromática) onde a posição das reflexões se encontram em termos do ângulo de Bragg 2θ [50].

A análise quantitativa, através do refinamento de Rietveld [50], é um método ideal para a caracterização de todas as fases existentes, simultaneamente, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento. Esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios x observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Após a preparação das amostras, todas as medidas e todos os cálculos podem ser feitos automaticamente.

2.5.1 GSAS

Hoje em dia, tem-se dado muita ênfase para o método de Rietveld, onde as formas dos picos são calculadas com base nos chamados “parâmetros fundamentais”. Os parâmetros fundamentais são assim chamados por permitirem o cálculo do perfil com base nas características do equipamento. Isso é interessante e funciona adequadamente para descrever tanto o perfil instrumental quanto o relacionado com as características físicas da amostra. Entretanto, a sua aplicação também é problemática, pois para descrever o perfil instrumental é necessário que os equipamentos sejam muito bem alinhados, e o usuário deve conhecer com boa precisão todas as distâncias entre partes dos equipamentos. Alguns autores de softwares do Método de Rietveld implementaram algumas funções que descrevem partes da forma do pico e permitem que os parâmetros sejam refinados, para corrigir as distorções no alinhamento do equipamento. Esse é o caso do software GSAS [3].

2.5.2 DBWS-TOLLS

Em 1994 o programa da série DBWS passou a ser distribuído com um método de calcular a proporção em massa de cada fase presente em uma amostra, desde que essas fases fossem cristalinas e estivessem sendo consideradas nos refinamentos [3]. A rotina nessa versão havia sido escrita, em meados de 1991, como um programa isolado do DBWS e seguindo o formalismo de Hill e Madsen (1987). Anteriormente já havia sido escrito vários programas para se determinar a análise quantitativa de fases para alguns materiais específicos, como o PZT e a zircônia.

O DBWS pode/deve fazer uso de um padrão interno para determinar a fração de amorfo em um material. Nesse caso o padrão interno deve ser refinado como mais uma fase cristalina. Como o padrão interno é introduzido em uma quantidade conhecida, os cálculos são realizados de forma a fornecer essa mesma quantidade no final de cada ciclo do refinamento. Ou seja, após

cada ciclo a proporção é determinada e multiplicada por um fator de escala para fornecer a mesma quantidade adicionada. Todas as outras fases são corrigidas pelo mesmo fator de escala. A soma de todas as fases refinadas, incluindo o padrão interno, deverá ser menor do que 100% [3].

2.6 Princípio de Arquimedes e Picnometria

A densidade absoluta é uma propriedade específica e é definida como a quantidade de massa por uma unidade de volume. A densidade relativa de um material é a relação entre a sua densidade absoluta e a densidade estabelecida como padrão.

A densidade de um sólido é função da temperatura e, principalmente, da natureza da sua estrutura cristalina, haja vista, que os diferentes polimorfos de um composto exibem diferentes densidades.

O princípio de Arquimedes pode ser enunciado da seguinte maneira: “Um corpo, ao ser mergulhado num líquido, sofre a ação de uma força de sentido ascensional, de baixo para cima, cujo módulo é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo”.

Considerando:

- p_a = peso aparente (peso que o corpo aparenta ter quando mergulhado no fluido) = $m_a g$ onde m_a é a massa aparente e g é a gravidade;
- E = força que age sobre o corpo submerso em um fluido = Empuxo
- p = peso do corpo = mg
- $E = p - p_a$
- $m_F g = mg - m_a g \therefore m_F = m - m_a$
- $d_F = \frac{m_F}{V_F}$ (densidade do fluido)

portanto: $m - m_a = d_F V_F$

Como o volume do fluido deslocado, quando um corpo é submerso, é igual ao volume do corpo $V_C = \frac{m}{d_C}$, temos: $m - m_a = d_F V_F = d_F \frac{m}{d_C}$

Finalmente:

$$d_C = \frac{m}{m - m_a} d_F = d_F \frac{p}{p - p_a} \quad (2)$$

A equação acima é a expressão pela qual será determinada a densidade de um corpo de forma geométrica qualquer, em função da densidade do fluido em que ele foi mergulhado, desprezando a correção devido a temperatura, já que se calcula a densidade em relação a água na temperatura ambiente, como medida padrão.

A picnometria é uma técnica de laboratório que utiliza do método de Arquimedes para realizar as medidas de massa específica e da densidade de líquidos. Pode ser utilizada para determinar as densidades de sólidos, mas deve-se, primeiramente, dissolver os sólidos. O picnômetro, é uma vidraria especial utilizada na técnica de picnometria e que possui baixo coeficiente de dilatação. A água é utilizada como substância padrão na picnometria, à temperatura ambiente.

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

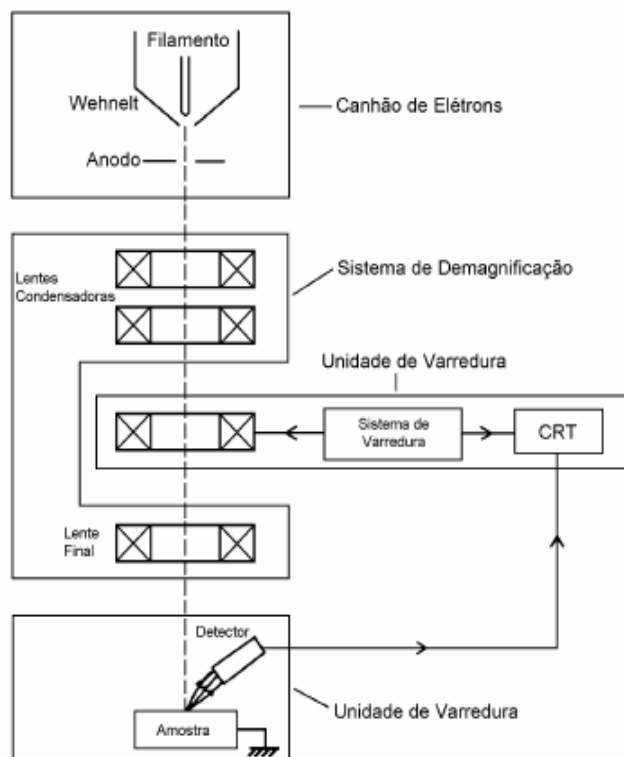
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que utiliza um microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra [30].

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca [44].

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. No bombardeamento de uma amostra com elétrons no MEV, partículas e radiações com amplas faixas de energia surgem de um grande número de processos que podem ser detectados. Estes incluem surgimento de elétrons secundários, absorção e processos de remissão; elétrons retro espalhados, sem apreciável perda de energia, elasticamente espalhados ou difratados [30].

O MEV, conforme pode ser visto na figura 5, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização de imagem.

Figura 5: Representação esquemática dos componentes do MEV.



Fonte: [30]

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então passado através de várias lentes, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra [30].

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

Espécimes sólidos não condutivos exigem uma preparação especial. Devem ser cobertos com uma camada de material condutivo (como ouro, platina, prata, grafite etc.) para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos no espécime devido irradiação elétrica durante a

produção da imagem. Outra razão para metalização, é para melhorar o contraste da imagem [30].

2.8 Medidas em Radiofrequência

Esse método consiste em aplicar um sinal alternado de baixa amplitude (1 V), medir a corrente (I) correspondente e determinar a variação de impedância (Z) com a frequência (f) [29]. Os resultados obtidos podem ser apresentados tanto em função da temperatura quanto em função da frequência.

As medidas foram realizadas à temperatura de 28 °C, através de um analisador de impedância (*Solatron SI 1260*). As amostras foram polidas com lixa fina de papel para tornar a superfície das amostras lisas e paralelas, e tinta condutora de prata foi utilizada para fixação dos eletrodos. A partir daí, são realizadas medidas de capacitância, perdas dielétricas ($\tan \delta$), impedância real e imaginária e condutividade AC.

O valor da constante dielétrica, ϵ , foi calculada a partir da capacitância medida $C(\omega)$, da espessura da pastilha (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 (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica:

$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = (A/t)[\epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)] \quad (3)$$

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

$$\tan \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} \quad (4)$$

Além das medidas dielétricas, também foram obtidas as medidas de energia de ativação (E_a) e o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), de acordo com a expressão:

$$TCC = \frac{CT_2 - CT_1}{CT_1(T_2 - T_1)} \quad (5)$$

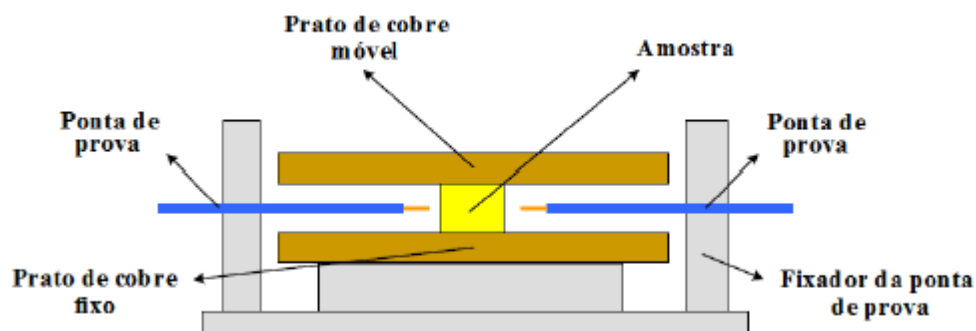
Onde CT_1 é a capacitância medida na temperatura T_1 (30°C) e CT_2 é a capacitância medida na temperatura T_2 (100°C).

2.9 Medidas em Micro-ondas

As características dielétricas na faixa de micro-ondas foram medidas usando o método de medição de ressonância introduzido por Hakki e Coleman em 1960. Neste método é usada uma amostra de formato cilíndrico.

O esquema do sistema de medição é mostrado na figura abaixo. Neste sistema, a amostra é posicionada entre duas placas condutoras.

Figura 6: Esquema do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki-Coleman.



Fonte: [42]

O modelo teórico para essa configuração assume que as duas placas paralelas são infinitamente largas. Esta configuração permite a propagação de vários modos TE, TM, EH e HE, porém o modo TE_{011} é amplamente usado na caracterização das propriedades dos materiais já que as propriedades ressoantes deste modo permanecem inalteradas caso haja gaps de ar entre o dielétrico e as placas condutoras [42]. O efeito dos gaps de ar entre o dielétrico e as placas condutoras torna difícil a visualização do modo TE_{011} portanto, quanto menor for os gaps melhor será a medida da permissividade e da tangente de perdas dielétrica.

Quando as frequências produzidas pelo analisador coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra, sinais de micro-ondas são transmitidos e, desta forma, a amostra passa a ser chamada de ressoador dielétrico (RD).

Um analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora, através de um software, e analisa o espectro característico da amostra para determinação da permissividade dielétrica (ϵ), a tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) e o fator de qualidade do

material ($Q = 1/(\text{tg } \delta)$). Tal configuração permite a propagação de ondas de vários modos como transversais elétricas (TE), transversais magnéticas (TM), ou eletromagnéticas transversais híbridas (HEM) [42].

2.9.1 Coeficiente de Temperatura da Frequência Ressonante (τ_F)

O valor do coeficiente de temperatura da frequência (τ_F) é uma medida resultante da frequência de ressonância em relação à temperatura.

Um material com τ_F grande não é útil em um circuito de micro-ondas, já que é difícil manter a sua frequência de ressonância com mudanças na temperatura de operação, portanto o valor de τ_F deve ser próximo de zero para a estabilidade térmica do dispositivo [26]. Os valores de τ_F das amostras dependem principalmente da composição (s) do material e do composto indesejado, se houver, como por exemplo, fases secundárias em um material cerâmico.

Um analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora, através de um software, e analisa se o espectro característico da amostra para determinação da permissividade dielétrica (ϵ'), da tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) e do fator de qualidade (Q) foi obtido da frequência de ressonância do modo TE_{011} , para cada amostra em temperatura ambiente [18]. O modo TE_{011} foi usado por ser o mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação.

2.10 Antenas

Antena pode ser definida como a região de transição entre a propagação de ondas guiadas em linhas de transmissão ou circuitos para propagação em meio livre. Por ser um sistema que radia energia eletromagnética, a mesma pode ser caracterizada a partir do estudo da sua eficiência e distribuição da energia radiada através do campo, dentro do espectro conhecido [11].

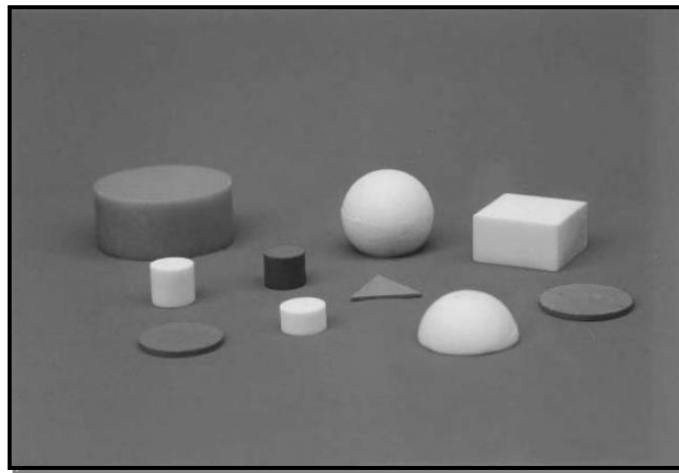
O tipo de antena determina a forma de radiação da potência disponível. A escolha correta poderá eliminar as interferências provenientes de outros dispositivos.

As antenas ressoadoras dielétricas (ou Dielectric Resonator Antennas - DRAs) são um tipo de antena miniaturizada, que tem sido alvo de grande interesse na comunidade científica e de vários setores industriais. Sua principal característica é a dependência do seu tamanho com as características do material que compõe o ressonador dielétrico e possuem grande liberdade

nos ajustes de parâmetros dos sistemas através da alteração de dimensões, geometrias ou métodos de excitação [3].

As principais formas geométricas (cilíndrica, retangular, hemisférica etc.) são utilizadas até os dias atuais, como mostra a figura 7. Das geometrias estudadas, a cilíndrica oferece maior flexibilidade de configurações, onde a razão raio/altura controla a frequência de ressonância.

Figura 7: Diferentes geometrias para os RDs, com as formas cilíndrica, retangular, hemisférica, esférica e as de baixo perfil: discos circulares e triangulares.



Fonte: [13]

A DRA é fabricada a partir de um material com baixa perda e elevada permissividade dielétrica (ϵ') em micro-ondas. Geralmente esse material é de composição cerâmica, sendo denominado de ressoador dielétrico (RD).

O design de uma DRA em uma geometria qualquer deve satisfazer várias especificações, incluindo a frequência de operação (f_o), a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo radiado e também a largura de banda (BW). Como o RD é geralmente menor em tamanho, peso e custo do que uma cavidade metálica equivalente, pode-se facilmente incorporá-lo em circuitos integrados de micro-ondas e aplicá-los em linhas de transmissão planares [3]. As perdas em função do condutor são mínimas nestes materiais. Algumas das características das antenas ressoadoras dielétricas (DRA) são citadas abaixo [13,3]

- Tamanho da DRA é proporcional a $\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r}$;
- Uma ampla faixa de ϵ_r pode ser utilizada (de 8 até acima de 100), permitindo um bom planejamento para o controle do tamanho físico da DRA e de sua largura de banda;

- As DRAs podem ser construídas para operar em uma ampla faixa de frequências (de 1,3 GHz até 40 GHz);
- Os mecanismos de alimentação são simples, flexíveis e facilmente controlados. Diferentes espécies de linha de transmissão são disponíveis para o acoplamento da DRA;
- Vários modos podem ser excitados com a DRA, dos quais podem possuir perfis similares a pequenos dipolos elétricos e magnéticos, permitindo diferentes perfis de radiação.

O coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) está relacionado com o deslocamento da frequência ressonante com o aumento da temperatura. Quanto menor for o deslocamento em relação à temperatura, melhor será a estabilidade térmica deste material. Deste modo, será desejável sempre um material com τ_f próximo de zero ou entre ± 10 ppm/°C para que o material tenha aplicações em circuitos [42].

Esta variação acaba causando uma modificação no comportamento da antena, e consequentemente fazendo com que as características do projeto da antena como largura de banda de impedância (BW) e frequência de operação (f_{op}) sejam alteradas. Assim, uma antena projetada com um material caracterizado a 30°C não possui a mesma eficiência de uma projetada a 20°C [43]. A largura de banda (BW) da DRA foi relacionada com o fator de qualidade Q através da equação:

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{s}Q} \quad (6)$$

em que Δf é a variação da frequência em -10 dB e s é o fator que representa as taxas de reflexões do sistema, ou, VSWR (Voltage Standing Wave Ratio), desejado na entrada da DRA.

A frequência de ressonância do ressoador na antena é o valor de frequência em que as taxas de reflexões (VSWR) apresentam os menores valores, ou seja, a antena está refletindo mais energia do que está voltando para a linha de transmissão, apresentando, neste ponto, um melhor casamento de impedância e a menor ângulo de fase entre a onda incidente e a onda refletida.

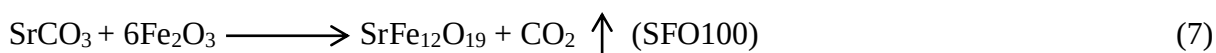
3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.2 Preparação das Amostras

Para a preparação das amostras, foi necessário, primeiramente, realizar os cálculos estequiométricos para cada componente, a hexaferrita de estrôncio e o multiferróico de bismuto. Foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Óxido de ferro (Fe_2O_3), Aldrich (99% pureza);
- Carbonato de estrôncio (SrCO_3), Aldrich (99% pureza);
- Óxido de Bismuto III (Bi_2O_3), Aldrich (99% pureza).

As reações químicas para se obter a hexaferrita de estrôncio e o multiferróico de bismuto são as seguintes:



Foram realizados dois processos diferentes para cada um dos compostos. A hexaferrita de estrôncio foi para moagem em uma panela de aço durante uma hora juntamente com 24 esferas de aço inoxidável com 10mm de diâmetro. Depois, o pó foi para calcinação a 1000 °C durante vinte e quatro horas. O multiferróico de bismuto foi para moagem durante uma hora numa panela de Poliacetal juntamente com 97,7 gramas de esferas de zircônia. Logo depois, o pó resultante foi para a calcinação a 750°C por três horas.

Logo após os pós estarem prontos, foi realizada a junção destes em determinadas quantidades. As amostras foram nomeadas de acordo com a quantidade de BFO que foi adicionado. A Tabela 2 mostra as concentrações de cada pó nas amostras produzidas.

Parte do material produzido foi enviado para caracterização estrutural (Raios-X, MEV) e na outra parte das amostras foi realizada a caracterização dielétrica (Rádio frequência e Micro-ondas) e a medida de histerese magnética.

Tabela 2: Nomenclatura das amostras produzidas para análise

Amostra	SFO	BFO
SFO100	100%	-----
SB20	80%	20%
SB40	60%	40%
SB60	40%	60%
SB80	20%	80%
BFO100	-----	100%

Fonte: Autora.

As pastilhas foram sinterizadas a 900 °C durante cinco horas a fim de eliminar umidades e melhorar a densificação. A sinterização é um tratamento térmico da peça que ocorre mediante a aderência das partículas para formar uma massa densa. Este processo resulta em alterações significativas na amostra confeccionada, como: redução da sua área específica, redução do volume aparente total, redução dos seus poros intergranulares e aumento da sua resistência mecânica [44]. O processo de sinterização para a hexaferrita de estrôncio, na literatura [3], deveria ocorrer a uma temperatura de 1100 °C durante 5 horas. Já o processo de sinterização do multiferróico de bismuto, de acordo com a literatura [44], deveria ocorrer a uma temperatura de 750 °C por 1 hora. Foi escolhida uma temperatura intermediária para sinterização dos compósitos para que nenhuma propriedade elétrica ou magnética fosse afetada e tendo como alvo a estabilidade térmica.

As pastilhas preparadas para a realização da caracterização dielétrica possuem as dimensões apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Especificações geométricas das amostras para caracterização dielétrica.

Amostra	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	Raio (mm)	R/H	Massa (g)	Densidade (g/cm³)
SFO	7,11	16,03	8,01	1,13	4,3580	3,04
SB20	7,24	15,67	7,84	1,08	5,3032	3,79
SB40	7,19	15,69	7,84	1,09	6,0506	4,35
SB60	7,75	15,78	7,89	1,01	7,1793	4,73
SB80	7,83	15,85	7,93	1,01	7,9792	5,16
BFO	6,77	14,74	7,37	1,09	8,1230	7,02

Fonte: Autora.

3.3 Difratometria de Raios-X

Os difratogramas foram obtidos por XRD (Bruker), operando a 40 kV e 45 mA na geometria Bragg-Brentano usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ \AA}$). Os padrões de difração foram obtidos de 20° a 80° (2θ) num tamanho de passo de $0,02^\circ$.

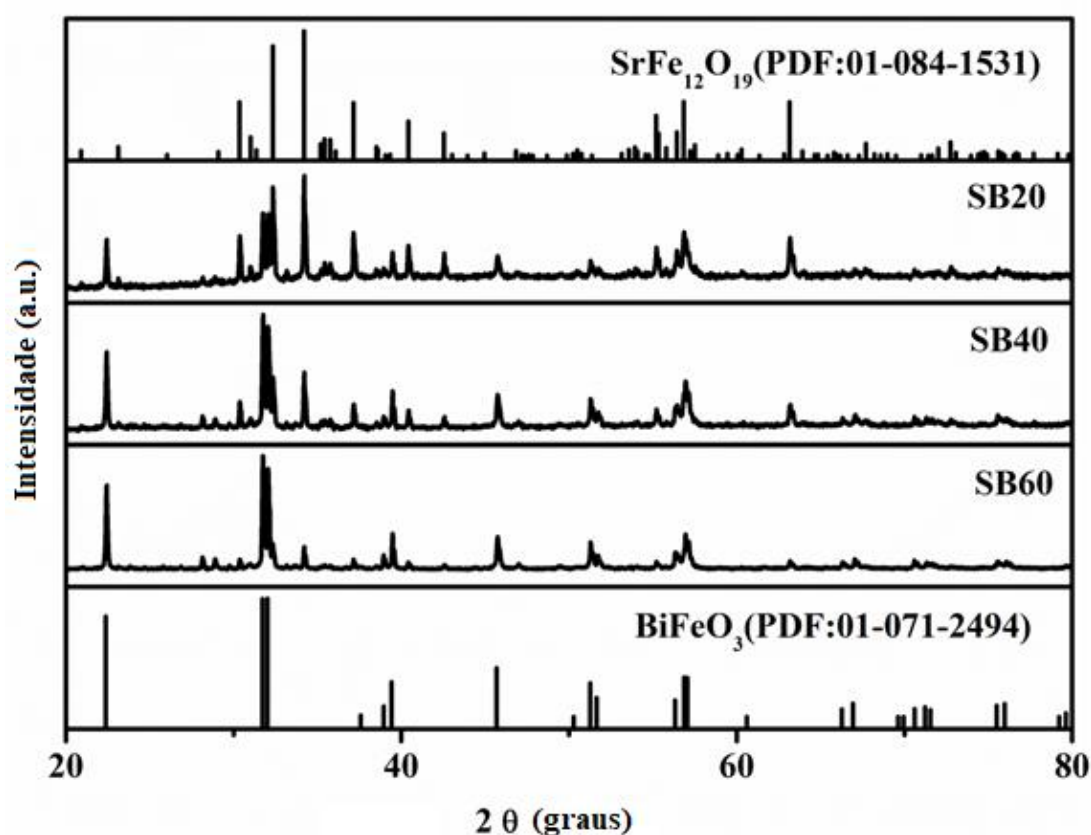
O método de Rietveld foi usado para obter refinamento através do software de ferramentas DBWS, onde os parâmetros foram refinados e a base de dados de estrutura de cristal inorgânica (ICSD) foi usada para identificar as fases presentes na amostra.

O tamanho do cristalito (L_c) foi calculado usando a Equação de Scherer [3]:

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

onde k é o coeficiente de forma, λ é o comprimento de onda, β é a largura total à meia altura máxima (FWHM) de cada fase e θ é o ângulo de difração.

Figura 8: Difrátograma de Raios-X das amostras estudadas.



Fonte: Autora.

Observa-se, na Figura 8, que as amostras principais, SFO e BFO, possuem traços característicos que as distingue. A amostra de SFO possui diversos traços com diferentes intensidades. Já a amostra de BFO possui um número menor de traços, mas com diferenças pequenas com relação às intensidades. Todos os picos de difração da amostra de SFO coincidiram com o padrão existente e o refinamento da amostra do BFO apresentou boa concordância com a literatura [45].

As amostras intermediárias contêm traços relevantes dos dois compostos (SFO e BFO). A medida que a concentração de BFO vai aumentando, percebe-se a perda de intensidade de alguns traços característicos do SFO e o aumento da intensidade nos traços característicos do BFO. Ou seja, todos os picos nas amostras adicionadas estão de acordo com todos os picos de BFO e de SFO, e estão presentes em todas as amostras sem fase secundária aparente.

3.4 Picnometria ou Método de Arquimedes

O método de picnometria, ou de Arquimedes, foi executado para determinar a densidade das cerâmicas sinterizadas e para comparar suas densificações com os resultados teóricos obtidos por meio do programa para refinamento de Rietveld.

Na Tabela 4 abaixo, mostra-se as densidades obtidas experimentalmente (ρ_{exp}), as densidades teóricas obtidas (ρ_{teo}) e a densidade relativa (ρ_{rel}). Observa-se que as densidades obtidas foram abaixo do recomendado. Isso deve-se ao fato de que o processo de sinterização escolhido ainda precisa ser aperfeiçoado. Desse modo, a densidade dos compósitos ficou acima de 60% indicando um alto nível de prosidade, como pode ser observado na microscopia eletrônica de varredura a seguir.

Tabela 4: Densidades das amostras estudadas

Amostra	ρ_{exp}	ρ_{teo}	ρ_{re}
SFO	3,04	5,38	56%
SB20	3,79	5,79	65%
SB40	4,35	6,27	69%
SB60	4,73	6,85	69%
SB80	5,16	7,53	68.5%
BFO	7,02	8,36	84%

Fonte: Autora.

As densidades experimentais foram obtidas através das especificações geométricas. As densidades teóricas foram obtidas através da equação 10.

$$\rho_{comp} = \frac{100}{\frac{\%SFO}{\rho_{SFO}} + \frac{\%BFO}{\rho_{BFO}}} \quad (10)$$

onde ρ_{comp} é a densidade do composto, $\%SFO$ é a porcentagem de SFO no composto, ρ_{SFO} é a densidade do SFO, $\%BFO$ é a porcentagem de BFO no composto e ρ_{BFO} é a densidade do BFO. A densidade relativa é a relação entre as densidades teóricas e experimentais.

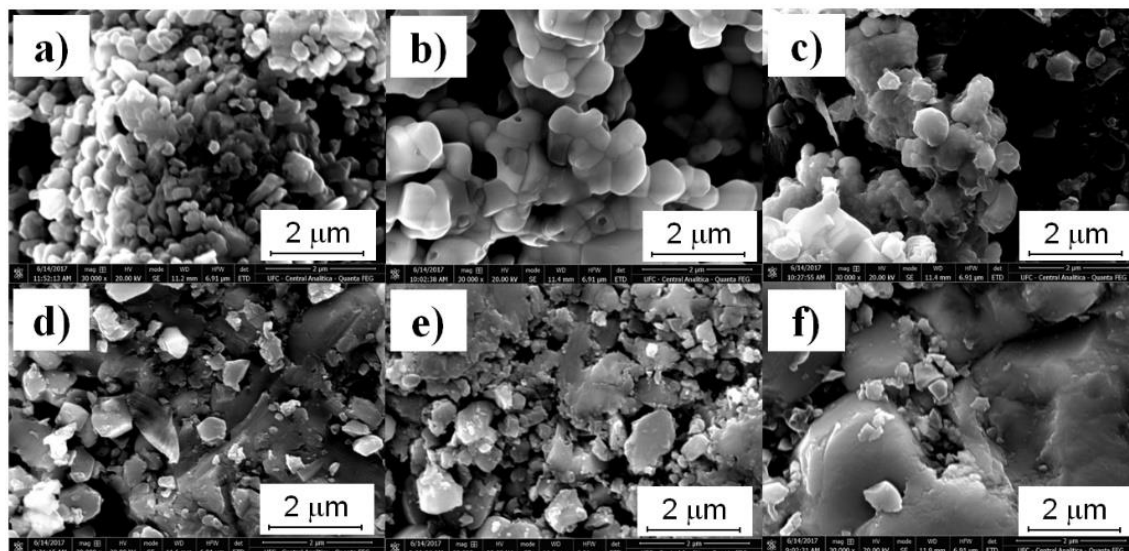
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram prensadas em forma de discos, coladas em uma placa metálica com uma tinta condutora de prata e recobertas com uma camada de carbono de aproximadamente, 30 nm de espessura.

A micrografia e a composição das amostras de hexaferritas foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, PHILIPS XL-30, equipado com detector EDAX-CDU, operando com um grupo de elétrons primários com energia variando de 12 a 20 keV.

A micrografia MEV revela uma microestrutura que compreende grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos indicando a natureza poli cristalina do material.

Figura 9: MEV dos compostos: a) SFO, b) SB20, c) SB40, d) SB60, e) SB80 e f) BFO.



Fonte: Autora.

A Figura 9 mostra a imagem ampliada 30.000x das amostras colhidas. Pode-se observar que a amostra de SFO (Figura 9 – a), é uma substância porosa que apresenta grãos pequenos e espaçados. As amostras seguintes de SB20 e SB40 (Figura 9 – b e c), com a adição de BFO, tornaram-se mais densificadas. Mas, ainda assim, continuam porosas. As amostras SB60 e

SB80 (Figura 9 - d e e), com o aumento da concentração de BFO, tornaram-se mais densificadas e menos porosas. Mas, ainda assim, não estão tão densificadas como esperado, visto que, para uma amostra de 80% de BFO, esperava-se uma maior densificação de moléculas. A amostra de BFO (Figura 9 – f) possui pouca porosidade e grãos grandes e ligados.

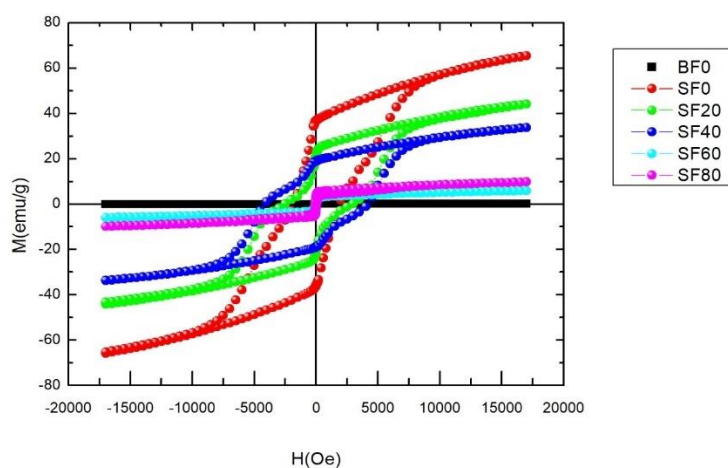
3.6 Histerese Magnética

No ciclo de Histerese, o material parte de um estado não magnetizado até chegar a um estado de saturação, em que M_s = magnetização de saturação. Quando na saturação, o campo magnético é revertido, e ao passar pelo campo (**H**) zero o sistema chega a um estado de magnetização residual ou remanente (M_R). Continuando o processo de reversão, o campo negativo necessário para conseguir um estado de polarização zero se denomina campo coercivo, H_C [46]. O campo oposto é mantido até chegar uma saturação com orientação oposta ao estado de saturação inicial. Para fechar o ciclo de histerese se aplica uma segunda reversão no campo, aumentando-o até atingir a saturação inicial. A remanência e o campo coercivo são grandezas importantes que caracterizam os materiais magnéticos e aparecem evidentes no ciclo de histerese [46].

A histerese magnética pode ser causada por: interações entre os domínios, anisotropia, força de fricção interna causada por interstícios, deslocamentos, impurezas, entre outras. [44].

A figura abaixo apresenta os loops de histerese magnética obtidos à temperatura ambiente para o conjunto de amostras estudado.

Figura 10: Histerese Magnética das amostras SFO, SB20, SB40, SB60, SB80 e BFO.



Fonte: Autora.

Observa-se que as amostras de SFO e BFO possuem curvas bem distintas. Enquanto a amostra de BFO possui uma reta como curva de histerese, a amostra de SFO possui uma curva bem acentuada. Isso se deve à magnetização de cada componente. Os valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanescente (M_R) e campo coercivo (H_C) de todas as amostras são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros da Histerese SFO_BFO

Amostra	M_R (uem/g)	H_C (Oe)	M_S (uem/g)	M_R/M_S
SFO	36,82	1799,24	65,41	0,56
SB20	21,32	2504,72	44,06	0,48
SB40	18,93	4146,27	33,73	0,56
SB60	0,35	13,31	9,75	0,04
SB80	2,24	31,05	5,90	0,38
BFO	-	-	0,12	-

Fonte: Autora.

A amostra de BFO possui um ordenamento antiferromagnético característico. À medida em que vai se adicionando BFO à amostra de SFO as curvas vão se modificando, diminuindo o seu grau de inclinação. Ou seja, o BFO adicionado, mesmo em pequenas quantidades, altera a estrutura magnética da amostra de SFO, como observado na tabela.

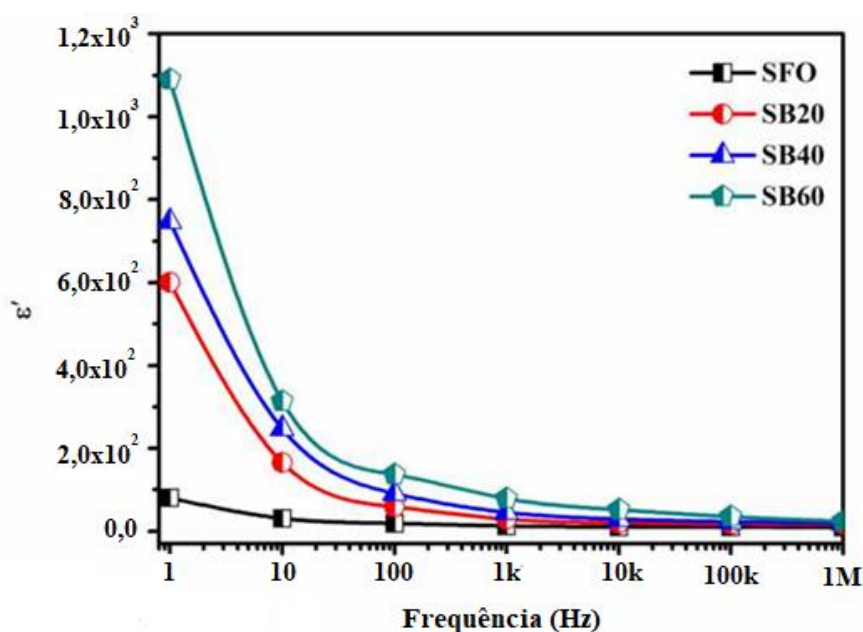
Foi observada uma não uniformidade nos grãos estudados. A adição de BFO promoveu o crescimento de grãos compostos. Esse crescimento explica a variação no campo coercivo, ou seja, o crescimento do grão favorece a coercividade decrescente (multidomínios) e há uma grande contribuição da fase antiferromagnética do BFO. Para contribuições acima de SB40, o campo coercivo segue os valores decrescentes esperados devido aos domínios antiferromagnéticos do BFO. Os outros parâmetros obtidos pelo loop de histerese como o M_S e M_R apresentaram comportamento esperado para a adição de BFO, isto é, valores decrescentes com adição de fase antiferromagnética.

4 CARACTERIZAÇÃO EM RADIOFREQUÊNCIA

4.2 Caracterização à temperatura ambiente

A técnica de espectroscopia de impedância (IS) foi utilizada para estudar o comportamento dos compósitos em uma ampla faixa de frequência à temperatura ambiente. Esta técnica estuda a parte real e imaginária de propriedades dielétricas para obter características importantes do material. A Figura 11 mostra a variação da constante dielétrica em uma faixa específica de 1 Hz - 1 MHz à temperatura ambiente para a SFO, SB20, SB40 e SB60. Observou-se que a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência e que, em altas frequências, o campo elétrico não pode influenciar o movimento dos dipolos, indicando um fenômeno de relaxação [48].

Figura 11: Permissividade Dielétrica medida a 1Hz, 100Hz, 10KHz e 1MHz a temperatura constante.



Fonte: Autora.

A Figura 12 mostra a variação da perda dielétrica ($\tan \delta$) como função da frequência para as amostras SFO, SB20, SB40 e SB60 na faixa de 1 Hz - 1 MHz à temperatura ambiente. É claro que as curvas não exibem picos. Para todas as amostras há uma diminuição nos valores da tangente de perda com frequências crescentes. Os detalhes podem ser percebidos observando os valores da permissividade dielétrica e perda dielétrica na Tabela 6 para quatro frequências selecionadas: 1 Hz, 100 Hz, 10 KHz e 1 MHz. Para as amostras estudadas, o maior valor da

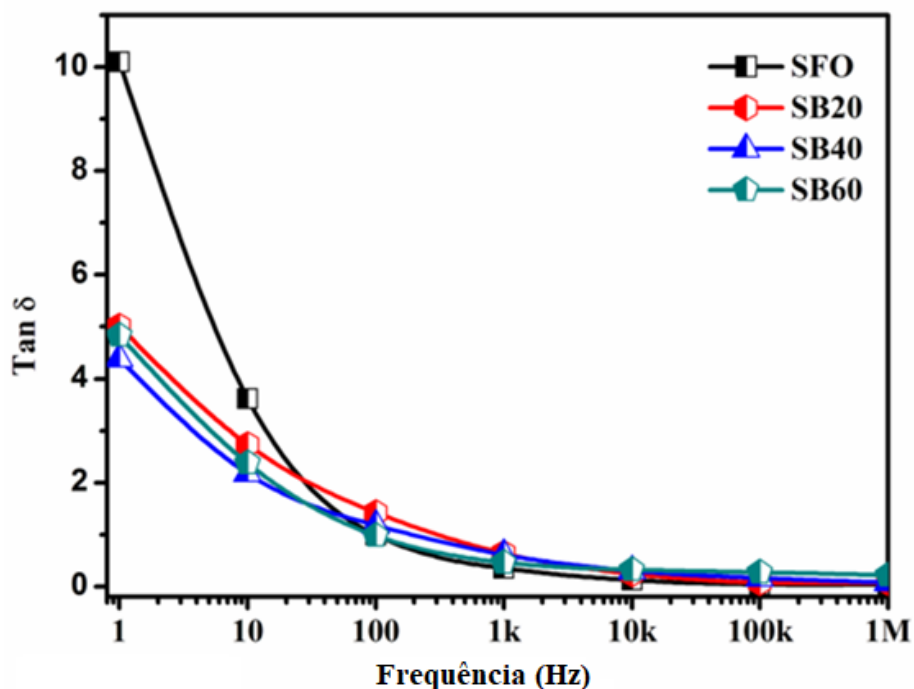
permissividade dielétrica à temperatura ambiente é na amostra SB60 com $\epsilon = 1092$ para a frequência de 1 Hz e o menor valor para a tangente de perda dielétrica foi para a SFO na frequência de 1 MHz.

Tabela 6: Propriedades Dielétricas para as cerâmicas SFO, SB20, SB40 e SB60.

Amostra	1 Hz		100Hz		10KHz		1MHz	
	ϵ'_r	Tan δ	ϵ'_r	Tan δ	ϵ'_r	Tan δ	ϵ'_r	Tan δ
SFO	81,1	10,1	18,9	0,99	10,4	0,12	9,72	0,04
SB20	601	5,01	58,8	1,42	20,1	0,24	16,9	0,08
SB40	748	4,38	91,2	1,18	29,4	0,30	19,8	0,078
SB60	1092	4,83	137	0,99	51,5	0,32	24,3	0,21

Fonte: Autora.

Figura 12: Perda Dielétrica medida a 1Hz, 100Hz, 10KHz e 1MHz a temperatura constante.

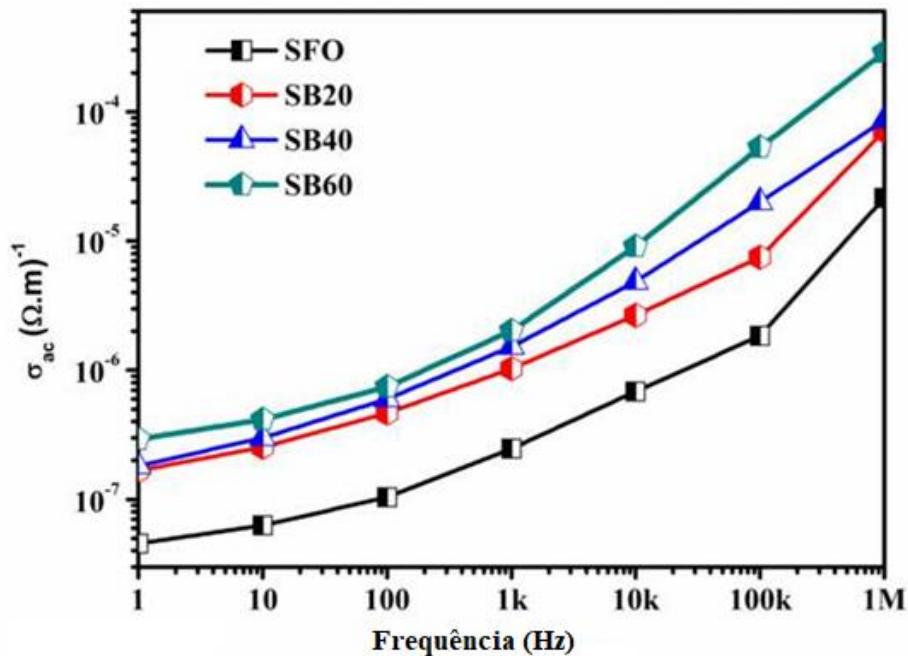


Fonte: Autora.

A Figura 13 mostra o espectro de condutividade à temperatura ambiente e é possível observar que a adição de BFO induz o aumento de condutividade no compósito. Na região da menor frequência (1 Hz até 1 KHz), a condutividade é independente da frequência e o mecanismo de condução é o mesmo processo apresentado como na condução CC. Na faixa de

frequência de 1 KHz a 1 MHz com frequência crescente, a admitância do capacitor torna-se maior que a do resistor, explicando o aumento da condutividade [36].

Figura 13: Condutividade elétrica medida a 1Hz, 100Hz, 10KHz e 1MHz a temperatura constante.



Fonte: Autora.

4.3 Caracterização com variação de temperatura

As medidas de impedância utilizadas caracterizam o comportamento dielétrico dos materiais e mostram uma ferramenta interessante para descrever o comportamento elétrico dos materiais cerâmicos. A figura 14 mostra a condutividade elétrica em função da frequência e temperatura das amostras SFO, SB20, SB40 e SB60. Neste espectro é possível observar que todas as amostras em todas as temperaturas analisadas apresentam uma dispersão em relação à frequência. Nesses espectros também é possível observar que o comportamento independente da condutividade (1 Hz a 1 kHz) pode ser associado à condução CC. Essas ferritas se comportam como um capacitor multicamadas, nas quais as amostras são caracterizadas por uma microestrutura que consiste em grãos condutivos, separados por finas camadas resistivas (contorno de grão). A impedância é representada pela equação 11.

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (11)$$

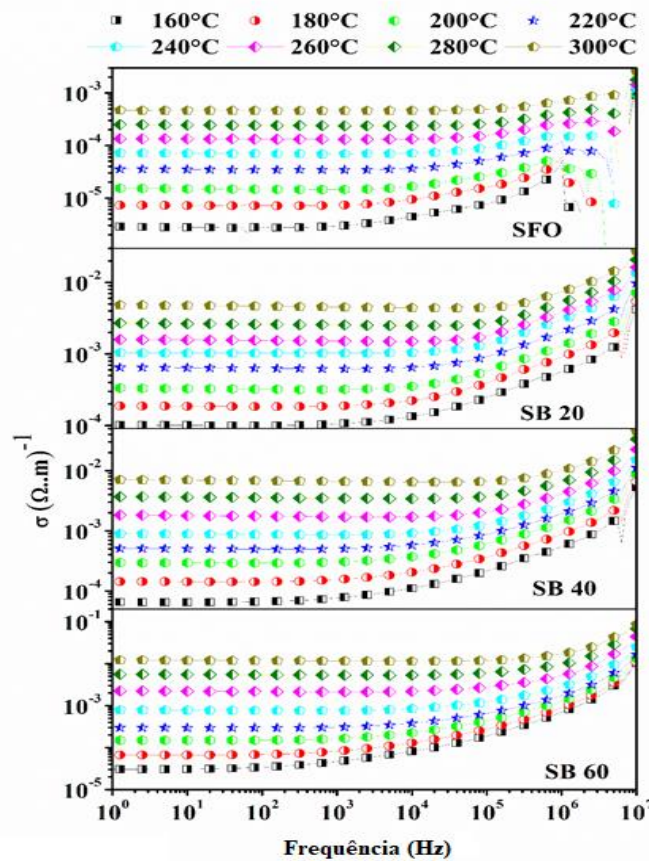
onde w é a frequência angular e R , C são as resistência e capacitância do material, respectivamente. Nas medidas foram observadas que a admitância ($Y = Z^{-1}$) aumenta com a condutividade da ferrita [29]. Esse aumento pode ser atribuído a mudanças na mobilidade e na frequência das cargas transportadoras devido ao aumento da temperatura. Segue a equação de Arrhenius para processos termo ativos, ver equações 12 e 13 [33].

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (12)$$

$$f_{Z_{max}''} = f_0 e^{-E_a/kT} \quad (13)$$

onde σ é a condutividade, σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais, E_a é a energia de ativação para processos termo-ativos, $f_{Z_{max}''}$ é a frequência máxima de pico da impedância imaginária, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Figura 14: Medidas da condutividade para as amostras SFO, SB20, SB40 e SB60.



Fonte: Autora.

A tabela 7 mostra os valores da energia de ativação (E_a) dos compósitos SFO-BFO obtidos pela condutividade (σ) e pela parte imaginária da impedância (Z''). O fato desses valores estarem próximos mostra que o processo termo ativo, observado em ambas as medidas, é o mesmo. A amostra SFO apresenta a maior E_a (0.78 eV) em comparação com todas as amostras analisadas. A adição de BFO apresenta valores menores que o do BFO (0.62-0.67 eV) demonstrando o caráter condutor mais alto em relação às fases principais. O comportamento da E_a para os compósitos, em comparação com as fases puras, é explicado provavelmente por defeitos causados no processo de sinterização dos compósitos acima da temperatura comumente encontrados na literatura para cerâmica de BFO [47].

Tabela 7: Energia de ativação para as amostras SFO-BFO obtidas pela condutividade e pela impedância imaginária

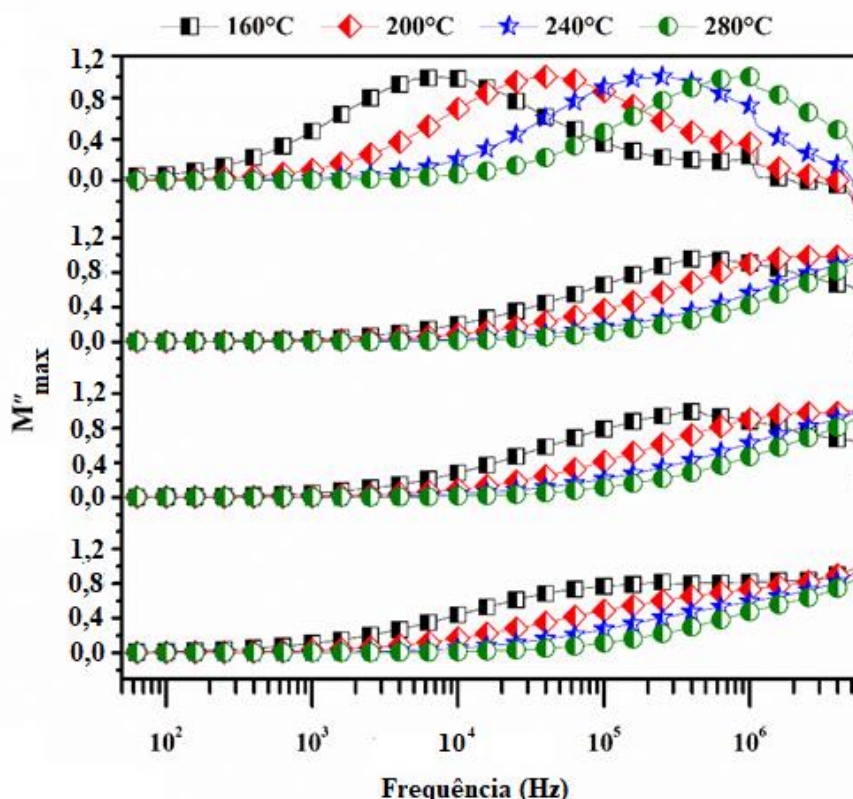
Amostra	$E_a - \sigma$ (eV)	$E_a - Z''$ (eV)
SFO	0,78	0,78
SB20	0,62	0,57
SB40	0,64	0,65
SB60	0,66	0,66
SB80	0,67	0,66
BFO	0,68	0,71

Fonte: Autora.

O processo termo ativo pode ser visto na Figura 15. Ele mostra a variação da parte imaginária do módulo (M'') normalizada com a frequência a temperaturas de 160 °C a 300 °C em que um pico de relaxação observado pode ser atribuído ao mecanismo de condução [36]. Pode-se verificar que há uma mudança da frequência de relaxação com o aumento da temperatura. Além disso, a adição de BFO causou uma mudança de frequência do pico de relaxação, onde todas as amostras adicionadas de BFO apresentaram frequências mais altas para o processo de relaxamento do que a amostra de SFO. Para o espectro M'' do BFO, o relaxamento do pico está localizado acima da faixa de frequência analisada neste trabalho. Todos os compostos analisados mostram o processo de relaxamento com frequência maior que a do SFO e menor que a do BFO. Também é vista uma pequena variação do perfil do espectro composto M'' . Esta observação pode ser explicada por maiores concentrações molares de BFO nos compósitos, que apesar de ter maiores concentrações de massa de SFO apresenta concentrações molares menores, isto é, para a composição em massa utilizada neste trabalho (20, 40, 60 e 80% em peso), é equivalente à composição molar 42.38, 66.24, 81.53 e 92.15%

do BFO no composto, respectivamente. Ou seja, aumentando a concentração molar do BFO aumenta-se a frequência de relaxamento dos compósitos.

Figura 15: Parte imaginária normalizada do módulo (M'') em função da frequência a diferentes temperaturas para SFO, SB20, SB40 e SB60.

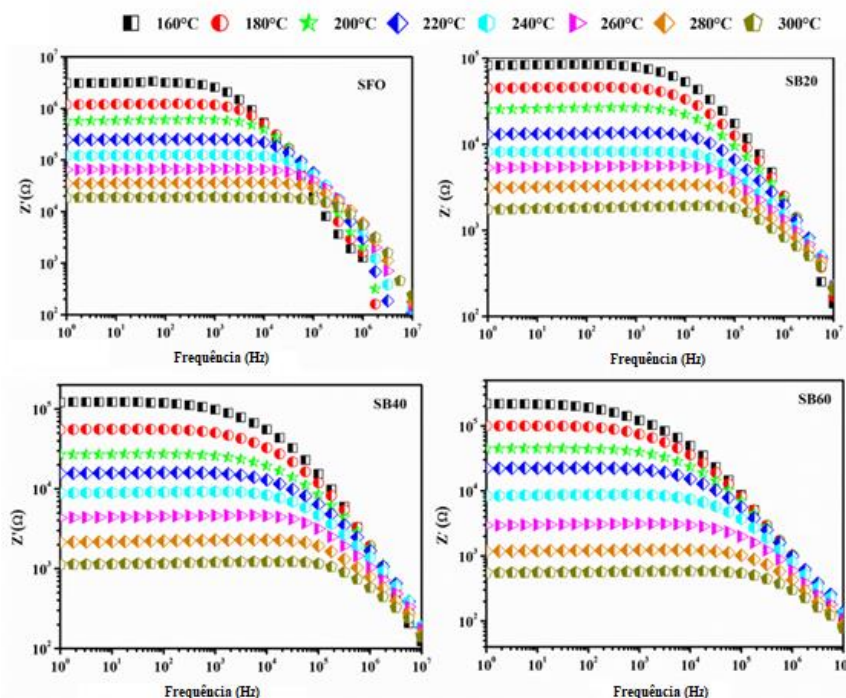


Fonte: Autora.

A dependência da frequência da parte real e imaginária da impedância a diferentes temperaturas é mostrada nas figuras 16 e 17, respectivamente. Para esta análise as amostras de SFO, SB20, SB40 e SB60 são mostradas. Pode-se ver que a parte real da impedância para as amostras mostra uma região independente da frequência de 1 Hz – 10^{-3} Hz. Essa região, independente da frequência, aumenta com a temperatura. Grandes valores de Z' , em baixas frequências, indicam um efeito de polarização predominante, como visto em todas as amostras [37]. A impedância da parte real diminui com o aumento da frequência para todas as amostras, indicando um aumento na condutividade. A junção da parte real da impedância para altas frequências sugere a liberação de cargas espaciais com a diminuição da barreira de energia [32]. Observou-se que a adição de BFO no SFO diminui os valores de impedância real. No espectro de Z'' , Figura 17, mostra-se uma região de relaxamento onde há uma mudança de pico para

altas frequências com o aumento da temperatura. Esse comportamento ocorre para todas as amostras, indicando a condução relacionada à reorganização dos dipolos.

Figura 16: Impedância real (Z') em função da frequência a diferentes temperaturas.



Fonte: Autora.

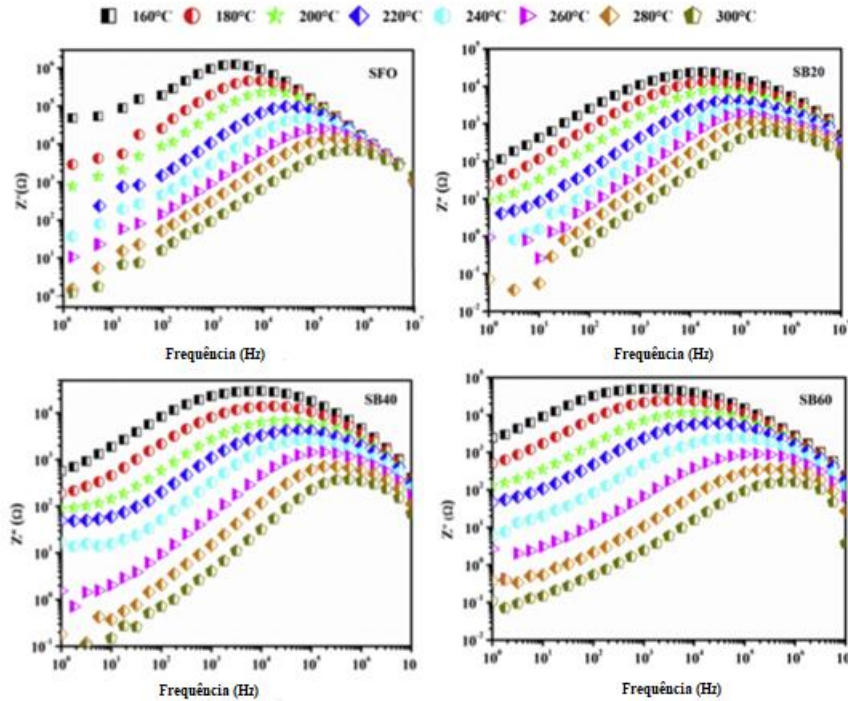
Os valores de TCC medidos no estudo CIS revelam uma melhoria na estabilidade térmica das propriedades dielétricas dos compósitos com o aumento das concentrações de BFO, de acordo com a Tabela 8. Como esperado, o sinal de TCC foi invertido com concentrações de BFO. O TCC calculado apresenta valor igual à zero para concentrações de BFO abaixo de 20% em peso.

Tabela 8: Coeficiente de temperatura da Capacitância, TCC (ppm. °C⁻¹)

Amostra	100 Hz	10 kHz
SFO	-446,43	-136,05
SB20	45412,31	15707,52
SB40	46698,65	24520,91
SB60	41217,80	10776,94
SB80	58301,16	11111,11
BFO	26769,02	25247,08

Fonte: Autora.

Figura 17: Impedância imaginária (Z'') em função da frequência em diferentes temperaturas.



Fonte: Autora.

A Figura 18 mostra o diagrama de Nyquist para a amostra SB40. A impedância medida mostra a presença de um semicírculo onde eles foram ajustados por modelo de circuito equivalente e a impedância do circuito composto de resistor e elemento de fase constante (CPE) é dada pela Eq. 14.

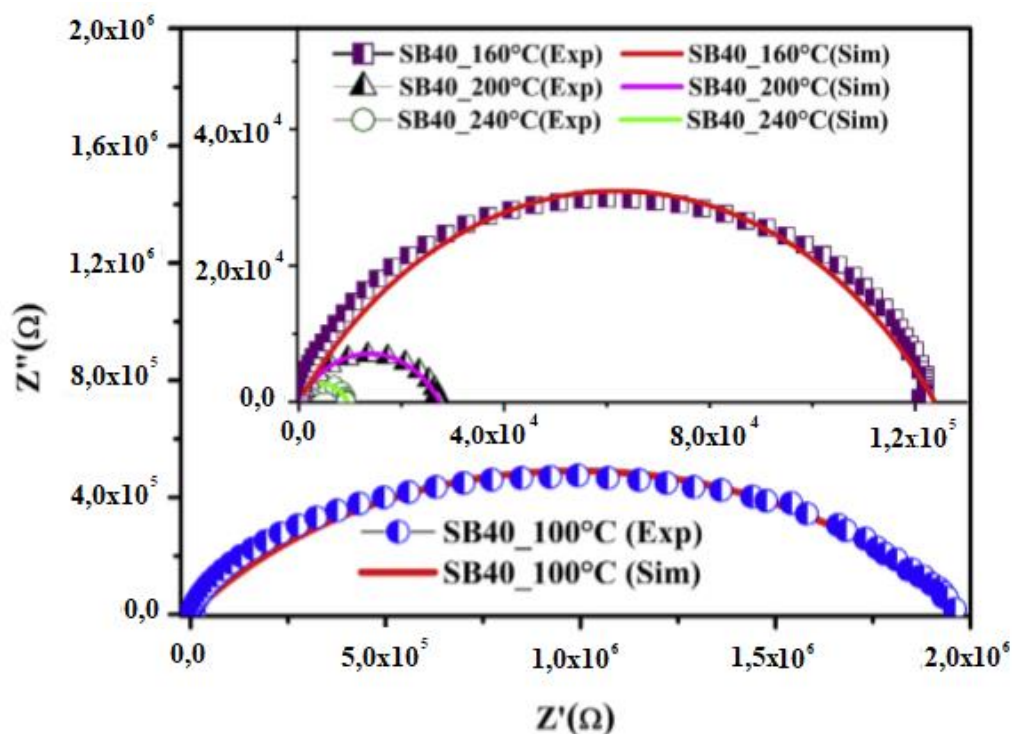
$$Z(w) = \frac{1}{R^{-1} + pw^n \left(\cos\left(\frac{\pi}{2}n\right) + i \sin\left(\frac{\pi}{2}n\right) \right)} \quad (14)$$

onde p é um fator de proporcionalidade (equivalência de capacitância), n é o expoente de CPE que caracteriza o deslocamento de fase e R é a resistência [32]. A presença de arcos modelados pela equação 14 indica a resposta elétrica do grão, e o efeito do eletrodo em medidas de impedância de eletro cerâmica. Os elementos foram modelados por um circuito R - CEP que representa praticamente o mesmo comportamento em todas as amostras.

Na tabela 9, observou-se que a resistência diminui com o aumento da temperatura, o processo de condução ativado pela temperatura do material pode explicar esse fenômeno. O fator " n " está na faixa de $0.4 < n < 0.6$. Esses valores do CPE estão relacionados à difusão, com desvios da segunda Lei da Difusão de Fick [38]. O fator n está aumentando com a variação

de temperatura e alguns dos fatores que podem estar contribuindo para isso são a superfície do eletrodo, espessura ou composição da amostra, distribuição de corrente não uniforme entre outros fatores.

Figura 18: Diagrama de Nyquist para a amostra SB40 a diferentes temperaturas.



Fonte: Autora.

Tabela 9: Encaixe de parâmetros do circuito equivalente para a amostra SB40.

Amostra	$R_1(\Omega)$	P_1	n_1	$\tau(\text{ms})$
SB40_100	$1,97 \cdot 10^6$	$5,83 \cdot 10^{-9}$	0,587	11,49
SB40_160	$1,24 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^{-8}$	0,591	1,82
SB40_200	$2,75 \cdot 10^4$	$2,17 \cdot 10^{-8}$	0,607	0,60
SB40_240	$9,48 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	0,652	0,16

Fonte: Autora.

5 CARACTERIZAÇÃO EM MICRO-ONDAS

As propriedades dielétricas na gama de micro-ondas foram medidas pelo método Hakki-Coleman e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) foi estudado para a estabilidade térmica do material. Os compósitos foram testados como antena de ressonância dielétrica (DRA) e parâmetros importantes como coeficiente de reflexão (S11) e Carta de Smith foram comparados com resultados simulados. Os dados de campo distantes foram obtidos por simulação numérica através do simulador Ansoft de estruturas de alta frequência (HFSS ©).

5.2 Medida de τ_f

O τ_f é um parâmetro físico que é calculado pelas equações 15 e 16, onde as propriedades dielétricas podem ser medidas com aumento de temperatura. Geralmente, um perfil linear de τ_f é uma relação da frequência de ressonância versus temperatura. Todos os compósitos de fases puras têm seu τ_f medido pelo método SFS, onde o deslocamento da frequência de ressonância do modo $HE_{11\delta}$ com a temperatura foi medido. A Figura 19 mostra a variação de τ_f com o aumento da concentração de BFO, onde, como esperado, os valores positivos de SFO tornam-se negativos com o aumento da adição de BFO mostrando que há uma composição de aproximadamente 16% onde o τ_f do composto será próximo de zero, indicando nesta região uma estabilidade térmica dentro dos parâmetros propostos na literatura [42].

$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_s}{2} \quad (15)$$

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} = \frac{\Delta f}{f \Delta T} \quad (16)$$

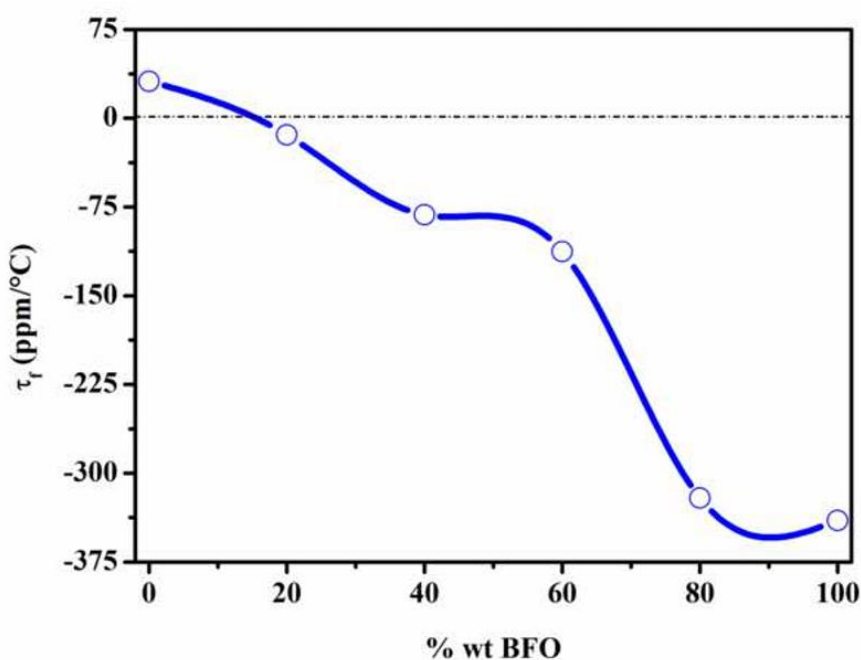
Onde α_L é o coeficiente de expansão térmica linear, τ_s é o coeficiente de temperatura de permissividade, Δf é a variação da frequência de ressonância entre 25 °C e 80 °C e ΔT é a variação de temperatura. Os valores de τ_f observados na literatura estão próximos dos valores medidos – $\tau_f(\text{SFO}) = 31,23 \text{ ppm } ^\circ \text{C}^{-1}$ e $\tau_f(\text{BFO}) = -339,84 \text{ ppm } ^\circ \text{C}^{-1}$, respectivamente. A Tabela 10 mostra que o τ_f mudou de positivo para negativo entre SFO e a composição de 20% de BFO. Percebemos claramente que a adição de BFO modifica o sinal do τ_f dos compósitos. Este é um resultado importante, considerando que esta propriedade é importante para a estabilidade térmica no projeto da antena e na aplicação deste material em um circuito de micro-ondas.

Tabela 10: Propriedades dielétricas das cerâmicas de SFO – Permissividade Dielétrica, Perda Dielétrica, τ_f , densidade e medidas geométricas.

%BFO	ϵ'	Tan δ	$\tau_f(\text{ppm}/^\circ\text{C})$	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	H(mm)	D(mm)	R/H
SFO	8,50	$6,50 \cdot 10^{-3}$	31,23	5,12	7,11	16,03	1,13
SB20	13,40	$4,59 \cdot 10^{-2}$	-13,94	5,79	7,24	15,68	1,08
SB40	15,40	$5,59 \cdot 10^{-2}$	-81,63	6,28	7,19	15,69	1,09
SB60	16,74	$5,87 \cdot 10^{-2}$	-112,77	6,84	7,76	15,79	1,02
BFO	14,31	$4 \cdot 10^{-2}$	-339,84	7,02	6,74	14,75	1,10

Fonte: Autora.

Figura 19: Medida de τ_f em relação à concentração de BFO.



Fonte: Autora.

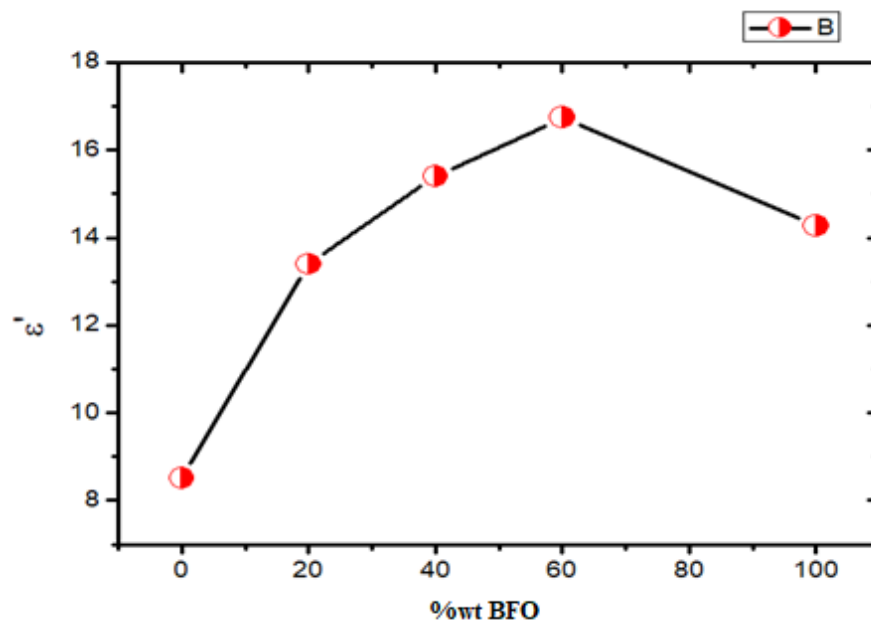
5.3 Método de Hakki-Coleman

Essa técnica especifica o modo TE_{011} como o modo de mais fácil identificação e é baseada no princípio de transmissão de micro-ondas a partir de duas antenas situadas a poucos milímetros da amostra (transversalmente) a qual se deseja caracterizar. Uma antena emite e a outra funciona como receptora das micro-ondas que atravessam a amostra, e o analisador de rede interpreta os sinais detectados. Com esta técnica é possível determinar a permissividade dielétrica (ϵ') e tangente de perdas dielétricas ($\tan \delta$) [44].

Os compósitos devem seguir a proporção de 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura, para ser possível a identificação do modo TE_{011} na

caracterização das amostras. A Tabela 10, apresentada no tópico 5.1, mostra os valores da permissividade dielétrica e da tangente de perdas, assim como a relação de altura e diâmetro dos compósitos. De acordo com a Tabela 10, e utilizando a técnica de Hakki-Coleman, a adição de BFO aumenta a permissividade do material, mas, para a amostra BFO encontramos permissividade 14. Este crescimento é devido ao aumento das densidades relativas dos compósitos (ver Tabela 4, tópico 3.3). O aumento das perdas nos compósitos é devido ao grau de porosidade do material que aumenta com a adição do BFO. Isto mostra que o processo de sinterização precisa ser melhorado.

Figura 20: Permissividade dielétrica obtida pelo método Hakki-Coleman para SFO, SB20, SB40, SB6 e BFO.



Fonte: Autora.

5.4 Antena Ressonadora Dielétrica

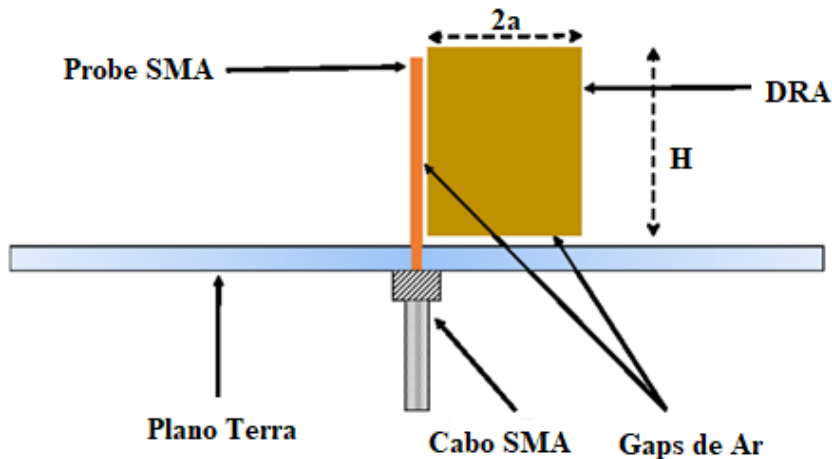
Os cilindros de matriz de cerâmica SFO adicionados com BFO foram testados como antenas ressonantes dielétricas (DRA). A Figura 21 mostra o esquema utilizado nos testes de antena, consistindo em um cilindro cerâmico (a amostra) acoplado a uma sonda de altura de 10 mm alimentada por um conector SMA de 50 Ω , levando em consideração um plano de terra de cobre cujas dimensões são de 30 cm x 35,7 cm. As lacunas e as dimensões geométricas da amostra influenciam diretamente a largura de banda e a correspondência de impedância. O modo de frequência mais baixa ou modo dominante é utilizado para esta configuração, isto é, o $HE_{11\delta}$.

Todos os resultados experimentais foram comparados com a simulação numérica realizada pelo HFSS para validar as medidas experimentais. É importante notar que as frequências de ressonância de todas as DRAs estão de acordo com as expressões para o modo $HE_{11\delta}$, de acordo com a Equação 17. A adição de BFO promove uma diminuição de frequência de ressonância, que pode ser explicada devido à permissividade dielétrica do BFO, maior do que a do SFO. Assim, uma maior quantidade de BFO aumentará a permissividade dielétrica e a maior permissividade dielétrica irá gerar frequências de ressonância menores para o modo $HE_{11\delta}$, conforme observado na Equação 17, onde as dimensões e a permissividade dielétrica influenciam a frequência de ressonância e o fator de qualidade do modo $HE_{11\delta}$ (ver Equação 17 e 18).

$$f_0 = \frac{2,735c\epsilon_r^{-0,436}}{2\pi a} \left[0,543 + 0,589 \left(\frac{a}{2H} \right) - 0,050 \left(\frac{a}{2H} \right)^2 \right] \quad (17)$$

$$Q = 0,013\epsilon_r^{1,202} \left[2,135 \left(\frac{a}{2H} \right) + 228,043 \left(\frac{a}{2H} \right) e^{-2,046 \left(\frac{a}{2H} \right) + 0,111 \left(\frac{a}{2H} \right)^2} \right] \quad (18)$$

Figura 21: Configuração para medição de DRA

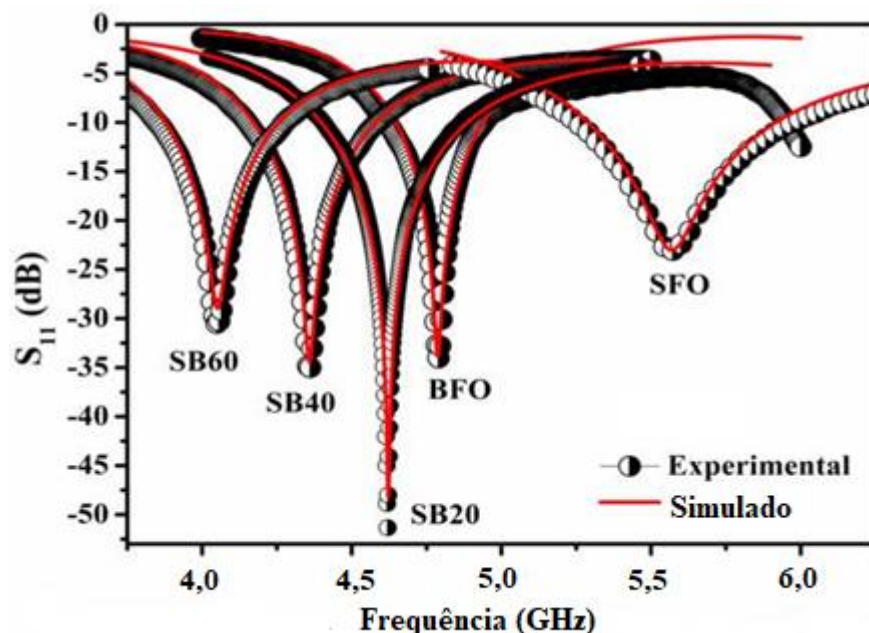


Fonte: Autora.

A frequência de ressonância, a perda de retorno e as dimensões geométricas foram utilizadas para simulações numéricas e todos os resultados foram comparados com as simulações como pode ser observado na Tabela 11 e na Figura 22, que apresenta valores de coeficiente de reflexão aceitáveis (S_{11}) para aplicações de antenas [12]. Observa-se que, em todas as amostras analisadas, os coeficientes de reflexão são inferiores a -10 dB, indicando boa combinação de impedância. Observe que o S_{11} varia de -25 dB para o SFO até -50 dB para a amostra SB20. Uma mudança de frequência com a adição de BFO é observada (Figura 22)

indicando que a quantidade de BFO leva a uma diminuição da frequência de ressonância de 5,573 GHz (SFO) para 4,620 GHz (SB20), 4,358 GHz (SB40) e para 4,049 GHz (SB60) respectivamente, como esperado.

Figura 22: Coeficiente de reflexão experimental medido para SFO, SB20, SB40 e BFO.



Fonte: Autora.

A largura de banda experimental para os compósitos variou de 13,35% a 9,98%, que são compatíveis com aplicativos DRA [49]. Houve uma diminuição da eficiência da antena com a adição de BFO de 96,29% a 67,03% (Tabela 11), mas, de acordo com a literatura, todos esses valores permanecem aceitáveis para as aplicações de antenas dielétricas [13, 50].

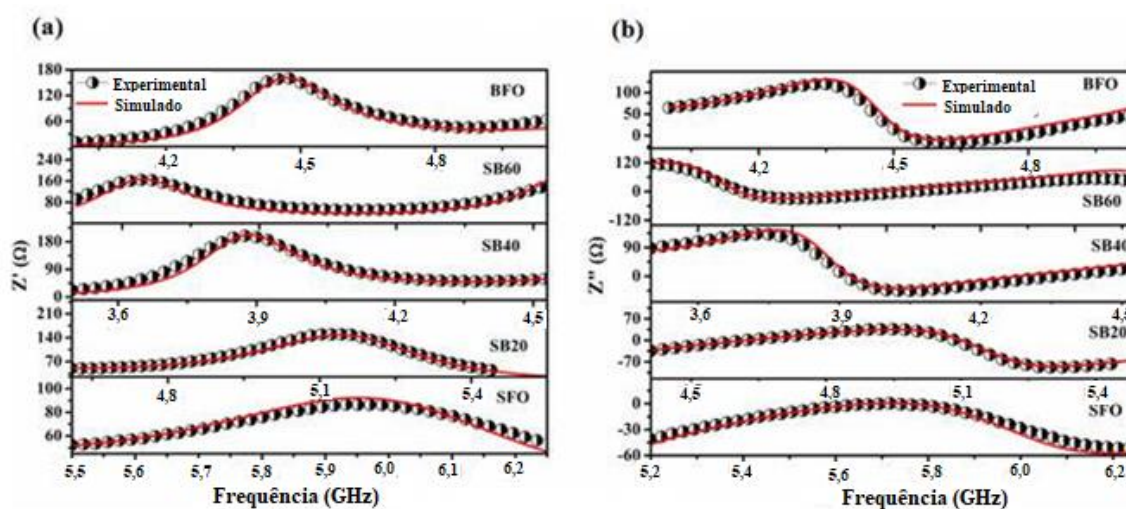
Tabela 11: Parâmetros dados para as simulações usando o HFSS

Amostr a	Frequência Experimental l (GHz)	Frequênci a Simulada (GHz)	Ganho Realizad o (dBi)	Eficiênci a da Radiação (%)	Largura de Banda Experimental l (MHz)	Largura de Banda Simulad a (MHz)	Largura de Banda Experimental l (%)	Largura de Banda Simulad a (%)
SFO	5,573	5,569	6,26	96,29	743,62	638,94	13,35	11,47
SB20	4,620	4,622	4,98	68,58	461,14	489,97	9,98	10,60
SB40	4,358	4,358	4,99	67,03	435,00	408,92	9,98	9,38
SB60	4,049	4,052	4,55	69,71	426,22	430,10	10,52	10,75
BFO	4,787	4,787	6,17	95,99	321,25	290,89	6,70	6,08

Fonte: Autora.

Houve uma pequena redução de ganho com a adição de BFO, (Tabela 11), isso pode ser explicado pela influência da densidade relativa e do grau de porosidade. A Figura 23(a) mostra uma comparação entre a parte real simulada e experimental da impedância (Z') como função da frequência. Nota-se, que com a adição de BFO, há uma mudança da frequência de pico e um aumento mínimo da resistência. É possível observar um bom acordo entre o simulado e o experimental. A Fig. 23(b) mostra a parte imaginária da impedância (Z'') para BFO, SFO e SB20, SB40 e SB60. A diferença entre experimental e simulado é pequena, com um pequeno deslocamento na frequência de pico ressonante, permitindo uma variação na intensidade da perda de retorno.

Figura 23: a) Medição de impedância real experimental e simulada. b) Medição de impedância imaginária experimental e simulada

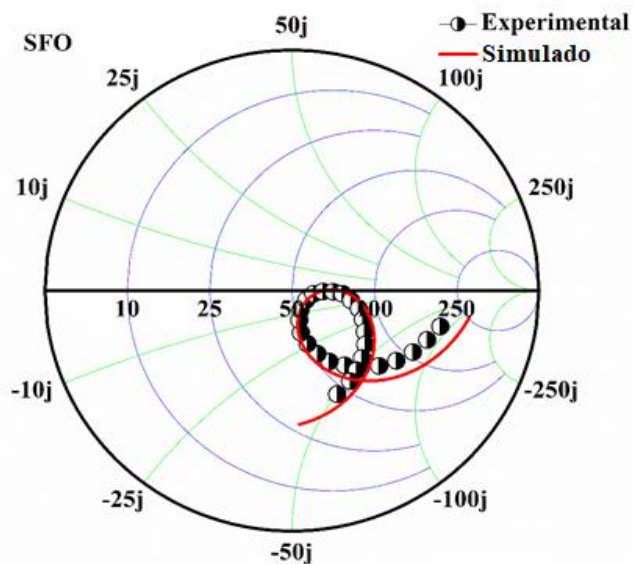


Fonte: Autora.

Para que a simulação seja considerada válida, deve haver uma boa combinação de impedância, um bom acordo entre curvas S11 e gráficos Smith, dos resultados experimentais e simulados. As Figuras 24 a 28 mostram os gráficos simulados e experimentais da Carta de Smith para o SFO, SB20, SB40, SB60 e BFO, respectivamente. Todos os compósitos apresentaram características indutivas e capacitivas, o SFO mostra uma característica de estado de reatância capacitiva e o BFO apresentou característica de estado de reatância indutiva. Todas as amostras obtiveram um bom ajuste entre experimental e simulado. Para a amostra de SFO, a largura de banda experimental é de 743,62 MHz com erro experimental de 13,94% e a largura de banda simulada é de 638,94 MHz com erro simulado de 11,47%. Esses resultados são

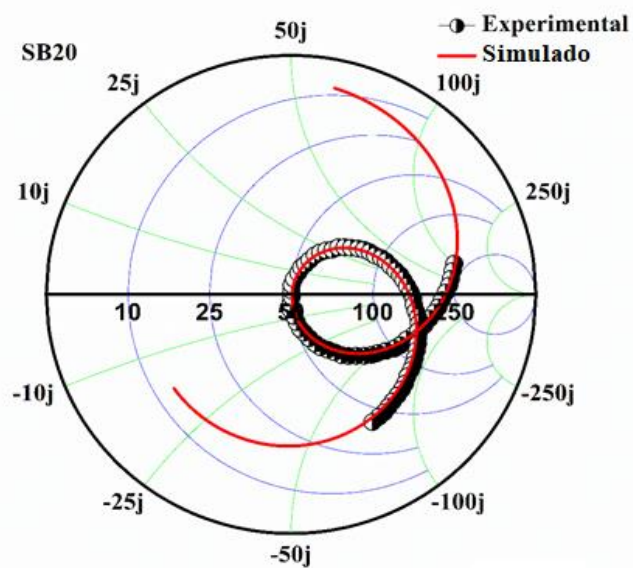
consistentes com as características apresentadas por uma DRA. O ganho de 6,26 dBi e a eficiência de 96,29% mostram bons valores em comparação com outras DRAs na literatura.

Figura 24: Dados da Carta de Smith para o SFO.



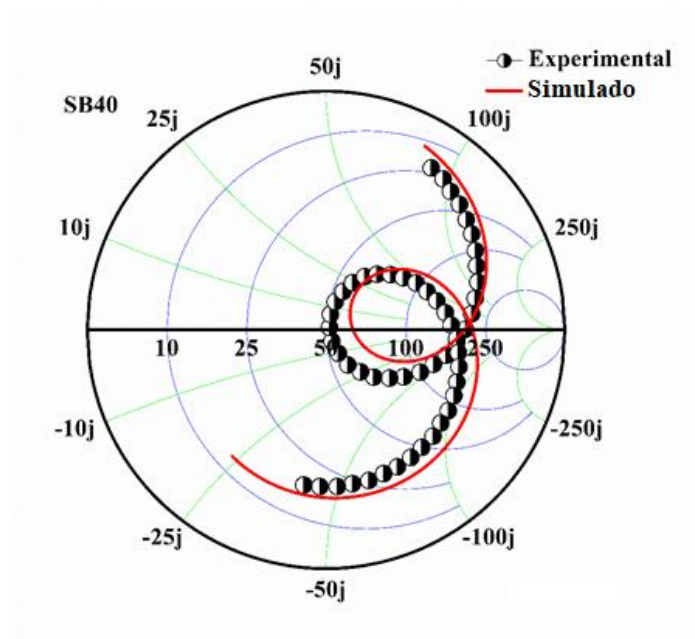
Fonte: Autora.

Figura 25: Dados da Carta de Smith para o compósito SB20.



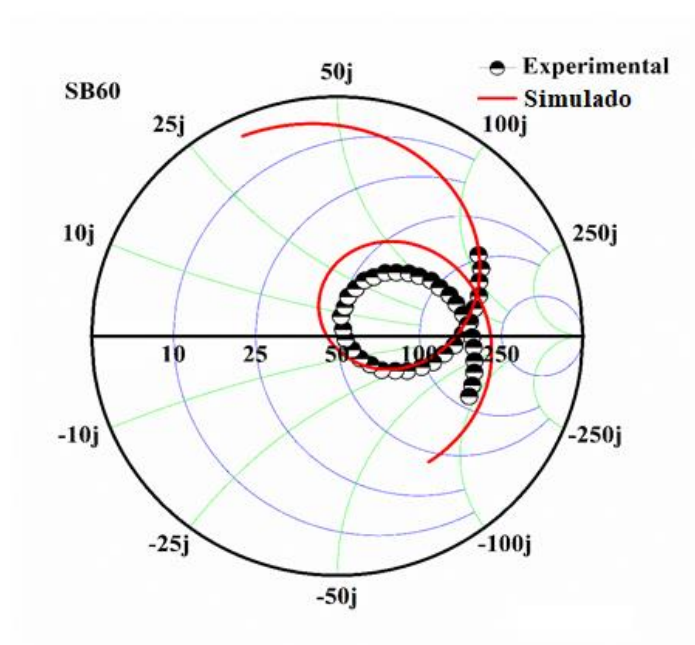
Fonte: Autora.

Figura 26: Dados da Carta de Smith para o compósito SB40.



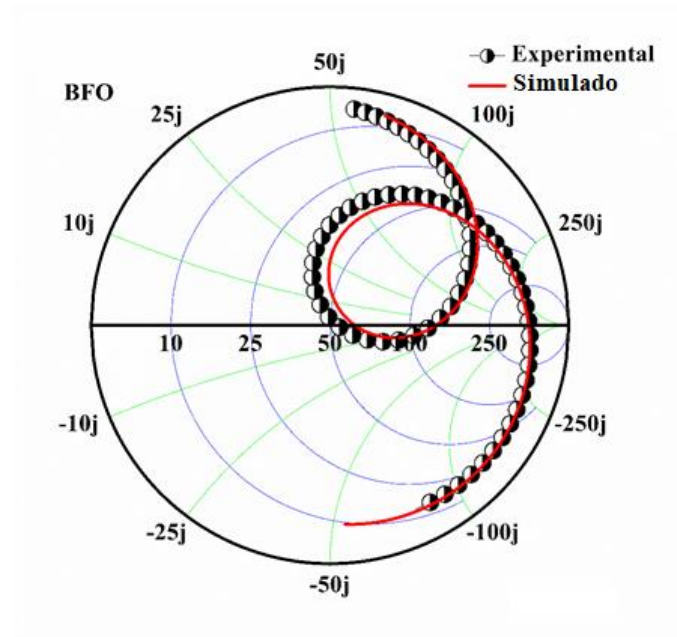
Fonte: Autora.

Figura 27: Dados da Carta de Smith para o compósito SB60.



Fonte: Autora.

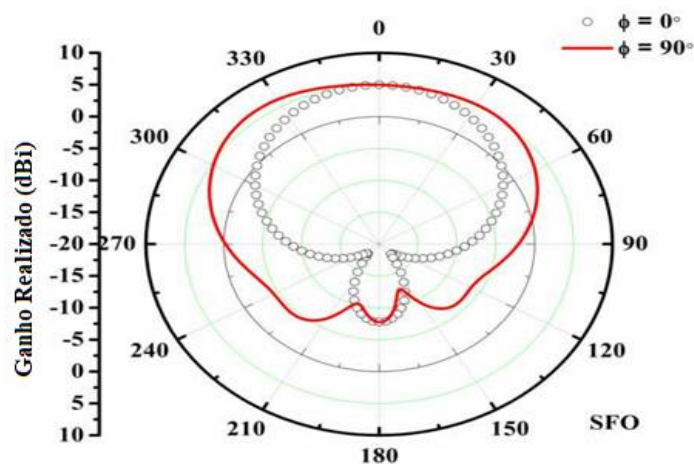
Figura 28: Dados da Carta de Smith para o BFO



Fonte: Autora.

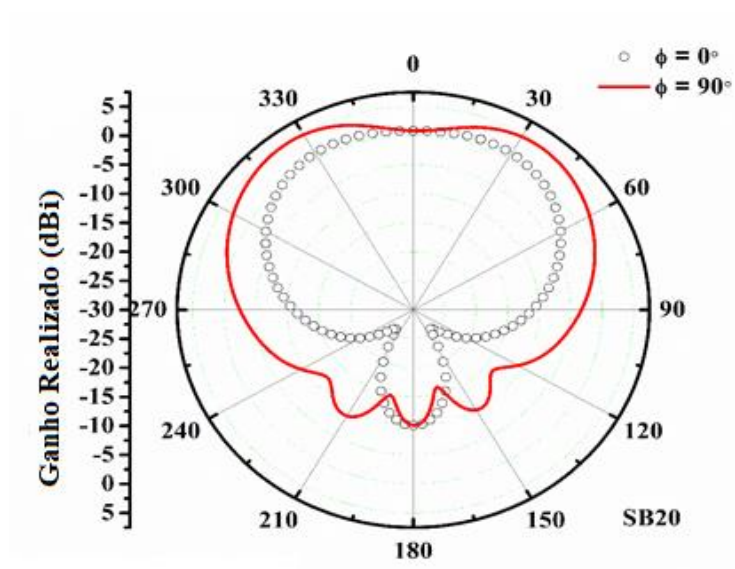
O padrão de radiação das amostras é mostrado nas Figuras 29 a 33. Observa-se que a amostra de SFO tem um padrão de radiação e que é consistente com o padrão de radiação de uma DRA cilíndrica com radiação máxima em $\theta = 0^\circ$, quando analisamos $\phi = 90^\circ$ e $\phi = 0^\circ$. O padrão de radiação da SFO obtido pela simulação numérica mostra um padrão de DRA cilíndrico, onde a radiação máxima é observada em $\theta = 0^\circ$. O perfil de todas as amostras tem o mesmo padrão de radiação.

Figura 29: Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de SFO



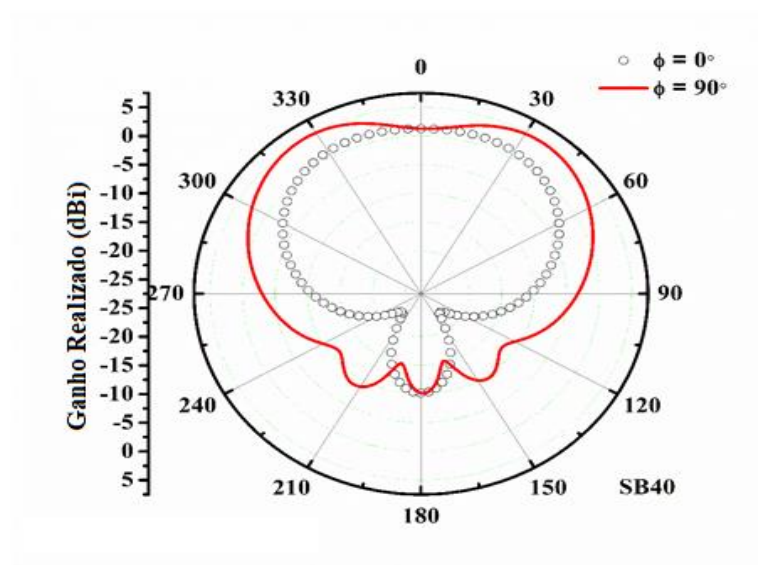
Fonte: Autora.

Figura 30: Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de SB20



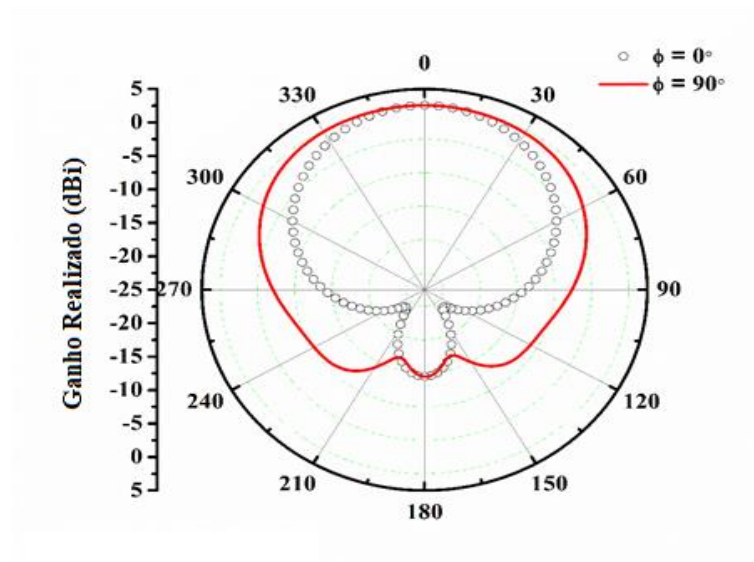
Fonte: Autora.

Figura 31: Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de SB40.



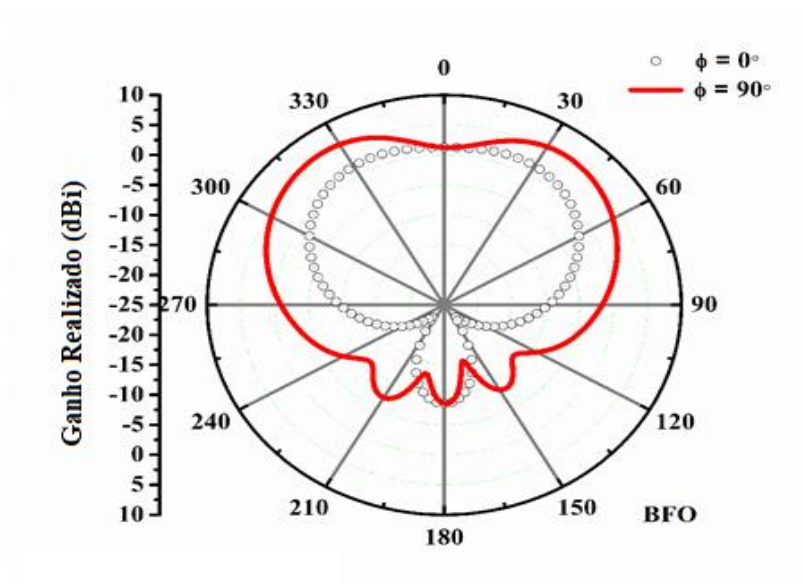
Fonte: Autora.

Figura 32: Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de SB60.



Fonte: Autora.

Figura 33: Diagrama de Radiação obtido por simulação para a amostra de BFO



Fonte: Autora.

6 CONCLUSÕES

Os compósitos magneto-dielétricos foram estudados com as mais diversas técnicas de compreensão das propriedades elétricas, dielétricas e magnéticas, sendo suas aplicações pretendidas para dispositivos eletrônicos, antenas e dispositivos que precisam de um controle do nível de radiação magnética entre outros.

As medidas das propriedades dielétricas e elétricas demonstram a melhoria da estabilidade térmica dos compósitos. O processo de compósitos termicamente ativado mostrou poucas oscilações comparadas às mais fases.

As medidas de Raio-X confirmaram os picos de SFO e BFO como conhecidos na literatura e não houve mudanças de pico nas composições analisadas, reforçando a presença de SFO no compósito analisado.

A picnometria e o MEV mostraram que as amostras possuem alta taxa de porosidade. O diagrama de Nyquist mostra que um arco possui apenas uma associação de R-CPE devido à resposta elétrica de grãos de cerâmica. Os ciclos de histerese mostraram um aumento de H_c para SB20 e SB40 devido ao aumento de grãos em pó de amostras de testes.

As propriedades elétricas e dielétricas relatadas neste trabalho com a adição de BFO na matriz cerâmica SFO em porcentagens de 20%, 40% e 60% de peso foram realizadas por meio de espectroscopia de impedância. Esta, mostrou que o melhor ajuste foi para o SB20, composto que apresentou a maior resistência. O melhor ajuste para a temperatura ambiente foi para um circuito R - CPE em paralelo.

A adição de BFO na matriz cerâmica SFO mostra uma melhoria na estabilidade térmica do material. Para o SFO, temos $\tau f = 31,23 \text{ ppm } ^\circ \text{C}^{-1}$ e para SB60 = $-112,77 \text{ ppm } ^\circ \text{C}^{-1}$. Para uma adição de 16% em peso de BFO, o τf é em torno de zero, sendo muito importante para aplicações em circuitos de micro-ondas e aplicações onde uma boa estabilidade térmica é necessária. A adição também promove um aumento na permissividade dielétrica do material que cresce de 8,50 (SFO) para 16,74 (SB60). A perda dielétrica dos compósitos diminui em relação ao SFO, mas estabiliza em torno de 10^{-2} .

A aplicação desses compósitos como antenas foi satisfatória, uma vez que todas as DRAs tiveram um coeficiente de reflexão inferior a -10 dB e ganho maior que 4,9 dBi além de

apresentar uma boa impedância e a largura de banda. A melhor amostra foi a SFO com ganho de 6,26 dBi e largura de banda experimental de 743,62 MHz e largura de banda simulada de 638,94 MHz com uma variação percentual de erro de 1,38%, indicando que as simulações são válidas. Para aplicações DRA, a melhor amostra é a de SFO, pois apresenta o melhor ganho, largura de banda, eficiência de radiação, a menor permissividade dielétrica e a grande equivalência de impedância.

Os compósitos analisados neste trabalho apresentaram características de uma DRA e podem ser trabalhados na faixa de frequência de 4 a 5 GHz e operados na banda C (3.9 – 6.4 GHz). A banda C é utilizada principalmente em transmissões de TVs analógicas e digitais via satélite e também em conexões de dados.

Uma aplicação interessante para o material estudado é a sua utilização como defasadores em radares. Algumas formas de realização de deslocadores de fase compreendem microfissuras impressas em um substrato de ferrita [51]. Esses defasadores conseguem afetar o fluxo de potência ativa introduzindo uma defasagem no sinal. Um deslocador de fase compreende um substrato, um plano de terra formado numa primeira superfície do substrato, uma estrutura de suporte posicionada numa segunda superfície do substrato oposto à primeira superfície, três linhas de microstrip paralelas não coplanares, um elemento de ferrite e meios para aplicar um campo magnético ao elemento de ferrite [51].

Sabe-se que um deslocador de fase é um elemento-chave nos sistemas de radar em fase. Existem dois tipos de desvio de fase usados nesta aplicação, um deles utiliza um disjuntor de fase de diodo e o outro um deslocador de fase de ferrita. Geralmente, quando a operação é realizada em altas frequências (acima de 10 GHz) e em sistemas de alta potência, é utilizada uma configuração de desvio de fase com ferrita. Por exemplo, os dispositivos de ferrita são usados para conduzir eletronicamente o feixe de sistemas de radar de matriz em fase. Uma matriz em fase geralmente consiste de milhares de elementos de radiação e, a menos que seja utilizada uma alimentação de subarray, um conjunto de antenas normalmente requer milhares de defasadores. Assim, é altamente desejável utilizar defasadores de baixo custo para aplicações de matriz [52].

6.2 Perspectivas Futuras

Para trabalhos futuros, espera-se realizar um estudo mais aprofundado das características magnéticas do material para se obter um estudo detalhado das aplicações deste material na área de telecomunicações.

6.3 Trabalhos Realizados

Foram realizados alguns trabalhos com o material estudado durante o período do mestrado. Dentre eles estão os listados abaixo.

- J. E. V. DE MORAES, R. G. M. DE OLIVEIRA, M. A. S. SILVA, M. M. COSTA, D. X. GOUVEIA, J. GOLDSMITH, T. K. CARROLL AND A. S. B. SOMBRA, **RF and Microwave electrical properties study of the magnetodielectric resonator antenna of the matrix composite [SrFe₁₂O₁₉ (SFO)_{1-x} - BiFeO₃(BFO)_x]**, Journal Of Electronic Materials, 2017.
- J. E. V. DE MORAES, R. G. M. DE OLIVEIRA, M. M. COSTA, A. J. M. SALES, V. L. BESSA, A. R. RODRIGUES, L. F. VASCONCELOS, J. GOLDSMITH, T. K. CARROLL; **Magneto-dielectric properties studies of the matrix composite [SrFe₁₂O₁₉ (SFO)_{1-x} - BiFeO₃(BFO)_x]**, Journal Of Alloys And Compounds, 2017 – Submetido.
- Patente de Invenção - A. S. B. SOMBRA, J. E. V. DE MORAES, R. G. M. DE OLIVEIRA, M. A. S. SILVA, V. L. BESSA E J. CHAVES - **Um novo compósito SrFe₁₂O₁₉ (SFO) e ferrita de bismuto BiFeO₃ (BFO) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero na região de micro-ondas** – BR 10 2017 012722 2.

REFERÊNCIAS

- [1] M.R. MESHRAM, N.K. AGRAWAL, B. SINHA, P.S. MISRA, **Transmission line modeling (TLM) for evaluation of absorption in ferrite based multilayer microwave absorber**, in: tencon 2003. Conf. Conver. Technol. Asia-pacific reg., allied publishers pvt. Ltd, n.d.: pp. 626–630. Doi:10.1109/tencon.2003.1273246.
- [2] A. GOLDMAN, **Modern Ferrite Technology**, 2 ed. United States of American: springer, 2006.
- [3] FRANCISCA MARIA MARTINS PEREIRA. **Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita tipo M ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) para uso em dispositivos eletrônicos**. 2009. Tese (doutorado em química inorgânica) – Universidade Federal do Ceará. Orientador: Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
- [4] R. C. PULLAR, S. G. APPLETON, A. K. BHATTACHARYA; **The manufacture, characterisation and microwave properties of aligned M ferrite fibres**; j. Magn mager mat. 186 (3) (1998) 326-332.
- [5] L. A. BASHKIROV, Y. L. KOSTYUSHKO, **Formation of ferrite chromites $\text{BaFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ in the solid-phase reaction of Fe_2O_3 and Cr_2O_3 with barium or strontium carbonate**, russ. J. Appl. Chem. 78 (3) (2005) 351-355.
- [6] A. J. O. CABRAL. OGASAWARA, T. TAVARES, L. M. **Preparação de Óxido de Ferro Micrométrico para Aplicação em Cerâmicas Magnéticas por Moagem de Alta Energia**, anais 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004 curitiba - pr.
- [7] RAQUEL DE ALMEIDA ROCHA; **Síntese e Caracterização de Nano-Pós de Hexaferrita de Estrôncio produzidos por Moagem de Alta Energia**; Universidade Estadual De Maringá (Pós-Graduação Em Física), 2006.
- [8] F. M. M. PEREIRA, M. R. P. SANTOS, R. S. T. M. SOHN, J. S. ALMEIDA, A. M. L. MEDEIROS, M. M. COSTA, A. S. B. SOMBRA. **Magnetic and dielectric properties of the M-type barium strontium hexaferrite ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) in the RF and microwave (MW) frequency range**, J. Mater Sci: Mater. Electron. 20 (2009) 408–417.
- [9] R. C. BUCHANAN. **Ceramic Materials for Electronics: processing, properties and applications**. 2 Ed. Rev. Expand. United States Of American: Marcel Dekker Inc. 1991.
- [10] SCHMID, H. **Ferroelectrics** 162, 1994, P. 317.

- [11] SPALDIN, N. A., FIEBIG, M. **Science**, VOL. 309, 205, PP. 391-392.
- [12] BALANIS, CONSTANTINE A.; **Teoria de Antenas – Análise e Síntese**; VOL 1; 3ª EDIÇÃO; 2009.
- [13] K. M. LUK AND K. W. LEUNG, **Dielectric Resonator Antennas** (Research Studies Press, 2003).
- [14] K. HANEDA, A. H. MORRISH, **Mossbauer spectroscopy of magnetic small particles with emphasis on barium ferrite**, Phase Trans. 24–26 (1990) 661-690.
- [15] BALANIS, CONSTANTINE A.; **Advanced Engineering Electromagnetics**; 1989.
- [16] M. PARDAVI-HORVATH, **Microwave applications of soft ferrites**, J. Magn. Magn. Mater. 215–216 (2000) 171–183. Doi:10.1016/S0304-8853(00)00106-2.
- [17] K.H.J. BUSCHOW, **New developments in hard magnetic materials**, Netherlands, 1991.
- [18] G. MU, H. SHEN, J. QIU, M. GU, **Microwave absorption properties of composite powders with low density**, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2278–2281. Doi:10.1016/J.Apsusc.2006.04.021.
- [19] GRUPO DE FÍSICA APLICADA EM MATERIAIS- GFAM, **Estruturas Perovskitas**.
- [20] BLAAUW, C., VAN DER WOUDE, F. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, Vol. 6, 1973.
- [21] C. LIU, X. LIU, S. FENG, K.M.U. REHMAN, M. LI, C. ZHANG, H. LI, X. MENG, **Microstructure and magnetic properties of M-type strontium hexagonal ferrites with Y-Co substitution**, J. Magn. Magn. Mater. 436 (2017) 126–129. Doi:10.1016/J.Jmmm.2017.04.040.
- [22] A.A. AL-GHAMDI, F.S. AL-HAZMI, L.S. MEMESH, F.S. SHOKR, L.M. BRONSTEIN, **Evolution of the structure, magnetic and optical properties of Ni 1–x Cu x Fe 2 O 4 spinel ferrites prepared by soft mechanochemical method**, J. Alloys Compd. 712 (2017) 82–89. Doi:10.1016/J.Jallcom.2017.04.052.
- [23] F.M.M. PEREIRA, A.S.B. SOMBRA, **A Review on BaxSr1-xFe12O19 Hexagonal Ferrites for use in Electronic Devices**, Solid State Phenom. 202 (2013) 1–64. doi:10.4028/www.scientific.net/ssp.202.1.

- [24] M.N. RAHAMAN, **Ceramic Processing and Sintering. Second edition**, Missouti, U.S.A, 2003.
- [25] C.C. YANG, Y.J. GUNG, C.C. SHIH, W.C. HUNG, K.H. WU, **Synthesis, infrared and microwave absorbing properties of (BaFe₁₂O₁₉+BaTiO₃)/polyaniline composite**, J. Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 933–938. Doi:10.1016/J.Jmmm.2010.11.072.
- [26] O. AKMAN, H. KAVAS, A. BAYKAL, Z. DURMUS, B. AKTAŞ, H. SÖZERI, **Microwave Absorption Properties of BaFe₁₂O₁₉-TiO₂ Composite Coated with Conducting Polymer**, J. Supercond. Nov. Magn. 26 (2013) 1369–1373. Doi:10.1007/S10948-012-1884-7.
- [27] T. TONG, J. CHEN, D. JIN, J. Cheng, **Preparation and gas sensing characteristics of BiFeO₃ crystallites**, Mater. Lett. 197 (2017) 160–162. Doi:10.1016/J.Matlet.2017.03.091.
- [28] R.G.M. OLIVEIRA, M.C. ROMEU, M.M. COSTA, P.M.. SILVA, J.M.S. FILHO, C.C.M. JUNQUEIRA, A.S.B. SOMBRA, **Impedance spectroscopy study of Na₂Nb₄O₁₁ ceramic matrix by the addition of Bi₂O₃**, J. Alloys Compd. 584 (2014) 295–302. Doi:10.1016/J.Jallcom.2013.08.208.
- [29] X.-Z.YUAN · C.S. · H. WANG, J. ZHANG, **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and Applications**, 2010. doi:0.1007/978-1-84882-846-9.
- [30] HANS-JÜRGEN KESTENBACH, NÁDIA C. P. S. NOCITE, RINALDO GREGÓRIO P, JOACHIM LAOS E JÜRGEN PETERMANN; **Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura**; *Polímeros* Vol.7 No.1 São Carlos Jan./Mar. 1997; Doi: 10.1590/S0104-14281997000100010 - Pdf
- [31] MUNÉVAR CAGIGAS, J. A. **Síntese e caracterização do sistema BiFeO₃ dopado com terras raras (La, Gd)**. Dissertação (Mestrado Em Física). Centro Brasileiro De Pesquisas Físicas, 2009.
- [32] A.M. ABO EL ATA, S.M. ATTIA, **Dielectric dispersion of Y-type hexaferrites at low frequencies**, J. Magn. Magn. Mater. 257 (2003) 165–174. Doi:10.1016/S0304-8853(02)00446-8.

- [33] A.K. JONSCHER, **The “universal” dielectric response**, Nature. 267 (1977) 673–679. Doi:10.1038/267673a0.
- [34] 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.
- [35] CHANG, F., ZHANG, N., YANG, F., WANG, S., SONG, G. J. **PHYS. D: Appl. Phys.** 40, 2007, pp. 7799–7803.
- [36] J. BASHIR, R. SHAHEEN, **Structural and complex AC impedance spectroscopic studies of $A_2\text{CoNbO}_6$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) ordered double perovskites**, SOLID STATE SCI. 13 (2011) 993–999. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.02.003.
- [37] K. LILY, K. KUMARI, R.N.P. PRASAD, CHOUDHARY, **Impedance spectroscopy of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ lead-free ceramic**, J. Alloys Compd. 453 (2008) 325–331. doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.081.
- [38] D.J. NICOLIN, D.F. ROSSONI, L.M.M. JORGE, **Study of uncertainty in the fitting of diffusivity of Fick’s Second Law of Diffusion with the use of Bootstrap Method**, J. Food Eng. 184 (2016) 63–68. doi:10.1016/j.jfoodeng.2016.03.024.
- [39] J. DE SITTER, C. DAUWE, E. DE GRAVE, A. GOVAERT, **On the Mossbauer parameters in BiFeO_3** , Solid State Commun. 18 (1976) 645–646. doi:10.1016/0038-1098(76)91502-7.
- [40] HIGUCHI, Y., TAMURA, H. **Journal of the European Ceramic Society**, 23, 2003, p. 2683–2688.
- [41] PICCOLI, R., NASCIMENTO, G. C., PERDONÁ, C. R., PERUCCHI, P., VITORETTI, P. P., WERNCK, A. S. W.; **A importância da utilização da difração de raios-x na caracterização de argilas**; Centro De Tecnologia Em Cerâmica.
- [42] SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**, Elsevier, Science, Oxford, 2010.
- [43] COSTA, R. C. S. **Estudo Experimental e Numérico de uma Antena Ressonadora Dielétrica Baseada em $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{2/3}\text{Li}_{1/3})\text{O}_3-\square\square$ (CNLTO) e $\text{CaTi}_{1-x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Ln}_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Bi}$ (CNBTO) e Fe (CNFTO)) para Aplicações em**

- Bluetooth**. Dissertação (Mestrado Em Engenharia De Teleinformática). Universidade Federal Do Ceará, 2007.
- [44] HERBERT DE OLIVEIRA RODRIGUES; **Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO_3 (BFO) com aditivos Bi_2O_3 E PbO para aplicação em dispositivos eletrônicos**; Mestrado Em Engenharia De Teleinformática; Universidade Federal Do Ceará; 2010.
- [45] L. PAN, D. CAO, P. JING, J. WANG, AND Q. LIU; NANOSCALE RES. LETT. **10**, 131 (2015)
- [46] MÓNICA ESPERANZA BOLÍVAR GUARÍN; **Estudo das propriedades estruturais e magnéticas em compostos multiferróicos do tipo $\text{Yb}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$ ($x=0;0,25;0,50;0,75$ e 1)**; Programa De Pós-Graduação Em Física; Universidade Federal De Minas Gerais; 2013.
- [47] D.G.R. WILLIAM, D. CALLISTER JR., **An Introduction**, Master. Sci. Eng. (2009).
- [48] A. J. MOULSON AND J. M. HERBERT, **Eletroceramics: Materials, Properties, Applications** (Wiley, 2003).
- [49] A. PETOSA, **Dielectric Resonator Antenna Handbook** (Artech House, 2007).
- [50] H. M. RIETVELD, **Act Crystallogr.** 22, 1997, pp. 151
- [51] MAGDY F. ISKANDER, RORY K. SORENSEN, JAR J. LEE, HEE KYUNG KIM; **Ferrite Phase Shifter and Phase Array Radar System**; Raytheon Co, 2006-01-19.
- [52] JAR J. LEE, JAMES V. STRAHAN; **Planar Ferrite Phase Shifter**; Hughes Aircraft Co, 1992-02-25.
- [53] WILLIAMS CEROZZI BALAN; **Tecnologia em Rádio e TV – Cap 3 – O Espectro de Frequência**; www.willians.pro.br/frequencia/cap3_espectro.htm
- [54] ELSYS BLOG; **Aprenda a diferença entre banda C e Banda Ku**; 2016.
- [55] LUCAS MÁXIMO ALVES; **Aula Teórica de Difração de Raios-X**; 2010.
- [53] J. E. V. DE MORAES, R. G. M. DE OLIVEIRA, A. J. N. DE CASTRO, J. C. SALES, M. A. S. SILVA, J. C. GOES, M. M. COSTA AND A. S. B. SOMBRA, J. ELECTRON. MATER. **46**, 5193 (2017).