



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

TICIANE ALENCAR MAGALHÃES

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DAS ELETROCERÂMICAS YTaO_4 E Y_3TaO_7
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

FORTALEZA

2024

TICIANE ALENCAR MAGALHÃES

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DAS ELETROCERÂMICAS YTaO_4 E Y_3TaO_7 PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M169p Magalhães, Ticiane Alencar.
 Propriedades dielétricas das eletrocerâmicas YTaO₄ e Y₃TaO₇ para aplicação em dispositivos eletrônicos
 / Ticiane Alencar Magalhães. – 2024.
 79 f. : il. color.

 Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
 em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2024.
 Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine..

 1. Eletrocerâmicas. 2. Terras Raras. 3. Radiofrequência. 4. Micro-ondas. I. Título.

CDD 620.11

TICIANE ALENCAR MAGALHÃES

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DAS ELETRO CERÂMICAS $YTaO_4$ E Y_3TaO_7 PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Aprovada em 29 / 07 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antônio Sergio Bezerra Sombra
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Claudio José Reis de Carvalho
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser minha razão de existir e minha força diária, meu sustento em muitos momentos e, por isso, à Ele toda honra e glória.

A minha família, pela compreensão e incentivo durante toda a jornada.

Ao meu orientador, prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, pelo acolhimento, confiança, incentivo e apoio. Obrigada por me fazer acreditar que o ambiente acadêmico pode ser cercado de amor e apoio.

Ao Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva, por todo apoio e ensino durante o processo de pesquisa que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Antônio Sergio Bezerra Sombra, muito obrigada por aceitar o convite de compor a banca de defesa desta tese. É motivo de alegria e honra tê-lo em minha banca.

Ao prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola, componente da banca examinadora, pela gentileza na aceitação do convite e por me atender todas as outras vezes que precisei.

Ao Dr. Claudio José Reis de Carvalho e ao prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho, componentes da banca examinadora, pela gentileza na aceitação do convite.

A secretária Gilvânia de Oliveira Brasil pela atenção e apoio.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pela grande oportunidade de integrar seu quadro discente.

Ao Laboratório de Raios-X - LRX (multiusuários) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelas medidas de raios-X.

A Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura – MEV.

Aos colegas do Grupo de Química de Materiais Avançados - GQMat, pela receptividade e atenção ao longo desses anos.

Aos colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais - LOCEM, por terem compartilhado momentos e conhecimentos valiosos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela concessão da bolsa.

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos.”
(Provérbios 16:3)

RESUMO

O avanço tecnológico tem resultado em um aumento do consumo de terras raras (TR), que são usadas na fabricação de telas de celulares, computadores, geradores eólicos, dentre outras. Dessa classe podem ser destacados os ortotantalatos e tantalatos de TR, representados pela fórmula geral TRTaO_4 e TR_3TaO_7 , respectivamente. Estes são fortes candidatos para aplicações tecnológicas devido a possibilidade de obtenção de uma grande variedade de compostos com diferentes composições. Além disso, as propriedades desses compostos podem ser modificadas em função do elemento TR na composição. Nesta pesquisa foi estudado o processo de síntese das eletrocerâmicas YTaO_4 (monoclínico, $I12/a1$) e Y_3TaO_7 (ortorrômbico, $C222_1$) por reação do estado sólido, onde suas fases foram confirmadas por Difração de Raios-X (DRX), com o objetivo de investigar suas propriedades dielétricas na faixa de radiofrequência (RF) e micro-ondas (MW). Na caracterização morfológica foi observada superfícies porosas com grãos e contorno de grãos bem definidos. O diagrama de Nyquist mostrou processos de relaxação do tipo não-Debye, induzidos por mecanismo termo-ativado, que foram modelados por circuito equivalente R-CPE em paralelo para as duas amostras. As antenas ressoadora dielétricas (DRAs) apresentaram alta permissividade dielétrica ($\epsilon' \geq 10$), e baixa tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) desejados para aplicação em MW (300 MHz à 300 GHz). As medidas do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) para YTaO_4 ($\tau_f = -18,69 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$) e Y_3TaO_7 ($\tau_f = 31,24 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$) conferem às amostras a estabilidade térmica necessária para sua aplicação em MW. Além disso, esses valores possibilitam a obtenção de DRAs em futuras pesquisas com $\tau_f \sim 0$. Os parâmetros de antena das eletrocerâmicas foram obtidos por simulação numérica, onde apresentaram Coeficiente de reflexão (S_{11}) de -41,84 e -44,62 dB; Largura de banda (BW) de 55,00 e 9,58%; Eficiência de 99,45 e 91,87%; Diretividade de 6,03 e 5,90 dBi e Ganho de 6,0 e 5,53; respectivamente. Portanto, a avaliação do comportamento dielétrico das eletrocerâmicas com possível aplicação em dispositivos eletrônicos, como capacitores e DRAs, indicaram grande potencial de aplicação na região MW e RF.

Palavras-chave: eletrocerâmicas; terras raras; radiofrequência; micro-ondas.

ABSTRACT

Technological advances have resulted in an increase in the consumption of rare earths (RE), which are used in the manufacture of cell phone screens, computers, wind turbines, among others. Among these classes, the following stand out: RE orthotantalates and tantalates, represented by the general formula RTaO_4 and TR_3TaO_7 , respectively. These are strong candidates for technological applications due to the possibility of obtaining a wide variety of compounds with different compositions. In addition, the properties of these compounds can be modified depending on the RE element in the composition. This research studied the synthesis process of the electroceramics YTaO_4 (monoclinic, I12/a1) and Y_3TaO_7 (orthorhombic, C222_1) by solid state reaction, where their phases were confirmed by X-ray Diffraction (XRD), with the aim of investigating their dielectric properties in the radiofrequency (RF) and microwave (MW) ranges. In the morphological characterization, porous surfaces with well-defined grains and grain boundaries were observed. The Nyquist diagram showed non-Debye relaxation processes induced by a thermally activated mechanism, which were modeled by a parallel R-CPE equivalent circuit for both samples. The dielectric resonator antennas (DRAs) presented high dielectric permittivity (ϵ') ≥ 10 , and low dielectric loss tangent ($\tan \delta$) desired for MW (300 MHz à 300 GHz) application. The measurements of the temperature coefficient of the resonant frequency (τ_f) for YTaO_4 ($\tau_f = -18.69 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$) and Y_3TaO_7 ($\tau_f = 31.24 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$) confer the samples with the thermal stability required for their application in MW. Furthermore, these values allow obtaining DRAs in future research with $\tau_f \sim 0$. The antenna parameters of the electroceramics were obtained by numerical simulation, where they presented Reflection Coefficient (S_{11}) of -41.84 and -44.62 dB; Bandwidth (BW) of 55.00 and 9.58%; Efficiency of 99.45 and 91.87%; Directivity of 6.03 and 5.90 dBi and Gain of 6.0 and 5.53; respectively. Therefore, the evaluation of the dielectric behavior of the electroceramics with possible application in electronic devices, such as capacitors and DRAs, indicated great potential for application in the MW and RF region.

Keywords: eletroceramics; rare earth; radiofrequency; microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a) Representação do grão e contorno de grão em cerâmica policristalina, (b) circuito elétrico equivalente e (c) diagrama de Nyquist para uma cerâmica ideal	20
Figura 2 -	Diferentes estruturas usadas como DRAs	22
Figura 3 -	DRA acoplado a um circuito de micro-ondas	24
Figura 4 -	Padrão de radiação simulado	25
Figura 5 -	Grupos dos metais lantanídeos e das TR em destaque na Tabela Periódica ...	26
Figura 6 -	Ordem cronológica da separação das terras (a) céricas e (b) ítricas a partir das misturas consideradas como elementos puros	28
Figura 7 -	Estrutura cristalina monoclinica das cerâmicas M' - YTaO ₄ à esquerda e M - YTaO ₄ à direita	33
Figura 8 -	As células unitárias na estrutura cristalina Y ₃ TaO ₇ são representadas por linhas pretas tracejadas. (a) O modelo idealizado com cátions é visto com esferas na cor areia que são os átomos de Ta e as esferas nas cores laranja e azul-petróleo que são os átomos de Y de 7 e 8 coordenadas, respectivamente. Os respectivos poliedros de coordenação são representados em tons semelhantes, todavia os poliedros YO ₇ não são mostrados. (b) Vista ao longo de [001] da estrutura resultante do refinamento GSAS usando a simetria Ccmm. As esferas magentas menores são os locais de oxigênio de 16 h e as esferas brancas representam três locais de oxigênio 4 a. (c) Vista ao longo de [001] da estrutura resultante do refinamento GSAS usando simetria C222 ₁ . As esferas vermelhas e verdes representam dois sítios de oxigênio 8 c, enquanto as esferas brancas são três sítios de oxigênio 4 a. Para facilitar a comparação a estrutura C222 ₁ é deslocada em ¼ c ao longo de [001]	35
Figura 9 -	Fluxograma para a obtenção e caracterização das eletrocerâmicas YTaO ₄ e Y ₃ TaO ₇	37
Figura 10 -	Esquema usado para obter as medidas de ε' e $tg \delta$ através do método de Hakki-Coleman	41
Figura 11 -	Difratograma da eletrocerâmica YTaO ₄ com estrutura do tipo M'-YTaO ₄	43
Figura 12 -	Micrografia da cerâmica YTaO ₄ sintetizada a 1300 °C com ampliação de	

20000 x	45
Figura 13 - Espectros normalizados Z''/Z''_{max} no intervalo de temperatura de 643 à 723 K	46
Figura 14 - Espectros normalizados M''/M''_{max} em diversas temperaturas	47
Figura 15 - Espectros de σ' com a variação da temperatura	48
Figura 16 - Comparativo da E_a obtida em função da temperatura através da Z'' , M'' e σ'	49
Figura 17 - Gráfico de impedância complexa (Z'' x Z') obtidos em diferentes temperaturas para a eletrocerâmica $YTaO_4$. As medidas de impedância foram representadas na faixa de frequência de 1 Hz – 10 MHz	50
Figura 18 - Circuito elétrico equivalente usado no ajuste dos espectros de impedância da eletrocerâmica $YTaO_4$	51
Figura 19 - Esquema usado na obtenção dos parâmetros experimentais e simulados de uma DRA	54
Figura 20 - Parâmetro S_{11} experimental e simulado para o $YTaO_4$	56
Figura 21 - Diagrama de radiação 2D do DRA proposto no plano E ($f = 0^\circ$) e H ($f = 90^\circ$) na frequência 5,77 GHz	57
Figura 22 - Difractogramas observado e calculado para a eletrocerâmica Y_3TaO_7 com estrutura do tipo weberita.	58
Figura 23 - Micrografia obtida da superfície de fratura da cerâmica Y_3TaO_7 com ampliação de 25000 x.	60
Figura 24 - Espectros normalizados Z''/Z''_{max} em função da temperatura	61
Figura 25 - Deslocamento dos espectros normalizados M''/M''_{max} para a faixa de temperatura 603 – 723 K	61
Figura 26 - Espectro de σ' em função da temperatura.	62
Figura 27 - E_a obtida para os espectros de Z'' , M'' e σ'	63
Figura 28 - Gráfico de impedância complexa (Z'' x Z') obtido com a variação da temperatura para a eletrocerâmica Y_3TaO_7 na faixa de frequência de 1 Hz – 10 MHz.	64
Figura 29 - Parâmetro S_{11} experimental e simulado para o Y_3TaO_7	67
Figura 30 - Padrão de radiação 2D do DRA proposto no plano E ($f = 0^\circ$) e H ($f = 90^\circ$) na frequência 5,01 GHz	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros obtidos com o refinamento de Rietveld para a fase YTbO_4	44
Tabela 2 -	Parâmetros de ajuste R, P e N obtidos para a amostra YTbO_4	52
Tabela 3 -	Parâmetros experimentais e simulados para a amostra YTbO_4	55
Tabela 4 -	Parâmetros obtidos com o refinamento de Rietveld para a fase Y_3TbO_7 sintetizada à 1500 °C.	59
Tabela 5 -	Parâmetros de ajuste R, P e N obtidos para a amostra Y_3TbO_7	65
Tabela 6 -	Medidas experimentais e simuladas para os parâmetros de amostra	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRA	Antenas ressoadoras dielétricas
ASTM	<i>American Society Testing and Materials</i>
Y^*	Admitância complexa
Y'	Componente real da admitância complexa
Y''	Componente imaginária da admitância complexa
ac	Corrente alternada
C	Capacitor
C_0	Capacitância no vácuo
σ'	Componente real da condutividade
τ_f	Coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
S_{11}	Coeficiente de reflexão
DRX	Difração de raios-X
E_a	Energia de ativação
CPE	Elemento de fase constante
H	Eficiência
EI	Espectroscopia de impedância
f_0	Frequência de ressonância
M	Fator de inter-relação
R_{wp}	Fator residual de perfil ponderado
HFSS	<i>High Frequency Structure Simulator</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IEEE	<i>Institute of Electrical and Electronics Engineers</i>
χ^2	Indicador de qualidade do ajuste
I^*	Imitância complexa
I'	Componente real da imitância complexa
I''	Componente imaginária imitância complexa
Z^*	Impedância complexa
Z'	Componente real da impedância complexa
Z''	Componente imaginária da impedância complexa
BW	Largura de banda

M^*	Módulo elétrico complexo
M'	Componente real do módulo elétrico complexo
M''	Componente imaginária do módulo elétrico complexo
MW	Micro-ondas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TRTaO ₄	Ortotantalatos de TR
YTaO ₄	Ortotantalato de Ítrio
ε^*	Permissividade dielétrica complexa
ε'	Componente real da permissividade dielétrica complexa
ε''	Componente imaginária da permissividade dielétrica complexa
DR	Ressonadores dielétricos
R	Resistor
RF	Radiofrequência
TBCs	Revestimento de barreira térmica
R_p	Resíduo esperado
TR	Terra rara
TR ₃ TaO ₇	Tantalatos de TR
Y ₃ TaO ₇	Tantalato de Ítrio
DFT	Teoria funcional da densidade
T	Tempo de relaxação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Formalismos da Espectroscopia de Impedância (EI)	18
3.2	Antena Ressoradora Dielétrica (DRA)	21
3.2.1	<i>Coeficiente de Reflexão (S_{11}), Frequência de Ressonância (f_0) e Largura de Banda (BW)</i>	23
3.2.2	<i>Impedância e Ganho</i>	24
3.2.2.1	<i>Ganho Absoluto</i>	24
3.2.2.2	<i>Ganho Relativo</i>	25
3.2.3	<i>Diagrama de Radiação</i>	25
3.3	Terras Raras (TR): Histórico e Propriedades	26
3.3.1	<i>Histórico</i>	26
3.3.2	<i>Propriedades</i>	28
3.4	Ortotantalato de Ítrio - $YTaO_4$	30
3.5	Tantalato de Ítrio - Y_3TaO_7	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Processamento das Eletrocerâmicas $YTaO_4$ e Y_3TaO_7	38
4.2	Técnica de Caracterização Estrutural	39
4.2.1	<i>Difração de Raios-X</i>	39
4.3	Técnica de Caracterização Morfológica	39
4.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	39
4.4	Técnica de Caracterização Elétrica e Dielétrica	40
4.4.1	<i>Espectroscopia de Impedância</i>	40
4.4.2	<i>Medidas de Antenas</i>	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Ortotantalato de Ítrio - $YTaO_4$	43
5.1.1	<i>Caracterização Estrutural e Morfológica</i>	43
5.1.2	<i>Espectroscopia de Impedância</i>	45

5.1.2.1	<i>Energia de Ativação</i>	48
5.1.2.2	<i>Análise por Circuito Equivalente</i>	49
5.1.3	<i>Caracterização em MW</i>	52
5.1.3.1	<i>Simulação Numérica – HFSS</i>	53
5.2	<i>Tantalato de Ítrio – Y₃TaO₇</i>	58
5.2.1	<i>Caracterização Estrutural e Morfológica</i>	58
5.2.2	<i>Espectroscopia de Impedância</i>	60
5.2.2.1	<i>Energia de Ativação</i>	63
5.2.2.2	<i>Análise por Circuito Equivalente</i>	63
5.2.3	<i>Caracterização em MW</i>	65
5.2.3.1	<i>Simulação Numérica – HFSS</i>	66
6	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Cerâmica é um material formado pelo agrupamento de compostos que podem ter estrutura cristalina, parcialmente cristalina ou vítrea (amorfa), segundo a ASTM – *American Society Testing and Materials*. Tais compostos, inorgânicos e não metálicos, podem ser formados por processos térmicos a partir de seu resfriamento (CALLISTER; RETHWISCH, 2013). Nos últimos anos, a pesquisa sobre materiais cerâmicos vem evoluindo rápido, principalmente em áreas onde os mesmos tem sido amplamente usado como antenas, capacitores, sensores, catalisadores, bem como em LEDs para dispositivos eletrônicos (CASTRO, 2014; SILVA et al., 2019). O investimento em materiais especificamente projetados com a garantia da manutenção da estabilidade estrutural é um requisito necessário para o crescente desenvolvimento tecnológico (GUSSEV et al., 2020).

Por trás da revolução digital, as terras raras (TR) têm sido uma “força-motriz”, mostrando-se como componentes essenciais de uma grande variedade de dispositivos eletrônicos. Dentre as aplicações já estabelecidas em diferentes campos, como exemplo da potencialidade das TR, temos o seu uso em catálise no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, ainda, no tratamento de emissões automotivas e processos de craqueamento de frações de petróleo (estabilização de zeólitas). Ímãs permanentes usados em motores, relógios, tubos de MW, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética e separação magnética. Além disso, aplicações em luminescência como aparelhos de televisão, tablets, fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios- γ e elétrons). Para aplicação como lasers, as TR são usadas em espectroscopia como fonte de luz, corte de semicondutores, micro-soldas e perfuração de áreas diminutas, odontologia e medicina (SIQUEIRA, 2013; MARTINS; ISOLANI, 2005).

Portanto, as TR passaram a ganhar novo uso com o desenvolvimento tecnológico (MARTINS; ISOLANI, 2005). Dentro desse contexto, as cerâmicas de óxido complexo com íons TR são fortes candidatas para uma série de aplicações e têm atraído grande atenção em muitos campos tecnológicos com base em suas estruturas cristalinas, estabilidade química e ampla variedade de substituição de cátions (TORRES-MARTÍNEZ; RUÍZ-GÓMEZ; MOCTEZUMA, 2017). Íons TR são elementos constituintes das eletrocerâmicas estudadas neste trabalho. Dentre os diversos óxidos complexos estudados na literatura, o ABO_4 (A – íon de TR, B – elementos do grupo V – V, Nb ou Ta) e Ln_3MO_7 (Ln – lantanídeo trivalente ou

ítrio e M – cátion de metal pentavalente) tem mostrado ser bastante promissor por ser um material versátil com diferentes possibilidades de aplicação.

Os materiais cerâmicos do tipo weberita (Ln_3MO_7) possuem uma enorme diversidade composicional e ganham grande atração como materiais funcionais devido ao seu comportamento magnético, dielétrico e fotocatalítico (CHINAGLIA, 2008; HINATSU; DOI, 2017; MACDONALD, 1992; RODRIGUES; GUERRA, 2015; SINCLAIR, 1995; WANG et al., 2016; YANG et al., 2020). A literatura mostra através de estudos da análise de dados de difração e funções de distribuição de pares que o modelo estrutural $\text{C}222_1$ ortorrômbico é o mais apropriado para o composto do tipo weberita (Y_3TaO_7), que pode ser descrito com 6 cátions de tântalo (Ta^{5+}) formando octaedros TaO_6 inclinados compartilhando um átomo de oxigênio (O) e, 8 e 7 cátions de ítrio (Y^{3+}) coordenados que formam cubos distorcidos YO_8 e YO_7 , respectivamente (GUSSEV et al., 2020).

Do ponto de vista químico, os materiais ABO_4 são atrativos devido a possibilidade de combinação de diversos elementos na sua estequiometria básica formando uma gama de estruturas e fases com variadas funcionalidades (SIQUEIRA, 2013). O YTao_4 pode apresentar três fases cristalinas, a fase tetragonal (t- YTao_4) e as duas fases monoclinicas (M – YTao_4 ou M' – YTao_4) em baixa temperatura. A célula unitária de M – YTao_4 é formada com o átomo de Ta coordenado a quatro átomos de O em um tetraedro distorcido, enquanto o átomo de Ta em M' – YTao_4 é coordenado a seis átomos de O que formam um octaedro distorcido (YANG et al., 2020). A eletrocerâmica YTao_4 tem grande potencial para aplicação como revestimento de barreira térmica (TBCs) devido as suas excelentes propriedades termofísicas e mecânicas (WANG et al., 2016; YANG et al., 2020).

O presente estudo teve como foco investigar o processo de síntese das eletrocerâmicas YTao_4 e Y_3TaO_7 por reação do estado sólido, bem como avaliar suas propriedades estruturais e dielétricas, visto a dificuldade no processamento dessas amostras de grande importância científica e tecnológica. A caracterização estrutural das eletrocerâmicas foi realizada por difração de raios-X (DRX). A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo de suas propriedades dielétricas na região de radiofrequência (RF), com variação de temperatura, foram analisadas por espectroscopia de impedância complexa (EIC). As propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas (MW) foram obtidas por meio das medidas de antenas à temperatura ambiente. Além disso, os parâmetros de antenas ressoadoras dielétricas (DRA) foram estudados por simulação numérica via *High Frequency Structure Simulator* (HFSS). Estas análises foram realizadas

com o intuito de obter novos materiais cerâmicos que operem na região de MW e RF para futuras aplicações em dispositivos eletrônicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Sintetizar, caracterizar e investigar as propriedades dielétricas na região de radiofrequência e micro-ondas das eletrocerâmicas YTaO_4 e Y_3TaO_7 .

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar as eletrocerâmicas YTaO_4 e Y_3TaO_7 pelo método de reação do estado sólido;
- Confirmar através da DRX a obtenção da estrutura cristalina para cada composição;
- Obter informações sobre a morfologia do material sintetizado por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Empregar a Espectroscopia de Impedância Complexa, com variação de temperatura, no estudo das propriedades elétricas e dielétricas dos materiais cerâmicos produzidos;
- Explorar as propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas das amostras sintetizadas;
- Avaliar os parâmetros de antenas ressoadoras dielétricas por simulação numérica via *High Frequency Structure Simulator*;
- Analisar as propriedades elétricas e dielétricas do material final, e propor aplicações futuras em dispositivos eletrônicos na região de RF e MW;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Formalismos da Espectroscopia de Impedância (EI)

A EI é uma técnica de caracterização elétrica que estuda a dependência entre a resposta de um sistema e a frequência do estímulo aplicado, seguida da análise dessa resposta, no intuito de obter informações acerca das propriedades físicas e químicas do sistema. O uso dessa ferramenta é usualmente simples, onde os resultados obtidos são correlacionados com as propriedades dielétricas, efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e condutividade em sólidos, com o uso de termos que envolvem variáveis complexas (MACDONALD, 1992; RODRIGUES; GUERRA, 2015). No entanto, isso só é possível através de medidas de condutividade em corrente alternada (ac) no intervalo de frequência entre 10^{-4} Hz e 10^7 Hz. Além disso, são obtidas informações adicionais como mecanismos de condução e polarização dielétrica, não sendo possível por meio de medidas da condutividade em corrente contínua (dc), visto que as medidas de ‘dc’ fornecem unicamente o valor da condutividade total, e não fornece informações acerca das diferentes contribuições e mecanismos de relaxação possíveis de ocorrer em determinados materiais (RODRIGUES; GUERRA, 2015).

Através da ferramenta de EI, são obtidas as propriedades elétricas a partir de um conjunto de medidas de impedância complexa Z^* , dentro de um intervalo de frequências (ω). As medidas experimentais de EI são estudadas basicamente através de quatro formalismos complexos: a) impedância, Z^* ; b) admitância, Y^* ; c) módulo elétrico, M^* e d) permissividade dielétrica, ϵ^* . Uma forma mais geral, chamada imitância, $I^* = I' - jI''$, onde I' e I'' são as componentes real e imaginária, respectivamente, pode ser usada para denotar qualquer um dos formalismos anteriores. Os formalismos derivados da impedância elétrica são apresentados abaixo, onde é considerado o fator de inter-relação $\mu = j\omega C_0$, sendo $\omega = 2\pi f$ a frequência angular e C_0 a capacitância no vácuo (RODRIGUES; GUERRA, 2015).

A grandeza característica da EI que está relacionada com a resistência imposta por uma amostra à passagem de corrente é a impedância (Z^*). A noção de resistência precisa ser ampliada em um circuito ac, visto que os capacitores e indutores também dificultam a passagem de correntes alternadas. Essas resistências chamamos de reatância, no entanto à ação conjunta de resistências e reatâncias denominamos impedância (CHINAGLIA, 2008). A impedância complexa Z^* a partir das componentes real (Z') e imaginária (Z'') é expressa como:

$$Z^* = Z' - jZ'' = 1 / j\omega C_0 \epsilon^* \quad (1)$$

Geralmente as contribuições resistivas são atribuídas a parte real Z' , e as contribuições capacitivas e indutivas, a parte imaginária Z'' (SINCLAIR, 1995).

A admitância complexa (Y^*) é definida como o inverso da impedância complexa Z^* , entretanto, é diretamente proporcional à permissividade complexa e é a primeira quantidade complexa que se relaciona com Z^* , como visto abaixo:

$$Y^* = 1 / Z^* = Y' + jY'' = j\omega C_0 \epsilon^* \quad (2)$$

onde a parte real Y' da admitância é a condutância e a parte imaginária Y'' é a susceptância (BARSOUKOV, E.; MACDONALD, 2005).

O módulo elétrico (M^*) é uma quantidade diretamente proporcional à impedância complexa, Z^* , conforme equação:

$$M^* = M' + jM'' = 1/\epsilon^* = j\omega C_0 Z^* \quad (3)$$

onde M' e M'' são as partes reais e imaginárias do módulo, respectivamente (DAS; CHOUDHARY, 2021; RENJU; RAO, 2021).

Quando um campo elétrico é aplicado em modo alternado ac, esse campo polariza o material e os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação do campo. Portanto, uma dissipação de energia é originada através do campo oscilante e da reorientação dos dipolos que ficam defasados. Esse efeito é conhecido como relaxação dielétrica e é quantificado pela permissividade complexa (RODRIGUES; GUERRA, 2015), definida como o inverso do módulo elétrico:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = 1/M^* \quad (4)$$

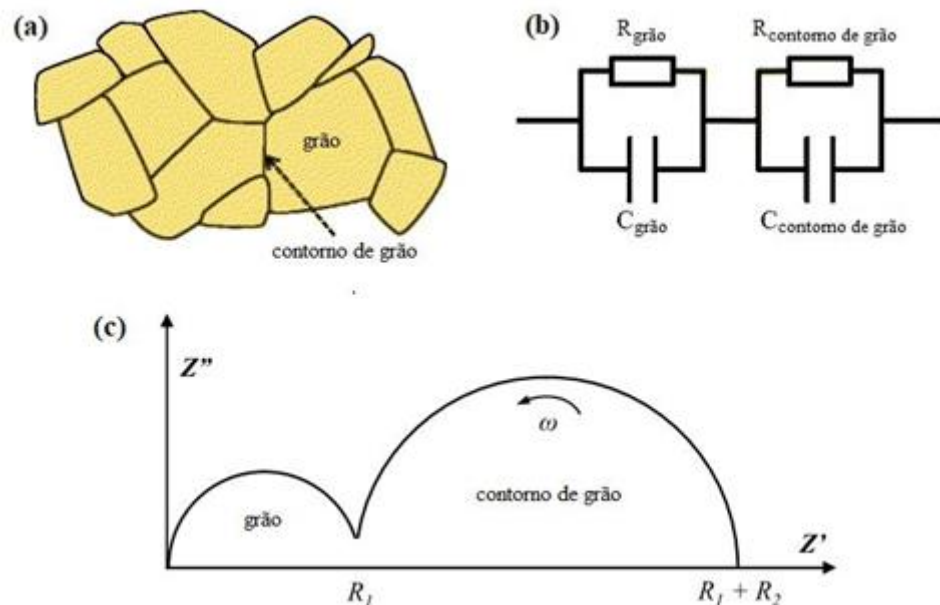
onde a parte real ϵ' é a permissividade relativa associada ao processo de polarização (ALINE, 2005), enquanto ϵ'' é o fator de dissipação dielétrica do material (FERSI; CHAABANE; GARGOURI, 2016).

Diversos modelos publicados na literatura possibilitam o estudo da relaxação dielétrica de materiais. O modelo proposto por Peter J. W. Debye (1929) é o mais simples e a partir dele outros modelos foram desenvolvidos por Cole e Cole (1941), Cole e Davidson

(1951) e Havriliak e Negami (1967), para explicar resultados experimentais através de equações empíricas. De acordo com o modelo de Debye (1929) os dipolos sofrem relaxação individualmente sem que haja interação entre eles, no entanto, podem ser submetidos à força de atrito devido a forças viscosas entre os dipolos e o solvente (BAKER-JARVIS, J.; KIM, 2012).

Cerâmicas policristalinas tem suas características elétricas fortemente influenciadas pelos efeitos de grão e contorno de grão por meio de relações complexas, mecanismos de condução de cargas e barreiras energéticas (BRAUN, 2017). A compreensão dos processos de condução e polarização decorrentes da aplicação do campo são facilitadas ao abordar os resultados de impedância dos materiais de maneira análoga a componentes eletrônicos (resistores, capacitores e/ou indutores) ideais. Tais efeitos podem ser representados de forma simples através de circuitos equivalentes como na Figura 1, que mostra um exemplo típico para uma cerâmica ideal (HOLANDA, 2022).

Figura 1 – (a) Representação do grão e contorno de grão em cerâmica policristalina, (b) circuito elétrico equivalente e (c) diagrama de Nyquist para uma cerâmica ideal.



Fonte: (BRAUN, 2017).

As medidas de σ são de grande importância na caracterização elétrica e dielétrica de eletrocerâmicas devido fornecerem informações importantes sobre os mecanismos de condução. A condutividade complexa é escrita como:

$$\sigma = \sigma' + j\sigma'' \quad (5)$$

onde σ' é a componente real e σ'' é a componente imaginária (KAO, 2004).

Uma propriedade importante dos materiais é a condutividade da corrente alternada (ac) que mede sua capacidade de conduzir corrente elétrica quando expostos à campos elétricos alternados. Tal propriedade é complexa e depende de diversos fatores, como o tipo de material, composição, estrutura, temperatura e frequência da corrente ac. Materiais dielétricos isolantes, que podem armazenar e liberar energia elétrica, comumente têm condutividade ac dependente da frequência (KHATOON et al., 2024). A condutividade ac (σ_{ac}) mostra a dependência da σ em relação à f , através de uma lei empírica descrita pela primeira vez por Jonscher (1977) (DAS; CHOUDHARY, 2021; GALEANO et al., 2020), como:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (6)$$

onde σ_0 é condutividade dc, A e n são parâmetros de natureza empírica, em que A é uma constante termicamente ativada e n ($0 \leq n \leq 1$) depende da temperatura.

Na região de baixa frequência apresentam baixa condutividade ac e comportam-se como isolantes, enquanto em frequências maiores apresentam condução como resultado do salto de elétrons ou movimento de íons (KHATOON et al., 2024). É visto que a σ_{ac} também depende da temperatura e que existem barreiras energéticas para a condutividade conhecida como energia de ativação (E_a). A partir desse conceito é possível conhecer as propriedades condutivas termicamente ativada dos materiais, que contribuem para o entendimento dos mecanismos de condução (VASCONCELOS et al., 2021). O cálculo da E_a pode ser feito como descrito abaixo:

$$\ln\sigma_{dc} = \ln\sigma_0 - (E_a/k_B T) \quad (7)$$

onde $k_B = 8,6173 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ é a constante de Boltzmann e T é temperatura em K. O valor da E_a pode ser obtido através do coeficiente angular da reta no gráfico de Arrhenius ($\ln\sigma_{dc}$ versus $1/T$) (BARSOUKOV, E.; MACDONALD, 2005).

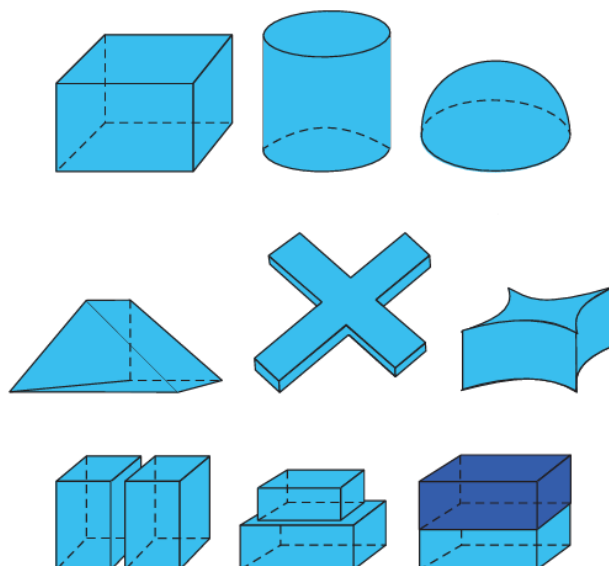
3.2 Antena Ressoradora Dielétrica (DRA)

Uma antena é um dispositivo que irradia ou capta ondas eletromagnéticas no espaço de acordo com membros do Comitê de Antenas e Guias de Onda do Grupo de Antenas e Propagação do IEEE. Segundo Balanis, é uma estrutura intermediária entre o espaço livre e uma linha de transmissão. A linha de transmissão é usada para transportar energia eletromagnética da fonte de transmissão à antena ou da antena ao receptor, e pode ter a forma de um cabo coaxial ou um guia de onda (BALANIS, 2009).

A primeira estrutura DRA foi inicialmente descrita por Robert Richtmyer no ano de 1939. Entretanto, na década de 1980 Long et al. ampliou o estudo (KUSHWAHA, 2023) com investigações ligada às características das formas retangulares, cilíndricas e hemisféricas. Também foi analisado os modos ressonantes, padrões de irradiação e métodos do modo de excitação. Dessa forma, foi visto que os ressoadores dielétricos poderiam ser usados como antenas em diversas aplicações em telecomunicações (PETOSA, 2007).

Para tanto diversos tipos de antenas foram desenvolvidas para atender a demanda de diferentes mercados, devido ao crescente desenvolvimento de tecnologias modernas de comunicação sem fio (LUO et al., 2021). As formas geométricas dos ressoadores dielétricos mais populares são os cilíndricos e os retangulares, sendo os esféricos/hemisféricos, em forma de cruz e supermoldados mais complexos (KEYROUZ; CARATELLI, 2016), como visto na Figura 2:

Figura 2 – Diferentes estruturas usadas como DRAs.



Fonte: (KEYROUZ; CARATELLI, 2016)

As DRAs são dispositivos sintetizados a partir de materiais cerâmicos de baixas perdas e com constantes dielétricas altas ($\epsilon' \geq 10$), tornando possível a obtenção de elementos compactos com alto grau de flexibilidade e versatilidade, o que possibilita compreender diversos requisitos físicos/elétricos de inúmeras aplicações em sistemas de comunicação. Além disso, as características elétricas do material dielétrico também agregam vantagens às DRAs (VIEIRA, 2019). A escolha de um material com baixas perdas permite manter uma alta eficiência de irradiação, resultado da ausência de ondas de superfície e perdas mínimas nos condutores relativos à antena. Para o controle do tamanho físico e largura de banda da antena é possível usar uma extensa faixa de valores de constantes dielétricas ($10 \leq \epsilon_r \leq 100$). É comum o uso de uma ϵ' relativamente baixa para melhorar a eficiência de irradiação da antena, no entanto o uso de altos valores de ϵ' é o ideal para a obtenção de antenas de perfil baixo operando em frequências relativamente baixas (VIEIRA, 2019).

3.2.1 Coeficiente de Reflexão (S_{11}), Frequência de Ressonância (f_0) e Largura de Banda (BW)

A razão entre a potência refletida e a potência incidente da antena fornece o coeficiente de reflexão (S_{11}) que é um importante dado usado para analisar o funcionamento de uma antena. Uma boa transferência de potência para a carga é obtida com um baixo valor de S_{11} , possibilitando que as antenas possam ser usadas para fins comerciais e tecnológicos. A frequência de ressonância (f_r), ou frequência de operação, de uma antena é o valor da frequência onde S_{11} assume o menor valor podendo ser igual ou inferior a -10 dB (MADHURI; RAJAN; GANESANPOTTI, 2023; PETOSA, 2007).

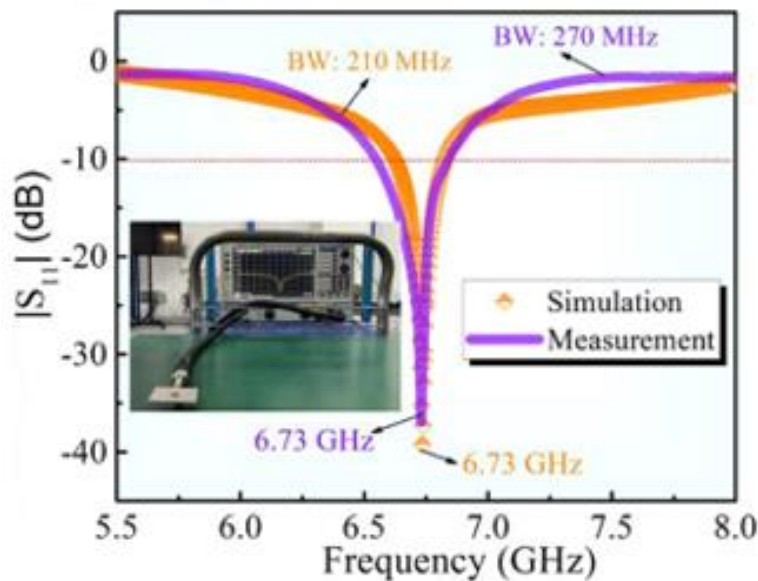
Enquanto, a BW é a faixa de frequência em que o desempenho da antena obedece à padrões específicos. É nesse intervalo, entre dois pontos, que S_{11} é igual ou menor a -10 dB (BALANIS, 2009). A BW de uma DRA está relacionada com o fator Q (PETOSA, 2007), dessa forma:

$$BW = \frac{s-1}{Q\sqrt{s}} = \frac{\Delta f}{f_0} \quad (8)$$

onde s é a relação de onda estacionária de tensão máxima aceitável (VSWR); Q é o fator de qualidade; Δf é a largura de banda absoluta e f_0 é a frequência de ressonância.

Em resumo, a BW é essencial para conseguir seletividade e estabilidade de frequência nos componentes transmissores de micro-ondas e, a estabilidade desses componentes em diferentes temperaturas é garantida com um baixo coeficiente de temperatura da frequência ressonante ($\tau_f \sim 0$) (SILVA, 2022). A Figura 3, mostra um espectro típico de S_{11} e a sua relação com f_0 e BW de uma antena.

Figura 3 - DRA acoplado a um circuito de micro-ondas.



Fonte: (WU et al., 2024)

3.2.2 Impedância e Ganho

A impedância de entrada é a impedância da antena em seus terminais ou a razão entre a tensão e a corrente em um par de terminais ou, ainda, a razão entre componentes apropriadas de campos elétrico e magnético em um ponto. O ganho (absoluto e relativo) é um parâmetro muito usado na análise do desempenho de antenas, descrito como a razão entre a intensidade de radiação, em uma dada direção, e a intensidade de radiação que seria obtida se a potência aceita pela antena fosse radiada isotropicamente (J. R. JAMES AND P. S. HALL, 1989; JORGE EVERALDO DE OLIVEIRA, 2019). A intensidade de radiação correspondente à potência radiada isotropicamente é igual à potência aceita pela antena (potência de entrada) dividida por 4π (BALANIS, 2009).

3.2.2.1 Ganho Absoluto

Admitindo que a potência ativa de entrada seja emitida isotropicamente pela antena, o ganho absoluto é definido como a razão entre a máxima intensidade de radiação emitida pela antena e a intensidade média obtida. A intensidade de radiação obtida para uma antena isotrópica, considerando que P_{in} é potência ativa de entrada da antena, é representado pela Equação abaixo:

$$U_0 = \frac{P_{in}}{4\pi} \quad (9)$$

O ganho da antena é obtido pela Equação:

$$G = \frac{4\pi U_{max}}{P_{in}} \quad (10)$$

Em resumo, para uma antena sem perdas $P_{in} = P_{rad}$ e o ganho absoluto é igual à diretividade (OLIVEIRA, 2019).

3.2.2.2 Ganho Relativo

Em relação a uma antena de referência, o ganho relativo de uma antena é definido pela Equação abaixo:

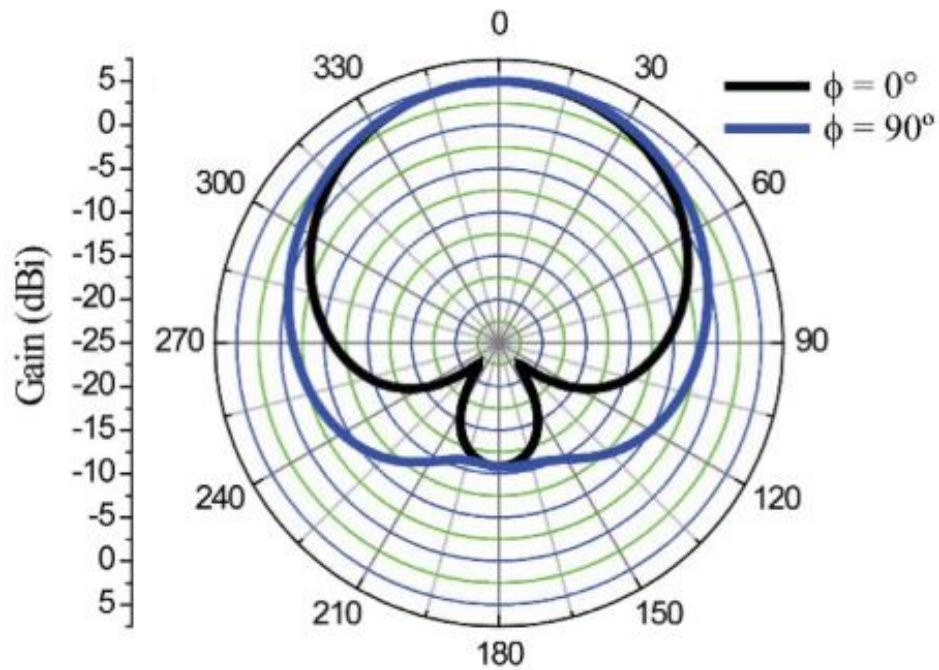
$$g = \frac{G}{G_0} \quad (11)$$

onde G e G_0 é o ganho da antena em análise e o da antena de referência, respectivamente (OLIVEIRA, 2019).

3.2.3 - Diagrama de Radiação

O diagrama de radiação é uma representação gráfica, em duas ou três dimensões, das propriedades de uma antena em função das coordenadas espaciais (OLIVEIRA, 2019),
Figura 4:

Figura 4 - Padrão de radiação simulado.



Fonte: (PAIVA et al., 2018).

3.3 Terras Raras (TR): Histórico e Propriedades

3.3.1 Histórico

O grupo de elementos conhecido como TR inclui os metais lantanídeos, localizados na tabela periódica compreendido entre o lantânio (La, $Z = 57$) e o lutécio (Lu, $Z = 71$), além de dois elementos do grupo IIIB: escândio (Sc, $Z = 21$) e ítrio (Y, $Z = 39$), Figura 5 (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Figura 5 – Grupos dos metais lantanídeos e das TR em destaque na Tabela Periódica.

Diagrama da Tabela Periódica com os grupos dos metais lantanídeos e das Terras Raras destacados. A Tabela Periódica é mostrada com as células coloridas: cinza para metais de transição, amarelo para metais de transição de cobre, azul para gases nobres e verde para lantanídeos e terras raras. Um retângulo vermelho na primeira coluna da terceira linha indica a posição dos lantanídeos e terras raras. Uma seta verde aponta para a linha dos lantanídeos, e uma seta vermelha aponta para a coluna das terras raras.

Sc	Terras Raras													
Y														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Fonte: (SOUSA FILHO; SERRA, 2014)

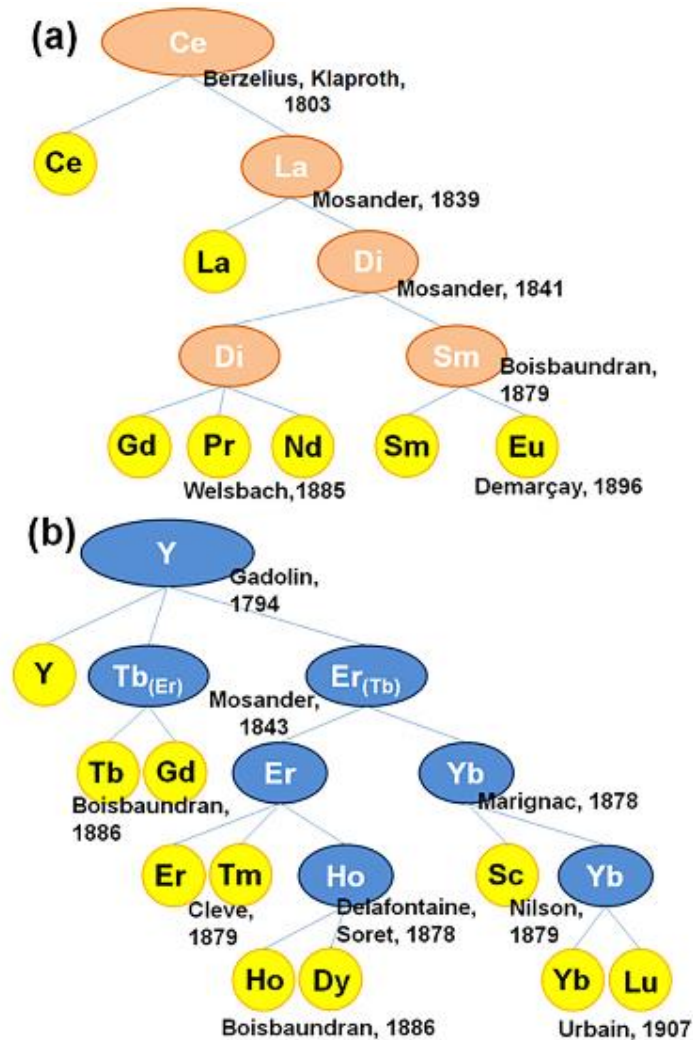
A expressão “terras” é devido ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era designada à óxidos metálicos (assim como em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”). Enquanto o termo “raras” é resultado de que tais elementos foram de início encontrados somente em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo consideravelmente complexa a sua separação. Dessa forma, a expressão “terras raras” emite uma ideia errônea acerca desse grupo, já que designa elementos de natureza metálica (e não propriamente seus óxidos ou terras), cuja abundância na crosta terrestre é consideravelmente alta, ao contrário do que se pode pensar. Cério, lantânio e neodímio são mais abundantes do que cobalto, níquel e chumbo; já os mais raros, túlio e lutécio, possuem ocorrência maior do que a prata e os metais do grupo da platina (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

O sueco Axel Frederik Cronstedt descobre em 1771 um novo mineral, a “pedra pesada de Bastnäs”, posteriormente chamado de cerita, sendo o primeiro registro histórico

sobre as TR. Na época, acreditou-se que o mineral tratava-se de um silicato de cálcio e ferro, após séries de análises, sendo que as TR, então desconhecidas, foram confundidas com o cálcio. Todavia, o início da Química das TR comumente atribui-se ao também sueco Carl Axel Arrhenius, com a descoberta em 1787 da iterbita (mineral posteriormente chamado de gadolinita). O isolamento da terra batizada de ítria foi realizada a partir desse mineral, em 1794, pelo finlandês Johan Gadolin, considerado o pai da Química das TR, reconhecendo o ítrio como um novo elemento químico e pensando tratar-se do óxido de ítrio puro. Ou seja, tratava-se de uma mistura de óxidos atualmente conhecida como terras ítricas, isto é, os óxidos do ítrio e dos lantanídeos pesados (Gd - Lu) (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Em 1803, ocorreu o mesmo com o isolamento da céria (supostamente óxido de cério puro) a partir da cerita feita por Martin Heinrich Klaproth, na Alemanha, e por Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger, na Suécia (independentemente). A céria era, na verdade, uma mistura das chamadas terras céricas, isto é, de óxidos dos lantanídeos leves (La-Eu, com exceção do promécio, a única das TR que não apresenta isótopos estáveis). O início de uma extensa e complexa série de trabalhos de separação e identificação de novos elementos, a partir dos óxidos supostamente puros, se deu com a descoberta desses dois novos elementos, Figura 6 (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Figura 6 - Ordem cronológica da separação das terras (a) céricas e (b) ítricas a partir das misturas consideradas como elementos puros.



Fonte: (SOUSA FILHO; SERRA, 2014)

3.3.2 Propriedades

Como consequência da configuração eletrônica dos lantanídeos suas propriedades químicas e físicas são muito semelhantes. Os átomos neutros têm em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$, exceto o lantânio que no estado fundamental não possui elétron f . Mas, para os íons trivalentes é visto um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser abreviada em: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ (DAS; CHOUDHARY, 2021; MARTINS; ISOLANI, 2005).

O estado de oxidação (+III) é o mais comum e característico da maior parte dos compostos de TR, sendo o mais estável termodinamicamente e, não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. O estado de oxidação (+II), mesmo que notado para todos os elementos nos haletos binários, não é comum em solução e em complexos, resultado da fácil oxidação para o estado (+III). O íon Ce^{4+} é o único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa, podendo ser encontrado no estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, sendo todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos que podem ser não estequiométricos (DAS; CHOUDHARY, 2021; MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os lantanídeos são caracterizados pela química dos elementos no estado de oxidação (+III). Nos compostos com íons trivalentes os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo sendo protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, possuem extensão radial limitada e não participam das ligações, porém ocorre um pequeno envolvimento com os orbitais dos ligantes. E, assim, os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico. A contração lantanídica é uma importante característica dos elementos lantanídeos, que é uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com aumento do número atômico. O efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f é a principal causa da contração. Dessa forma, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos. Devido a contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série sendo esta diferença de basicidade responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos (DAS; CHOUDHARY, 2021; MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os íons Ln^{3+} são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes em relação ao arranjo espacial. O número de coordenação tem um aumento já que os íons Ln^{3+} são maiores, podendo variar de 6 a 12 no estado sólido e em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns. Os lantanídeos são classificados como ácidos duros, por isso, preferencialmente, coordenam-se com bases duras, especialmente as que contêm oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} são diamagnéticos e os íons Ln^{3+} são paramagnéticos. Em geral, a luminescência nos compostos com esses íons trivalentes é devida às transições f-f. Como os elétrons 4f são internos só existem efeitos muito fracos do campo dos ligantes,

resultando em propriedades eletrônicas pouco afetadas pelo ambiente químico e transições ópticas, geralmente, muito finas. As transições $f - f$ são proibidas (regra de Laporte), o que resulta em transições ópticas, geralmente, caracterizadas por tempos de vida longos, de microsegundos a milisegundos. Também são possíveis transições ópticas $4f - 5d$ que originam bandas muito mais intensas que as transições tipo $f - f$, no entanto, essas bandas são geralmente muito largas. À exemplo deste tipo de transição pode ser citada a luminescência do $\text{Eu}^{2+} (4f^7)$ e $\text{Ce}^{3+} (4f^1)$ (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente, porque os íons lantanídeos não têm absortividades molares altas; então, usa-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central. Na linguagem dos espectroscopistas este efeito é conhecido como “efeito antena”. A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo (MARTINS; ISOLANI, 2005).

3.4 Ortotantalato de Ítrio - YTbO_4

Os compostos cerâmicos com estrutura do tipo ABO_4 , onde A – íon de TR, B – elementos do grupo V (V, Nb ou Ta) (VOLOSHYNA et al., 2013), pertencem à classe dos óxidos ternários que por definição são formados por dois ou mais óxidos diferentes. O atrativo do ponto de vista químico para esses materiais é a possibilidade de combinar diferentes elementos na sua estequiometria básica o que lhes confere uma grande quantidade de estruturas e fases com várias funcionalidades. Esses materiais, também denominados ortocompostos, têm sido estudados devido à diversas aplicações baseadas em suas propriedades termofísicas (BARSOUKOV, E.; MACDONALD, 2005; FERSI; CHAABANE; GARGOURI, 2016), mecânicas (FERSI; CHAABANE; GARGOURI, 2016; RENJU; RAO, 2021), ferroelásticas (SIQUEIRA, 2013), fotocatalíticas (SIQUEIRA, 2013), luminescentes (ALINE, 2005; SIQUEIRA, 2013), ópticas (ALINE, 2005; BARSOUKOV, E.; MACDONALD, 2005) e protônicas (SIQUEIRA, 2013).

O campo da química dos ortocompostos expandiu para múltiplas aplicações com a descoberta de novas fases e morfologias. Entre os mais estudados dessa classe de compostos estão os materiais com Lantânio (La) em sua composição, mas também há estudos sobre os demais lantanídeos (SIQUEIRA, 2013). Cerâmicas do tipo TRTaO_4 (TR = Gd, Y ou La) têm despertado grande interesse para possíveis aplicações em sistemas de imagem de raios X e

lâmpadas fluorescentes sem mercúrio, e dispositivos de exibição de emissão de campo (FED) devido à sua boa absorção de raios X, alta eficiência de luminescência e redução insignificante na saída de luz sob raios catódicos de baixa tensão, respectivamente (NOTO et al., 2014).

A literatura reporta características ópticas e luminescentes em bandas visíveis e UV exploradas em ortotantalatos dopados com Ce, Eu e Pr e não dopados TRTaO_4 (TR = Y, Sc, La, Lu e Gd). Foi visto que sob excitação por UV e excitação por raios catódicos os ortotantalatos e ortoníobatos com estrutura fergusonita possuem emissão azul do grupo TaO_6 ou NbO_6 . Também foram considerados como materiais para visualização em scanners de raios-X e dispositivos médicos os TRTaO_4 dopados com lantanídeos. Em YTaO_4 com estrutura fergusonita foi registrada luminescência intensa quando dopado com Pr. Todavia, nesses hospedeiros a emissão de Ce^{3+} é extinta. Em alguns ortotantalatos dopados com lantanídeos foi obtida a luminescência brilhante com decaimento de microssegundos das transições $f - f$ (VOLOSHYNA et al., 2013). Em estudos realizados foi observado bandas largas de absorção de LnTaO_4 (Ln = Y, La e Lu) que foram atribuídas à absorção de TaO_4 . Também foi estabelecida a evidência de que o TaO_4 transfere energia para o Tb^{3+} através do estado de transferência de carga no fósforo $\text{YTaO}_4: \text{Tb}^{3+}$ (NOTO et al., 2014).

Estudos realizados para obtenção de novos revestimentos de barreira térmica (TBCs), usados para aumentar a eficiência e a durabilidade das turbinas a gás e motores aeronáuticos, comprovam a potencialidade das cerâmicas YTaO_4 (YANG et al., 2020). Devido à sua excelente estabilidade térmica durante o ciclo térmico no ambiente da turbina, as cerâmicas YTaO_4 foram propostas como TBCs de próxima geração podendo ser potencialmente usadas para aplicações onde as temperaturas devem exceder a 1600 °C (WANG et al., 2016). Atualmente, os materiais de TBCs amplamente usados são 7-8YSZ (7-8 % em massa de zircônia estabilizada com ítria) (ZHENG et al., 2020).

Os ortotantalatos apresentam baixa solubilidade em água e alta temperatura de cristalização que são vantagens para várias aplicações, no entanto, essa natureza quimicamente inerte desses materiais limitam o desenvolvimento de processos de síntese para a produção de novas fases cristalinas. A reação sólido-sólido é o processo de síntese mais empregado na produção dos ortotantalatos (SIQUEIRA, 2013). No entanto, ortantalatos de TR geralmente são difíceis de preparar, pois só cristalizam em temperaturas na faixa de 1400 °C. Além disso, estudos relatam a dificuldade de síntese desses materiais de fase única, podendo haver impurezas no produto final, e as mudanças que ocorrem na estrutura com a

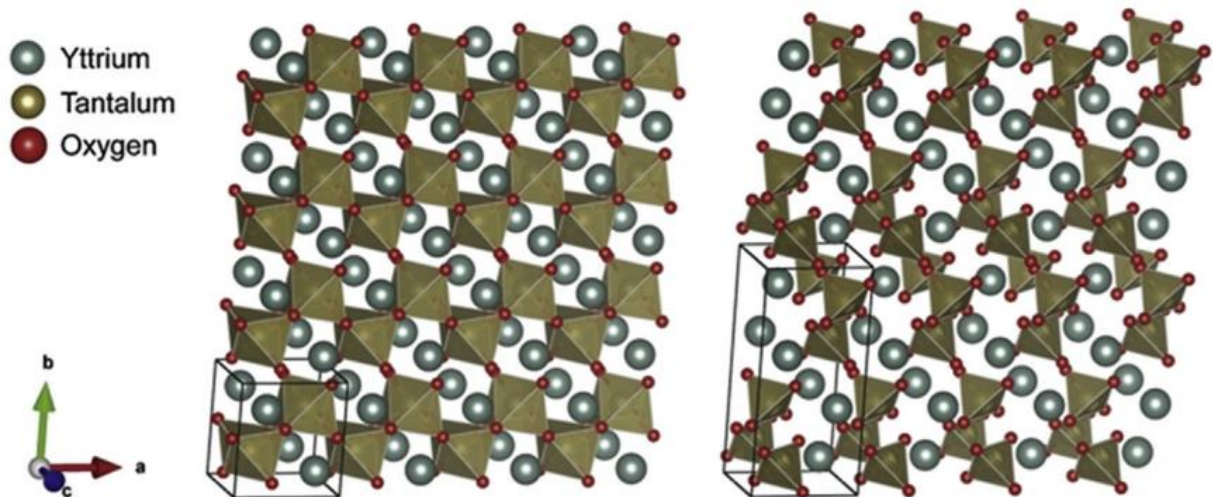
troca do íon lantanídeo na composição, resultado da marcante característica dessas amostras em exibir polimorfos (NOTO et al., 2014).

Os ortoarsenatos, ortofosfatos e ortovanadatos, diferentemente dos ortoníobatos (TRNbO_4), possuem duas estruturas cristalinas em decorrência da TR que ocupa o sítio A na estequiometria ABO_4 . Dessa forma, para as TR situadas na primeira metade da série dos lantanídeos (La-Nd) o cristal assume estrutura monoclinica e na segunda metade da série (Sm – Lu) estrutura tetragonal, exceto LnVO_4 , onde Lantânio (La) e Cério (Ce) possuem estrutura monoclinica e os demais estrutura tetragonal. Os ortoníobatos apresentam estrutura monoclinica para toda a série lantanídea. Ao redor dos cátions (Ln) ocorre um perfeito empacotamento das unidades aniônicas NbO_4 e, também, entre o raio da TR (A) e do ânion (B) existe uma relação (A/B) que é determinante para a estrutura cristalina. Nos ortocompostos os cátions maiores preferem a estrutura monoclinica, com nove oxigênios coordenados, e os cátions menores a estrutura tetragonal, coordenados à oito oxigênios. De um modo geral, os ortotantalatos (LnTaO_4) exibem três estruturas diferentes: tetragonal (Ln = La – Pr) e monoclinica (Ln = Nd – Lu) que podem se cristalizar em estruturas do tipo M – fergusonita ou M' – fergusonita (SIQUEIRA, 2013).

Estudos realizados apontam a existência de três fases cristalinas diferentes para YTaO_4 em diferentes temperaturas, a fase tetragonal ($t\text{-YTaO}_4$), chamada de estrutura scheelita, formada em temperaturas acima de $1430\text{ }^\circ\text{C}$ e as duas fases monoclinicas (M – YTaO_4 ou M' – YTaO_4), chamadas de fergusonita, obtidas em baixa temperatura. M – YTaO_4 se transforma em M' – YTaO_4 com a distorção da célula unitária. A mudança da fase M' para a fase t ocorre em aproximadamente $1430\text{ }^\circ\text{C}$ e, posteriormente, com o resfriamento da fase t – YTaO_4 ocorrerá a redução da temperatura superior a $1430\text{ }^\circ\text{C}$ para a temperatura ambiente e, desta forma, M – YTaO_4 será formado (YANG et al., 2020).

As estruturas M – YTaO_4 e M' – YTaO_4 apresentam algumas diferenças estruturais, apesar de pertecerem ao arranjo monoclinico (YANG et al., 2020), sendo a principal o número de coordenação do átomo de (SIQUEIRA, 2013). A célula unitária de M – YTaO_4 é formada por quatro átomos de Y, Ta e O, o átomo de Ta está coordenado a quatro átomos de O formando um tetraedro distorcido, enquanto a célula unitária de M' – YTaO_4 contém dois átomos de Y, Ta e O, com o átomo de Ta coordenado a seis átomos de O arranjados em um octaedro distorcido (YANG et al., 2020). Na estrutura do tipo M' quatro ligações Ta – O são curtas com aproximadamente $1,93\text{ \AA}$ e as outras duas são longas com $2,20\text{ \AA}$. No entanto, a média da distância Ta – O é maior na estrutura do tipo M (SIQUEIRA, 2013). A Figura 7 ilustra a estrutura cristalina das fases M - YTaO_4 e M' - YTaO_4 .

Figura 7 - Estrutura cristalina monoclínica das cerâmicas M' - YTaO₄ à esquerda e M - YTaO₄ à direita.



Fonte: (YANG et al., 2020).

A transformação polimórfica ($M' \rightarrow M$) é um processo ativado termicamente que, para cada amostra, ocorre em condições de tempo e temperatura específicas de acordo com o raio iônico do lantanídeo. Os blocos poliédricos TaO₆ e LnO₈ se deslocam durante essa transição, por isso há a necessidade de pressão ou altas temperaturas para ocorrer a transformação M'-fergusonita $\rightarrow$ M-fergusonita. Em regra, a taxa de ordenamento atômico é condicionada pelos parâmetros tempo, temperatura e raio iônico fazendo com que o material cristalice em uma das duas estruturas (SIQUEIRA, 2013).

3.5 Tantalato de Ítrio - Y₃TaO₇

Compostos complexos com fórmula geral Ln₃MO₇ (Ln = lantanídeo trivalente ou ítrio e M = cátion de metal pentavalente) exibem uma estrutura do tipo weberita (GOMEZ-GARCIA; ESCUDERO; TAVIZON, 2014). Boa parte dessas composições são originadas a partir da estrutura básica da fluorita MO₂ (M₄O₈) formando lacunas de oxigênio na rede cristalina (BRAUN, 2017; SINCLAIR, 1995; WANG et al., 2016) com a substituição dos quatro íons metálicos M⁴⁺ por três íons Ln³⁺ e um íon M⁵⁺ (SIQUEIRA et al., 2013). A ordenação dos cátions ocorre nos sítios de metal e as ordens de vacância de óxido nos sítios de ânions como resultado das diferenças significativas entre os raios iônicos de Ln³⁺ e M⁵⁺ (SIQUEIRA et al., 2013).

Como consequência direta do extenso número de possíveis combinações químicas entre os íons Ln^{3+} e M^{5+} , uma diversidade de estruturas cristalinas tem sido proposta para as cerâmicas do tipo Ln_3MO_7 . Além disso, mudanças nas condições de processamento como, por exemplo na temperatura, resultam na produção de diferentes estruturas cristalográficas. É de suma importância a determinação correta da estrutura cristalina das cerâmicas sintetizadas, antes de sugerir uma possível aplicação, visto que as propriedades físicas dependem estritamente da fase cristalina (SIQUEIRA et al., 2013). Três tipos de estruturas podem ser obtidas quando $\text{M} = \text{Nb}$, Ta e Sb , de uma estrutura do tipo fluorita cúbica a um $\text{C}222_1$ ortorrômbico, dependendo do tamanho dos lantanídeos (GOMEZ-GARCIA; ESCUDERO; TAVIZON, 2014). O que determina se uma fase ordenada ou desordenada é formada é o tamanho de Ln (GUSSEV et al., 2020).

A literatura reporta que Niobatos de terras raras TR_3NbO_7 (TR = elementos de terra rara) podem apresentar interessantes propriedades magnéticas, dielétricas, fotocatalíticas, propriedades de condutividade elétrica ou iônica (KIM et al., 2016). Considerando o interesse de dopar a fase TR_3NbO_7 cúbica isotrópica para obtenção de propriedades ópticas e, ainda, a transparência dessas matrizes de niobato na faixa do visível e infravermelho estudos foram realizados com a fase Y_3NbO_7 dopada com Eu^{3+} (KIM et al., 2016). Os TR_3NbO_7 se cristalizam na estrutura do tipo ortorrômbico (weberita), cúbica (pirocloro) ou flúor cúbico dependendo do tamanho do raio iônico do elemento TR (KIM et al., 2016).

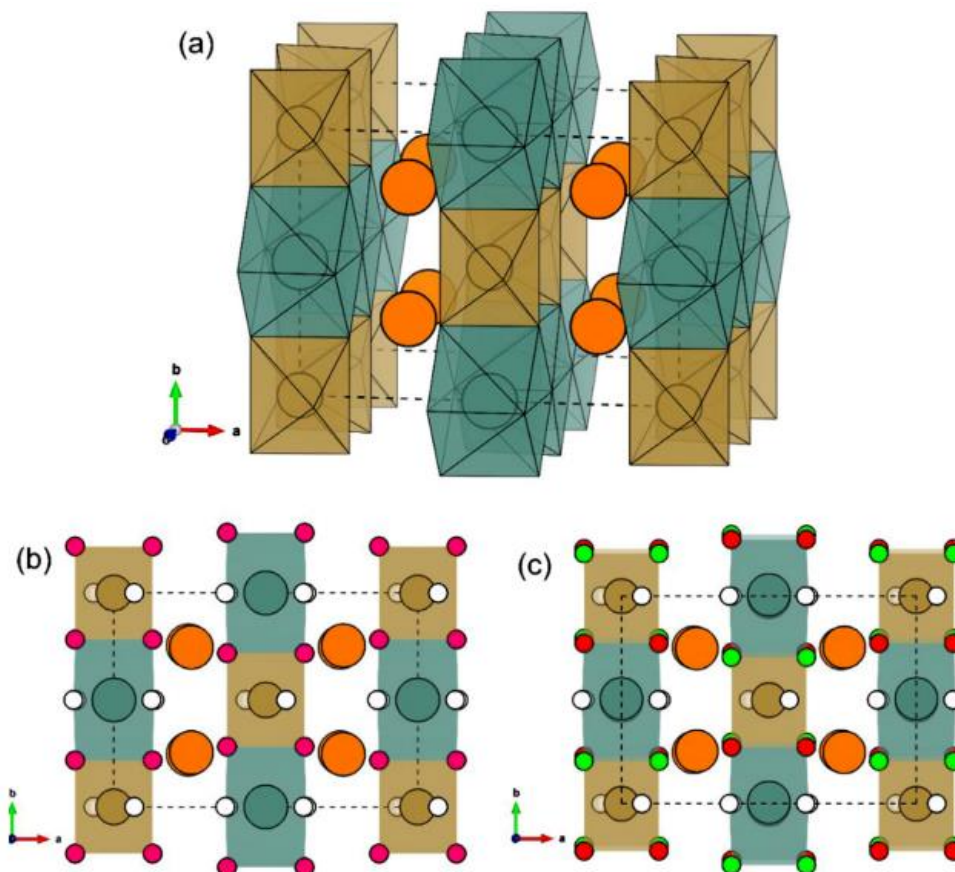
Os tantalatos do tipo weberita TR_3TaO_7 exibem uma estrutura ordenada do tipo ortorrômbica ou uma estrutura de fluorita desordenada e deficiente em ânion. Os óxidos do tipo weberita adotam um grupo espacial $\text{C}222_1$ quando o cátion TR é grande (La , Ce , Pr), enquanto os ortorrômbicos $\text{C}222_1$ e as estruturas desordenadas de fluorita com deficiência de ânions Fm-3m são cátions de tamanho médio (Y , Pm a Dy) e menores (Er a Lu), respectivamente. Dependendo das condições de síntese e do tratamento de temperatura, Nd_3TaO_7 pode ser sintetizado como um material de fase mista ($\text{C}222_1$ e Fm-3m) e Ho_3TaO_7 pode formar uma fase $\text{C}222_1$ ou Fm-3m . O arranjo atômico local de Yb_3TaO_7 com uma estrutura de fluorita desordenada de longo alcance é melhor ajustado pelo grupo espacial $\text{C}222_1$ (GUSSEV et al., 2020).

Uma superestrutura com deficiência de ânion relacionada à fluorita é como podem ser descritas as estruturas cristalinas do tipo weberita não cúbica dos óxidos Ln_3TaO_7 (GOMEZ-GARCIA; ESCUDERO; TAVIZON, 2014). Diferentes grupos espaciais como $\text{C}222_1$, $\text{C}222_1$ e Fm-3m foram propostos na literatura por não haver consenso do melhor modelo estrutural para Y_3TaO_7 . Na literatura, refinamentos de Rietveld com os modelos

estruturais ortorrômnicos Ccmm e C222₁ mostram que ambos os modelos ortorrômnicos produzem qualidade de refinamento semelhante conforme o parâmetro R_w (8,84% - Ccmm e 8,75% - C222₁). Além disso, mostram que os padrões de difração da amostra Y₃TaO₇ não podem ser indexados com uma fase de fluorita aniônica desordenada (Fm-3m), como consequência da presença de picos não indexados pelo grupo espacial Fm-3m (GUSSEV et al., 2020).

Esses dois modelos estruturais ortorrômnicos Ccmm e C222₁ estão relacionados à estrutura de fluorita cúbica e são semelhantes em termos de simetria como mostra a Figura 8.

Figura 8 - As células unitárias na estrutura cristalina Y₃TaO₇ são representadas por linhas pretas tracejadas. (a) O modelo idealizado com cátions é visto com esferas na cor areia que são os átomos de Ta e as esferas nas cores laranja e azul-petróleo que são os átomos de Y de 7 e 8 coordenadas, respectivamente. Os respectivos poliedros de coordenação são representados em tons semelhantes, todavia os poliedros YO₇ não são mostrados. (b) Vista ao longo de [001] da estrutura resultante do refinamento GSAS usando a simetria Ccmm. As esferas magentas menores são os locais de oxigênio de 16 h e as esferas brancas representam três locais de oxigênio 4 a. (c) Vista ao longo de [001] da estrutura resultante do refinamento GSAS usando simetria C222₁. As esferas vermelhas e verdes representam dois sítios de oxigênio 8 c, enquanto as esferas brancas são três sítios de oxigênio 4 a. Para facilitar a comparação a estrutura C222₁ é deslocada em ¼ c ao longo de [001].



Fonte: (GUSSEV et al., 2020)

De acordo com a literatura o modelo idealizado da estrutura ortorrômbica de Y_3TaO_7 é vista com 6 cátions Ta que formam octaedros TaO₆ inclinados em direção a [100] que compartilham um átomo de oxigênio ao longo de uma cadeia unidimensional infinita em zigue-zague projetada ao longo de [001], bem como 8 e 7 cátions Y coordenados formando cubos distorcidos de YO₈ que compartilham bordas na formação de cadeias paralelas a [001] que combinadas formam placas paralelas a (100) com cubos distorcidos de YO₇ localizados entre as placas de YO₈ (GUSSEV et al., 2020).

Para os dois tipos de estrutura ortorrômbica, Figuras 8b e 8c, é visto uma diferença na simetria da sub-rede de ânions, embora compartilhem a mesma sub-rede de cátions. Os átomos de oxigênio localizados no sítio Wyckoff de 16 h na estrutura Ccmm são divididos em dois sítios Wyckoff de 8 c idênticos na estrutura C222₁. A estrutura C222₁ possibilita distorções leves do poliedro Ta com 6 coordenadas, assim como dos poliedros de Y com 7 e 8 coordenadas. Pequenas variações nas distâncias interatômicas (O – O) entre os dois tipos de estrutura são resultantes deste efeito. Essas pequenas variações afetam o refinamento dos padrões de difração pelo método de Rietveld e, ainda, influencia no

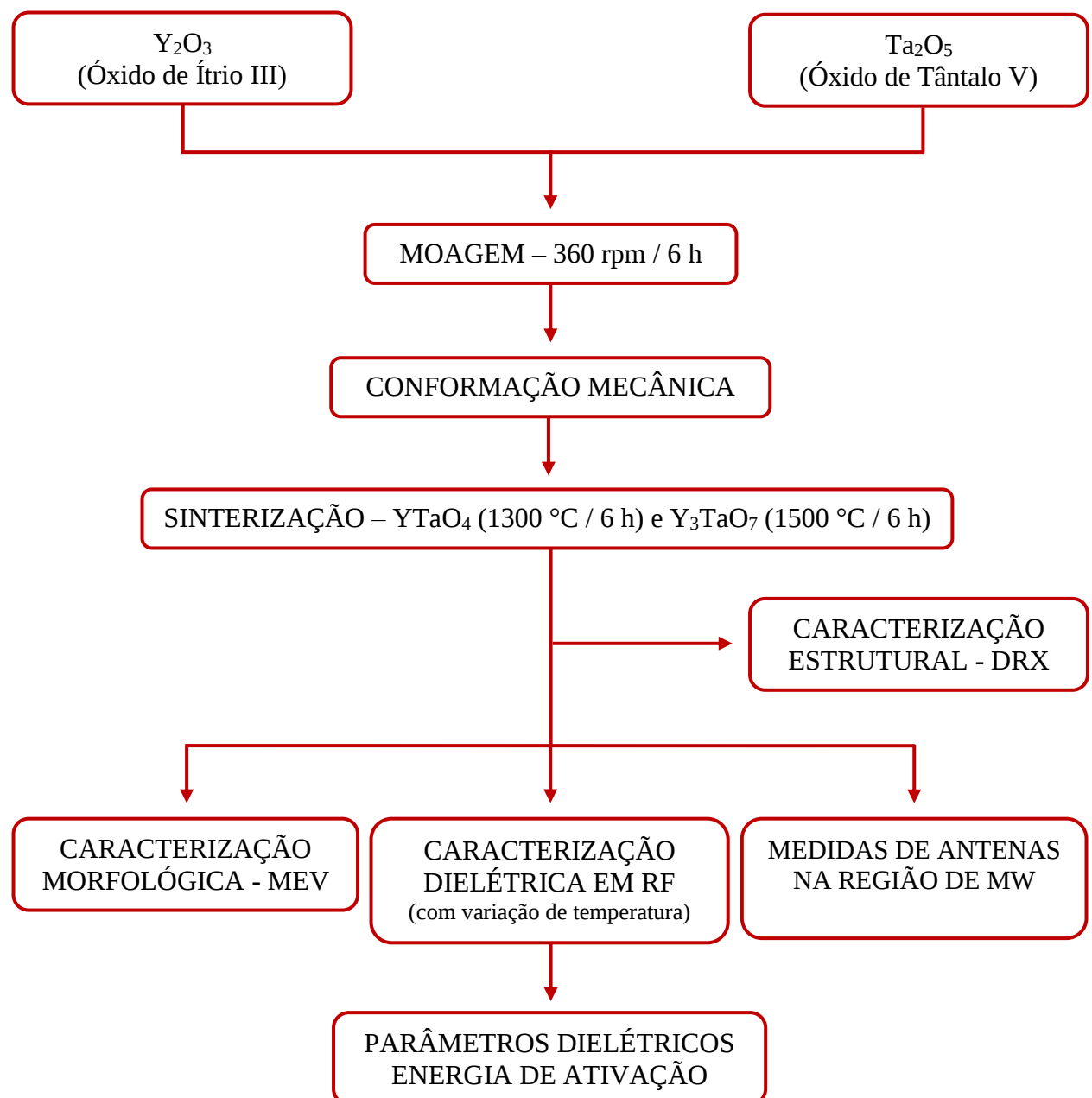
parâmetro de adequação R_w . Para a estrutura $C222_1$ esse valor é inferior indicando um melhor ajuste da estrutura aos dados (GUSSEV et al., 2020).

Um estudo realizado recentemente com a aplicação de um teste de significância mostrou um valor de confiança de 99,95% confirmando ser o $C222_1$ o modelo estrutural mais adequado. Além disso, pesquisas recentes usando análise de dados de difração e funções de distribuição de pares relataram que o $C222_1$ ortorrômbico é o modelo estrutural mais adequado para o óxido do tipo weberita Y_3TaO_7 . Cálculos da teoria funcional da densidade (DFT) suporta a validade do modelo estrutural proposto como sendo energeticamente a configuração mais estável (GUSSEV et al., 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

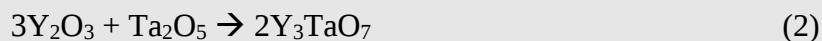
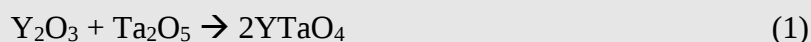
A Figura 9 apresenta de forma esquemática as etapas envolvidas nos procedimentos experimentais empregados na obtenção das eletrocerâmicas YTaO_4 e Y_3TaO_7 . São descritos os reagentes precursores, métodos empregados no processamento, caracterização estrutural e morfológica, e a obtenção das medidas em RF e MW das eletrocerâmicas.

Figura 9 - Fluxograma para a obtenção e caracterização das eletrocerâmicas YTaO_4 e Y_3TaO_7 .



4.1 Processamento das Eletrocerâmicas YTaO₄ e Y₃TaO₇

As amostras sólidas de YTaO₄ e Y₃TaO₇ foram sintetizadas por reação do estado sólido, com o uso de quantidades estequiométricas dos reagentes precursores: óxido de ítrio III (Y₂O₃ – Sigma-Aldrich, 99,99%) e óxido de tântalo V (Ta₂O₅ – Sigma-Aldrich, 99,0%). Abaixo são apresentadas as reações químicas envolvidas no processo de formação dos produtos YTaO₄ e Y₃TaO₇, respectivamente:



As quantidades estequiométricas dos materiais de partida foram misturadas em reatores de poliacetal juntamente com esferas de zircônia (ZrO₂) de 0,5 mm de diâmetro, onde para cada 10 g de reagentes foram adicionados 97,5 g de esferas. O processo de moagem ocorreu a temperatura ambiente para diminuir o tamanho dos grãos e promover homogeneidade à mistura dos pós precursores. O procedimento foi realizado em um moinho planetário de bolas de alta energia, fabricante Fritsch e modelo Pulverisette 6, com velocidade angular de 360 rpm e duração de 6 h.

Após a moagem foi realizada a conformação mecânica do pó em uma prensa, para a produção dos cilindros cerâmicos com valores aproximados de 13,8 mm de diâmetro; 1,1 mm de espessura (YTaO₄) e 15,2 mm de diâmetro; 1,3 mm de espessura (Y₃TaO₇) para as medidas de RF e, ainda, 13,7 mm de diâmetro; 6,7 mm de espessura (YTaO₄) e 15,2 mm de diâmetro; 8,5 mm de espessura (Y₃TaO₇) para as medidas de MW, com uma pressão uniaxial de 14,7 MPa por 5 min. A sinterização para a reação e densificação das amostras YTaO₄ e Y₃TaO₇ foi realizada na temperatura de 1300 e 1500 °C por 6 h, respectivamente, usando forno resistivo em atmosfera ambiente. Decorrido o tratamento térmico, parte das amostras foram maceradas em um almofariz com auxílio de um pistilo para a confirmação de obtenção das fases cristalinas através de DRX. As amostras cerâmicas foram caracterizadas por MEV. Para a caracterização elétrica na região de RF, as amostras foram preparadas na forma de capacitores, onde em cada face do *pellet* foi colocado um eletrodo através do depósito de tinta condutora de prata (Joint Metal – PC200). Uma amostra de alto perfil foi usada para a caracterização dielétrica na região de MW.

4.2 Técnica de Caracterização Estrutural

4.2.1 Difração de Raios-X

Os perfis de difração das amostras foram obtidos, à temperatura ambiente, usando um difratômetro de raios-X da marca PANalytical, modelo X'pert Pro MPD, operando em 40 kV / 40 mA com um tubo de Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), usando um monocromador plano de grafite, disponível no Laboratório de Raios-X - LRX (multiusuários) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará - UFC, Campus do Pici. As medidas foram realizadas com passo de $0,013^\circ$ no modo contínuo com 70 segundos para cada passo do tempo de contagem, ao longo do intervalo angular de $10^\circ - 100^\circ$ (2θ) na geometria Bragg-Bretano. As fases foram identificadas com o uso do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e COD (*Crystallography Open Database*). As medidas foram refinadas pelo método de Rietveld (H. M. RIETVELD, 1967), através do software GSAS – XPEGUI, onde foram refinados os parâmetros de rede, fator de escala, background, parâmetros U, X e fatores térmicos gerais.

4.3 Técnica de Caracterização Morfológica

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, Quanta 450 FEG – FEI, que operou com um grupo de elétrons primários a 30 keV utilizando o detector para elétrons secundários, resolução nominal de 1 nm, disponível na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará - UFC, Campus do Pici. Por se tratar de amostras dielétricas, a superfície dos *pellets* foi coberta por uma camada ultrafina de ouro para facilitar a interação do feixe de elétrons focalizado sobre a área estudada e, assim, melhorar o contraste da imagem.

4.4 Técnicas de Caracterização Elétrica e Dielétrica

4.4.1 Espectroscopia de Impedância

As medidas de EI foram obtidas com o uso de um analisador de impedância Solartron SI 1260 (FRA), em modo ac. Para a realização das medidas elétricas, as superfícies das amostras receberam eletrodos de prata. Foi aplicada uma tensão de 1,0 V para a coleta de dados na faixa de frequência de 1 Hz - 10 MHz com variação de temperatura entre 303 - 723 K. As medidas obtidas foram analisadas utilizando o software *eisanalyser* (BONDARENKO A.S., 2018) para o ajuste dos dados experimentais através de modelos de circuitos equivalentes.

Através da variação da temperatura das medidas elétricas e analisando o comportamento dos espectros Z'' , M'' e σ' foram obtidos os valores de E_a . Os processos de condução ativados por temperatura observados através do deslocamento da $f_{máx}$ na amostra em estudo são os mais comuns em eletrocerâmicas (OUNI et al., 2013). A energia de ativação (E_a) necessária para que os portadores de carga possam conduzir em uma eletrocerâmica pode ser calculada através da equação geral da relação de Arrhenius conforme abaixo (CHEN et al., 2016):

$$A = A_0 e^{-E_a/kT} \quad (12)$$

em que A é o parâmetro a ser medido como a $f_{máx}$ dos espectros Z'' ou M'' , A_0 é o parâmetro de proporcionalidade, E_a é energia de ativação do processo de condução, k é a constante de Boltzman ($8,617 \times 10^{-5}$ eV K⁻¹) e T é temperatura absoluta. O valor da E_a é obtido através da linearização da equação anterior:

$$\ln(A) = \ln(A_0) - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (13)$$

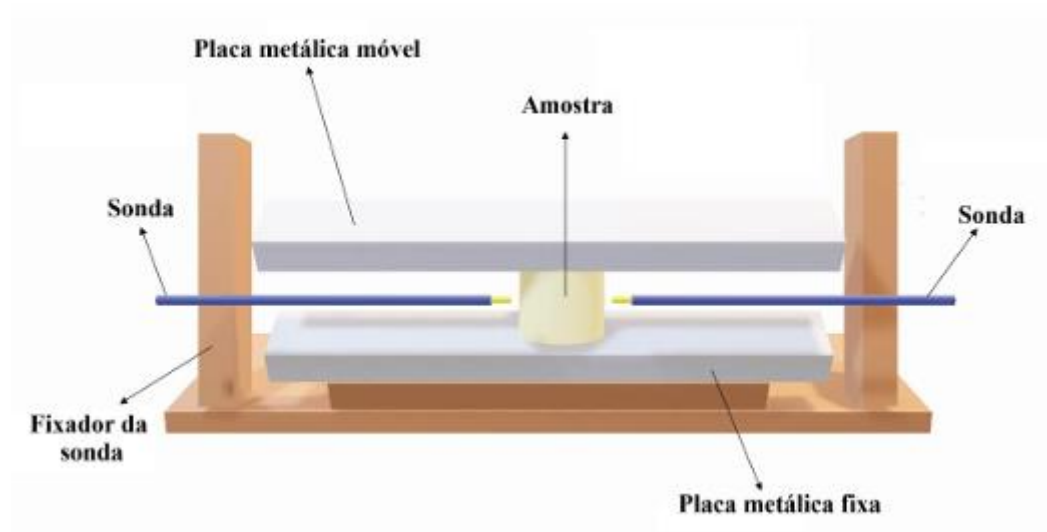
em que a equação 13 representa um gráfico da medida experimental na forma de uma equação linear do tipo $y = a + bx$, onde $y = \ln(A)$, $a = \ln(A_0)$, $b = -(E_a/k)$ e $x = 1/T$. Através da regressão linear do gráfico de medida experimental, é calculado a E_a fazendo a correlação do

coeficiente angular obtido no processo de regressão linear. A EI também permite o cálculo da E_a fazendo a substituição do termo A pelo valor de σ' na equação de Arrhenius.

4.4.2 Medidas de Antenas

Para a caracterização de MW foi usado um analisador de rede modelo N5230A, fabricado pela Agilent Technologies, disponível no Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais - LOCEM do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará - UFC, Campus do Pici. O método Hakki-Coleman foi usado para obter ε' e $tg \delta$ com a análise do modo TE_{011} . A amostra foi colocada entre duas placas metálicas e duas sondas coaxiais conectadas ao analisador de rede, seguindo a disposição apresentada na Figura 10:

Figura 10: Esquema usado para obter as medidas de ε' e $tg \delta$ através do método de Hakki-Coleman.



Fonte: (SOUZA, 2022)

A metodologia Silva-Fernandes-Sombra (SFS) foi usada para calcular o τ_f das amostras a partir do monitoramento do modo $HE_{11\delta}$, na faixa de temperatura de 30 à 80 °C através da equação abaixo:

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} \frac{\Delta f}{\Delta T} \times 10^6 \text{ ppm/}^\circ\text{C} \quad (14)$$

onde f_i é a frequência inicial (GHz), Δf é a variação da frequência de ressonância (GHz) e ΔT é a faixa de temperatura (°C).

As medidas na região de MW para caracterização dielétrica das amostras foram realizadas segundo a técnica introduzida por Long (1983), onde as amostras (na configuração de ressoadores dielétricos – DR) foram colocadas em um plano aterrado e excitadas por um cabo coaxial de $50\ \Omega$ (*feed probe*), conectado ao plano de terra através de um conector SMA soldado ao plano. O ressonador tem raio a , altura h e permissividade ϵ' . A frequência de operação da antena (f_0) pode ser calculada através da equação 15:

$$f_0 = \frac{6.324\ c}{2\pi\ a\sqrt{\epsilon + 2}} \left[0.27 + 0.36 \left(\frac{a}{h} \right) + 0.02 \left(\frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (15)$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo. Para a validação das medidas experimentais foram realizadas simulações numéricas via HFSS da Ansoft.

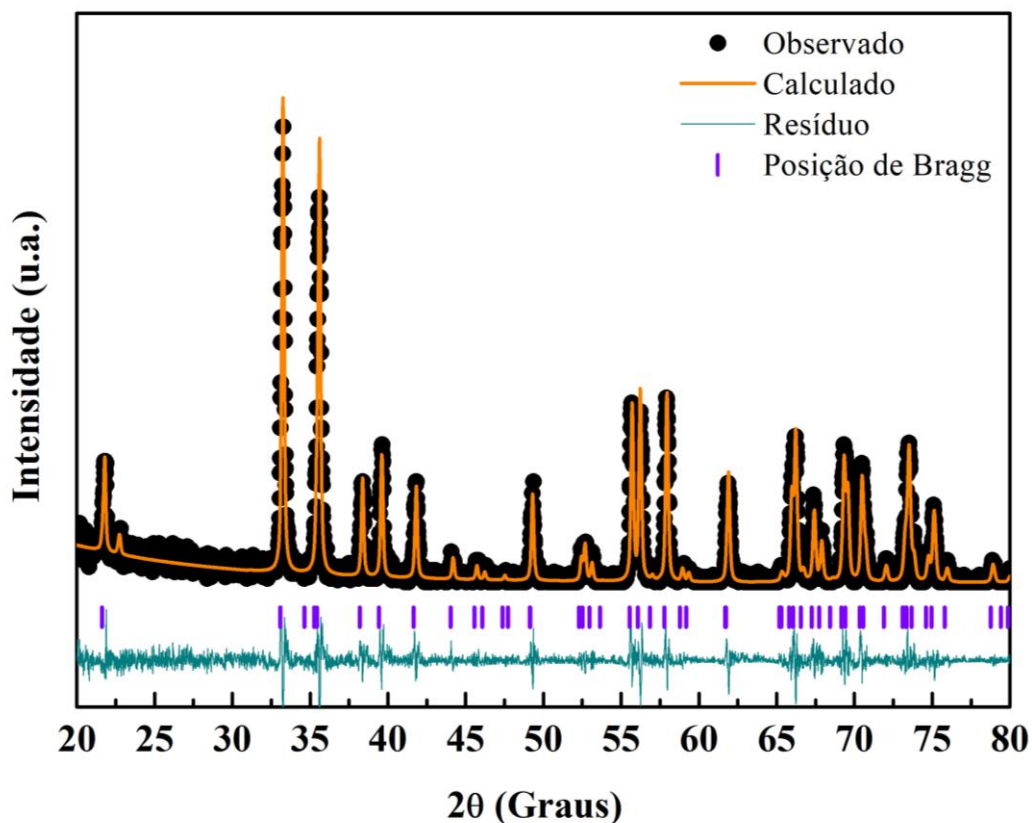
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ortotantalato de Ítrio - YTaO_4

5.1.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

A estrutura cristalina da fase de ortotantalato foi investigada por DRX. O resultado do refinamento de Rietveld mostrou boa concordância entre os dados de difração observado e calculado, utilizando o modelo estrutural monoclinico (grupo espacial $I12/a1$) para a estrutura fergusonita $\text{M}'\text{-YTaO}_4$ (ICSD No. 109190), onde mostram que os picos de 20° a 80° são de um sistema monofásico sem fase secundária detectável, como visto na Figura 11.

Figura 11 - Difratograma da eletrocerâmica YTaO_4 com estrutura do tipo $\text{M}'\text{-YTaO}_4$.



Fonte: A autora, 2024.

Os difratogramas observado e calculado, mostrados na figura acima, indicam uma boa qualidade de ajuste e não há resíduo significativo intenso. A validação do método se deu

através dos parâmetros dos índices de confiabilidade: R_{wp} (fator residual de perfil ponderado), R_p (resíduo esperado) e χ^2 (indicador de qualidade do ajuste). Os parâmetros de rede da célula unitária com distâncias (a , b , c) e ângulos (α , β , γ), grupo espacial e parâmetros de controle do refinamento são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos com o refinamento de Rietveld para a fase YTbO_4 .

PARÂMETROS	YTbO_4
a (Å)	5,3272
b (Å)	10,9350
c (Å)	5,0559
Sistema monoclinico ($\alpha = \gamma \neq \beta$)	$\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 95,52^\circ$
Grupo espacial	I 1 2/a 1
R_p (%)	17
R_{wp} (%)	24
χ^2	0,97

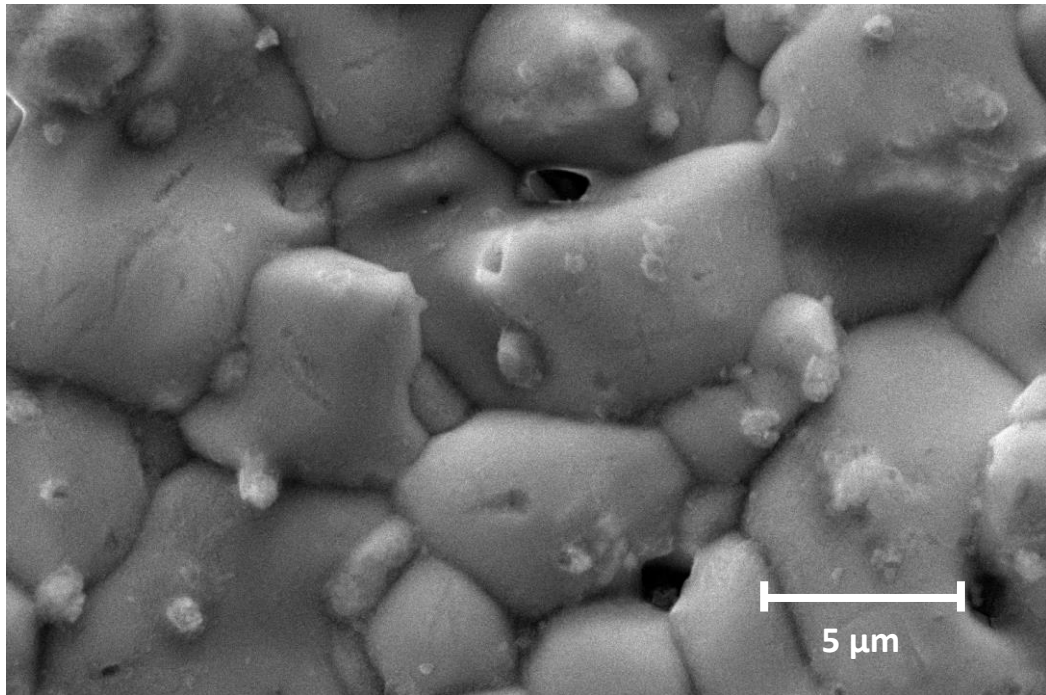
Fonte: A autora, 2024.

A cerâmica cristalizou em um sistema monoclinico ($\alpha = \gamma \neq \beta$) com parâmetros cristalinos $a = 5,3272$ Å; $b = 10,9350$ Å e $c = 5,0559$ Å. O método resultou em bons parâmetros de adequação com valores de $R_p = 17\%$, $R_{wp} = 24\%$ e $\chi^2 = 0,97$ derivados do refinamento de Rietveld.

A morfologia da amostra sinterizada YTbO_4 , com fator de ampliação de 20000 x, é mostrada na Fig. 12. Foi observado uma microestrutura granular com grãos e contorno de grãos semelhantes. Além disso, ficaram aparentes poros na cerâmica que resultou na densidade relativa ($\rho = 72,58\%$), sendo possível melhorar essa medida em temperaturas de sinterização superior a usada neste trabalho.

A literatura mostra que fases de YTbO_4 foram obtidas por reação do estado sólido a $1700^\circ\text{C} / 10\text{ h}$ (WANG et al., 2016) e $1400^\circ\text{C} / 10\text{ h}$ (VOLOSHYNA et al., 2013), ambas com algumas variações na rota sintética que demandam mais tempo e energia. Além disso, microestrutura semelhante a obtida neste trabalho também é vista com grão e contorno de grãos bem definidos e presença de poros (WANG et al., 2017).

Figura 12 – Micrografia da cerâmica YTaO_4 sintetizada à 1300 °C com ampliação de 20000 x.



Fonte: A autora, 2024.

5.1.2 Espectroscopia de Impedância

Uma importante ferramenta para estudar e analisar as propriedades dielétricas de uma eletrocerâmica é a EI. A separação da parte real (resistiva) e imaginária (reativa) dos parâmetros elétricos relacionados aos circuitos equivalentes e, também, das contribuições de grão, contorno de grão e interface eletrodo-amostra é realizada através da EI (GAJULA; BUDDIGA; VATTIKUNTA, 2019). O mecanismo de relaxação associado às amostras geralmente é analisado pelas curvas reativas dependentes da frequência em diferentes temperaturas (GALEANO et al., 2020; VASCONCELOS et al., 2021). Dessa forma, a partir dos picos presentes nos gráficos de Z'' ou M'' podem ser dito o número mínimo de processos de relaxação na eletrocerâmica (MAHATO; SINHA, 2017).

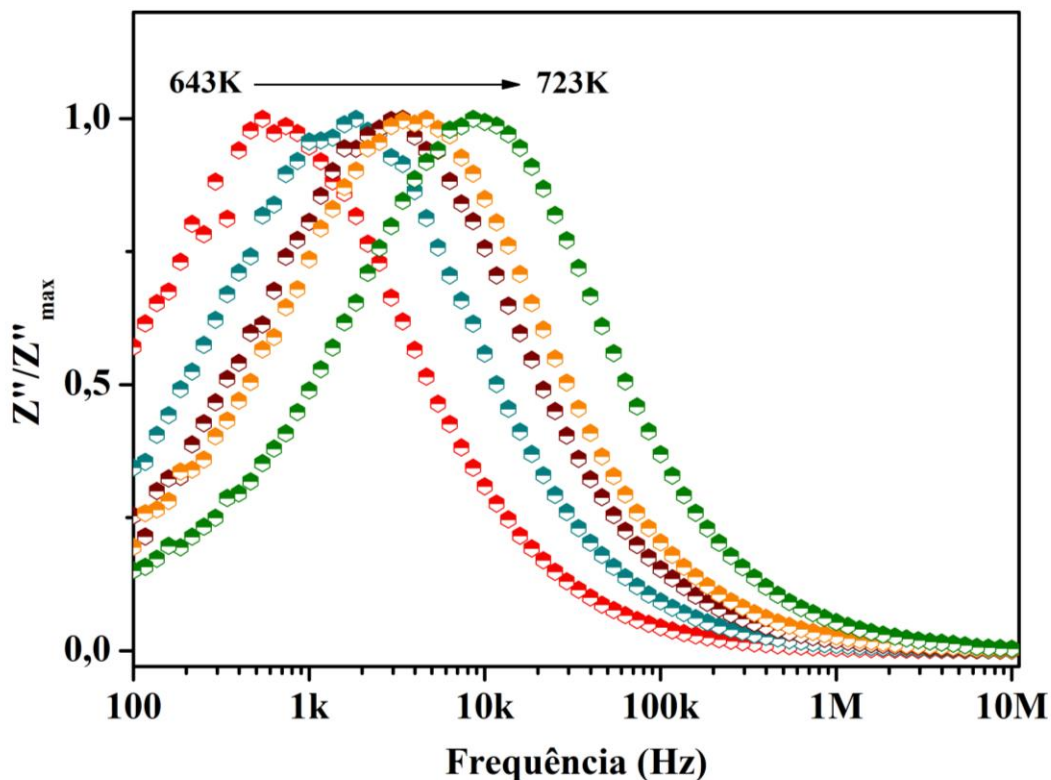
O tempo de relaxação (τ) para essas eletrocerâmicas pode ser calculado a partir da frequência máxima ($f_{máx}$) dos picos de relaxação de Z'' ou M'' pela equação abaixo (GAJULA; BUDDIGA; VATTIKUNTA, 2019):

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{máx}} \quad (16)$$

O gráfico da Figura 13 mostra o espectro normalizado Z''/Z''_{max} em função da frequência para diferentes temperaturas. A dependência de Z'' é marcada com a presença de apenas um pico bem definido que muda para frequências mais altas com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, o seu tempo de relaxação é diminuído. Além disso, o deslocamento dos picos para maiores frequências à medida que a temperatura aumenta mostra a existência de processos de condução termicamente ativados.

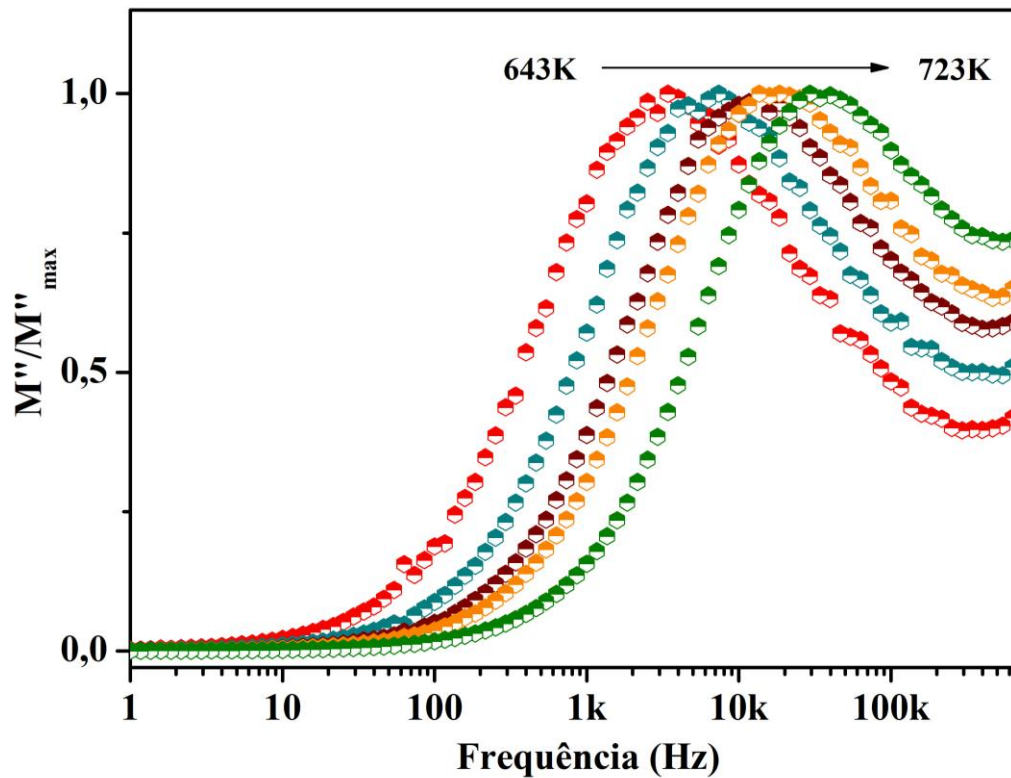
Medida semelhante a esta também foi obtida para M'' e da mesma forma foi observado apenas um pico que descreve um processo de relaxação elétrica. O espectro normalizado M''/M''_{max} vs. frequência em diferentes temperaturas foi traçado na Figura 14. Entretanto, os picos se movem para a região de alta frequência com o aumento da temperatura, e seu tempo de relaxação é diminuído, confirmando a ocorrência de processos termicamente ativados das amostras.

Figura 13 – Espectros normalizados Z''/Z''_{max} no intervalo de temperatura de 643 à 723 K.



Fonte: A autora, 2024.

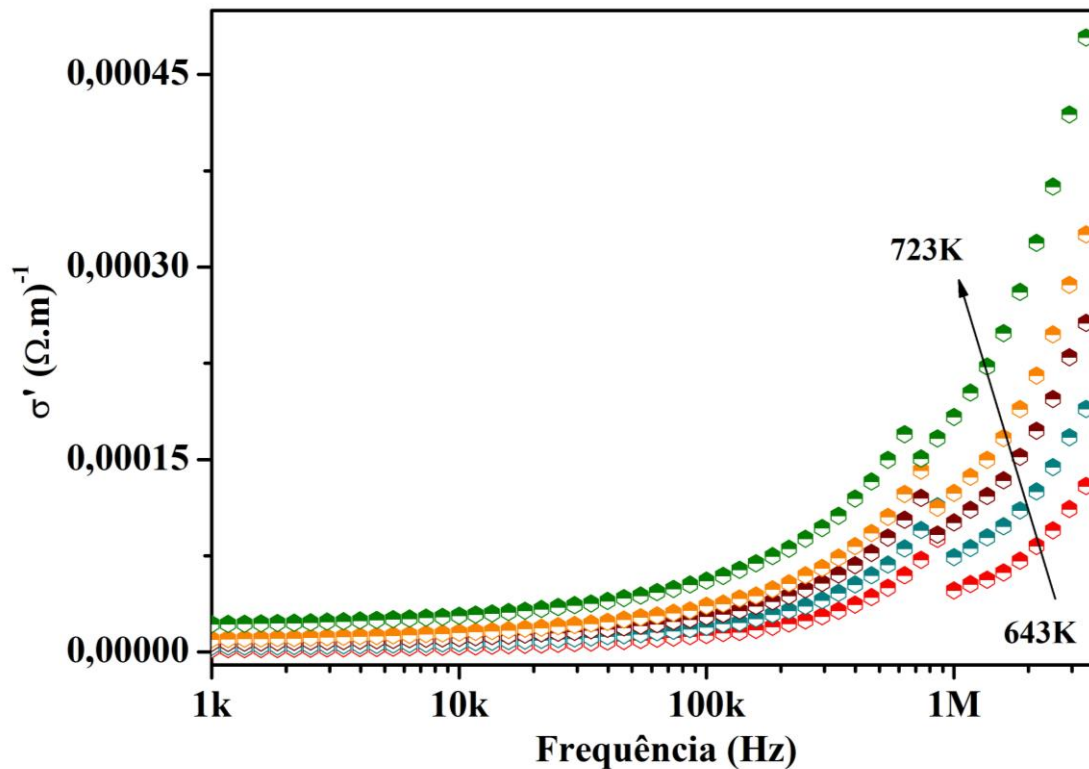
Figura 14 – Espectros normalizados M''/M''_{max} em diversas temperaturas.



Fonte: A autora, 2024.

Dessa forma, a eletrocerâmica $YTaO_4$ apresentou características de relaxação elétrica para os espectros de Z'' e M'' em diferentes temperaturas, onde também foi visto o deslocamento da frequência máxima ($f_{máx}$) com a elevação da temperatura, confirmando um processo de condução termicamente ativado. Outra forma de ver a presença de um processo termicamente ativado é através da análise dos espectros de σ' , conforme apresentado na Figura 15 para a faixa de temperatura de 643 à 723 K.

Figura 15 – Espectros de σ' com a variação da temperatura.



Fonte: A autora, 2024.

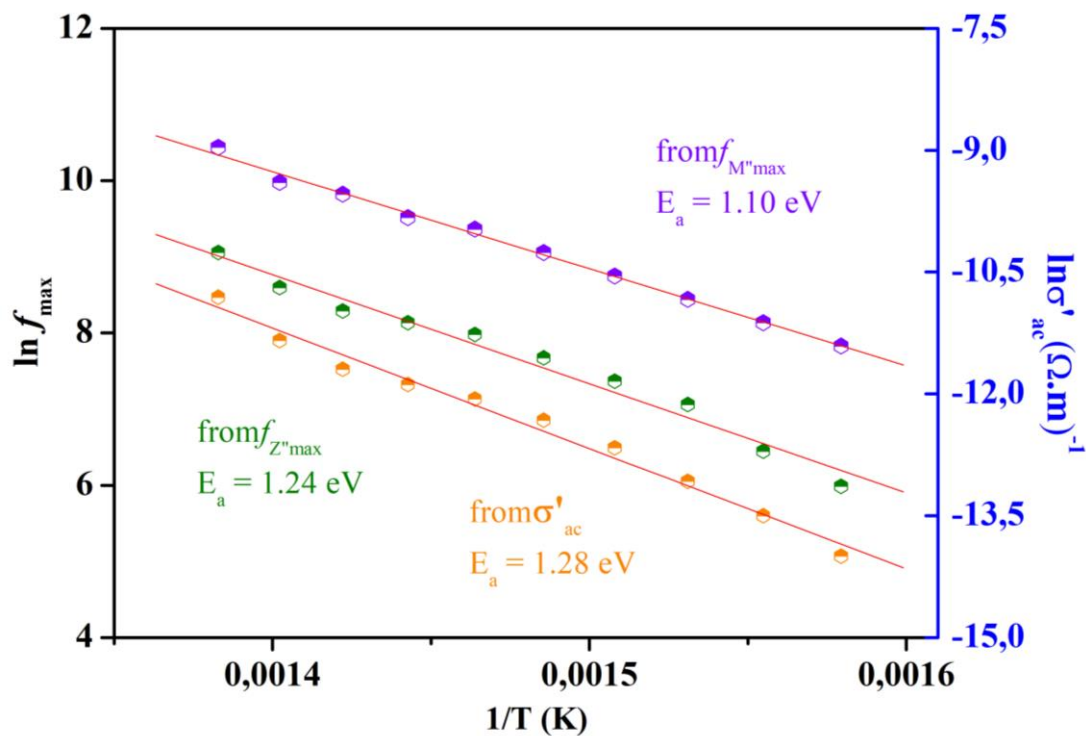
No espectro de σ' é visto a presença de duas regiões distintas, em frequência mais baixa onde a σ' é independente da frequência e em frequência mais alta onde a σ' é dependente da frequência. Para a teoria de Jonscher a região da σ' dependente da frequência é resultado de um fenômeno de relaxação dos portadores de carga móvel na cerâmica (MANDAL; MITRA, 2020; RAJ; GUPTA; CHOUDHARY, 2021). Além disso, a amostra tem sua σ' aumentada com a elevação da temperatura de 643 K para 723 K nas duas regiões, demonstrando maior mobilidade dos portadores de carga termicamente ativados e para a garantia da natureza semicondutora das amostras (MANDAL; MITRA, 2020).

5.1.2.1 Energia de Ativação

Conforme discutido anteriormente, a eletrocerâmica YTaO_4 apresentou características de relaxação elétrica para as medidas de Z'' e M'' , onde foi visto o deslocamento da frequência máxima ($f_{\text{máx}}$) do pico com a elevação da temperatura. Além disso, foi observado que as medidas de σ' da eletrocerâmica YTaO_4 aumentou com a temperatura. Dessa forma, os espectros de Z'' , M'' e σ' foram satisfatoriamente ajustados à

função linear (ver Equação 14) e os valores de E_a determinados a partir da inclinação das curvas foram indicados na Figura 16. As medidas de E_a obtidas a partir do deslocamento da frequência de relaxação de Z'' e M'' foram 1,24 eV e 1,10 eV, respectivamente. Esses valores são comparáveis com o obtido de 1,28 eV para o aumento da σ' em 1 Hz, demonstrando que o processo de condução é termicamente ativado. Portanto, os valores de E_a obtidos por três parâmetros diferentes, foram semelhantes indicando o mesmo processo de condução termicamente ativado.

Figura 16 – Comparativo da E_a obtida em função da temperatura através da Z'' , M'' e σ' .



Fonte: A autora, 2024.

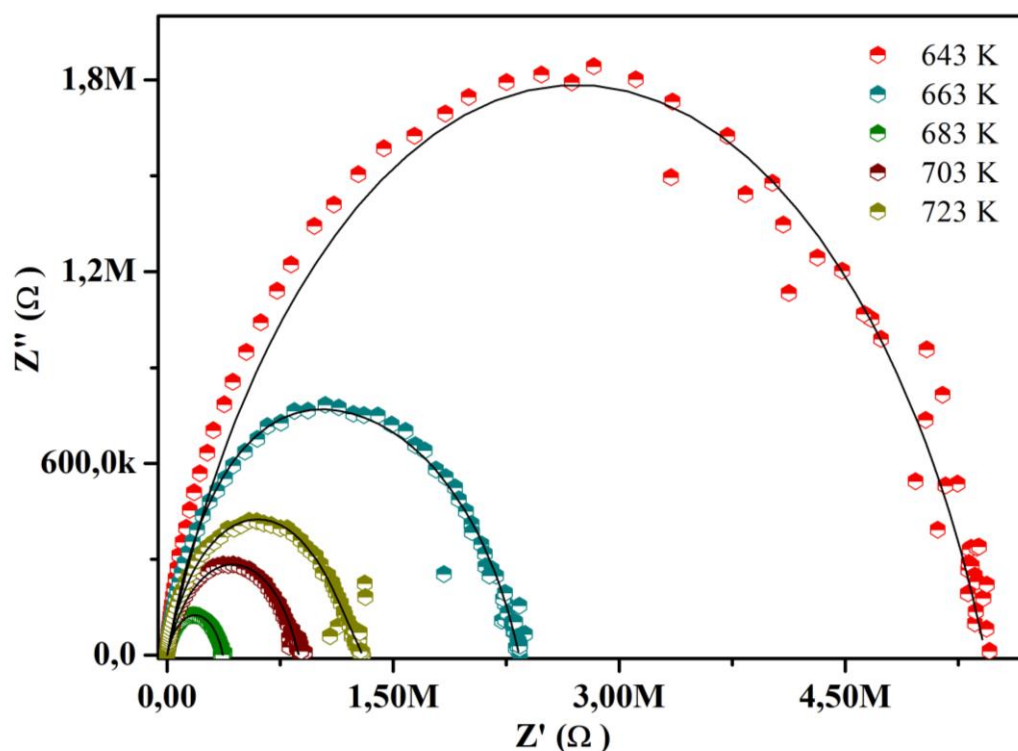
5.1.2.2 Análise por Circuito Equivalente

Uma técnica versátil de investigação das propriedades elétricas e microestruturais de novos óxidos policristalinos e cristalinos é a EI, uma ferramenta analítica poderosa que permite correlacionar as propriedades elétricas e estruturais das cerâmicas em uma extensa faixa de temperatura e frequência. Processos elétricos fundamentais em um sistema de teste podem ser ativados com a aplicação de um sinal ac como uma perturbação de entrada. Isso permite identificar as contribuições de diversas regiões eletroativas para a impedância total.

Grão, contorno de grão e efeito de eletrodo são regiões eletroativas comuns (GALEANO et al., 2020).

A sucessão de semicírculos no plano complexo representa os fenômenos elétricos que ocorrem no grão, contorno de grão e efeito de eletrodo, como resultado à resposta de saída. Informações valiosas são fornecidas, para cada contribuição, sobre os processos de relaxação dielétrica intrínseca e extrínseca associados ao comportamento resistivo, capacitivo e indutivo das camadas (GALEANO et al., 2020). Os espectros de impedância complexa (Z^*) para a eletrocerâmica $YTaO_4$ em uma representação do tipo Nyquist, são vistos na Figura 17 com Z'' no eixo das ordenadas e Z' no eixo das abscissas. No diagrama de Nyquist a região de alta frequência é representada pelos pontos do lado esquerdo, enquanto a região de baixa frequência pelos pontos do lado direito.

Figura 17 – Gráfico de impedância complexa ($Z'' \times Z'$) obtidos em diferentes temperaturas para a eletrocerâmica $YTaO_4$. As medidas de impedância foram representadas na faixa de frequência de 1 Hz – 10 MHz.

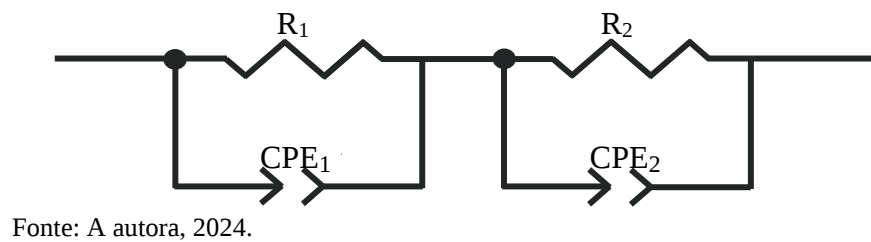


Fonte: A autora, 2024.

As medidas de impedância foram ajustadas através do software *eisanalyser*, onde o sistema real foi simulado por um circuito elétrico equivalente formado de componentes

discretos. Uma correlação direta entre as respostas dos dois sistemas foi estabelecida através desse procedimento. Para a simulação, o melhor ajuste foi obtido por um circuito equivalente composto de duas associações R-CPE (Resistor – Elemento de fase constante) em paralelo conectadas em série, Figura 18. A linha sólida preta do ajuste do circuito equivalente aos dados experimentais mostrou ser adequada para toda a faixa de frequência e temperatura analisada conforme visto na Figura 17.

Figura 18 – Circuito elétrico equivalente usado no ajuste dos espectros de impedância da eletrocerâmica YTaO₄.



Em sistemas reais existe a possibilidade do Capacitor (C) não ser um elemento de circuito adequado para o ajuste do semicírculo do diagrama de Nyquist devido as suas características intrínsecas não serem correspondentes com o sistema ideal. Dessa forma, um C não ideal é a definição dada a um CPE, onde pode haver característica de condução no material isolante, portanto, o elemento Z_{CPE} é dado pela relação (CHEBAANE et al., 2017):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{P(j\omega)^n} \quad (17)$$

onde P e n representam os parâmetros de ajuste independentes da frequência. Em geral, P é o valor da capacitância do elemento CPE (expressa em unidades de Farad), ω é a frequência angular e n é o fator exponencial ($0 \leq n \leq 1$). Quando o expoente n se aproxima de 0, o CPE é visto como uma resistência simples, e quando tende a 1 se comporta como uma capacitância pura (VIEIRA, 2019; KEYROUZ; CARATELLI, 2016).

O diagrama de Nyquist com variação de temperatura (643 – 723) K apresentou um único semicírculo para a eletrocerâmica em estudo. As respostas elétricas obtidas através dos semicírculos foram interpretadas conforme o circuito elétrico usado na representação da medida experimental. Um único semicírculo perfeito representa um fenômeno elétrico em uma amostra de monocristal. Por outro lado, eletrocerâmicas policristalinas apresentam

contribuição de grão, contorno de grão e efeito de eletrodo, onde cada uma é representada por uma associação C-R em paralelo no circuito elétrico.

O semicírculo da amostra YTaN_4 foi ajustado com duas associações R-CPE referentes as contribuições de grão e contorno de grão. A ausência da contribuição do efeito de eletrodo, para a faixa de frequência analisada, pode ser devido a um τ muito longo. Os parâmetros de ajuste R_1 (grão) e R_2 (contorno de grão) do circuito equivalente têm seus valores diminuídos com o aumento da temperatura, conforme visto na Tabela 2. Os valores de R_1 e R_2 diminuem de $37,57 \times 10^5$ para $1,34 \times 10^5 \, \Omega$ e $17,14 \times 10^5$ para $2,39 \times 10^5 \, \Omega$, respectivamente, com o aumento da temperatura (643 – 723) K devido ao processo de condução termicamente ativado.

Tabela 2 – Parâmetros de ajuste R, P e N obtidos para a amostra YTaN_4 .

TEMPERATURA / K	YTaN ₄					
	$R_1 (10^5 \, \Omega)$	$P_1 (10^{-10})$	N_1	$R_2 (10^5 \, \Omega)$	$P_2 (10^{-10})$	N_2
643	37,57	1,95	0,83	17,14	33,45	0,75
663	5,43	0,90	1	17,93	9,93	0,72
683	11,39	3,60	0,79	1,55	1431,9	0,56
703	2,31	0,99	1	6,50	23,23	0,68
723	2,39	2,96	0,85	1,34	75	0,70

Fonte: A autora, 2024.

O semicírculo distorcido, não centrado no eixo real, obtido para a amostra em estudo é devido aos efeitos serem equivalentes resultando em apenas um semicírculo. Além disso, diversas razões originam um arco não ideal como a orientação do grão, distribuição do tamanho de grão, contorno de grão, entre outros (PRASERTPALICHAT et al., 2017). Os semicírculos assimétricos com τ distribuídos na amostra (PRASERTPALICHAT et al., 2017), se aproximam da origem do plano complexo com a elevação da temperatura e, consequentemente, as frequências de relaxação assumem valores maiores, há uma diminuição do comportamento resistivo e um aumento na σ' da eletrocerâmica (SILVA, 2022; WU et al., 2024). Portanto, os diâmetros dos semicírculos representam as resistências da fase do material, grão ou contorno de grão (MAHBOOB; PRASAD; KUMAR, 2006).

5.1.3 Caracterização em MW

Para avaliar a estabilidade térmica da amostra foi usada a metodologia SFS para o cálculo do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f). A estabilidade térmica necessária para aplicações em dispositivos MW é representada pelo valor idealizado de τ_f igual a zero (GUO et al., 2014; ZHANG; ZUO, 2015). Portanto, o valor obtido para a amostra ($\tau_f = -18,69 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$) possibilita a obtenção de estabilidade, apresentando assim grande potencial de aplicação em dispositivos que operam na região de MW. E ainda, existe a possibilidade de aplicação na síntese de novos compósitos com eletrocerâmicas que apresentam τ_f com valores opostos no intuito de obter um material com elevada estabilidade térmica.

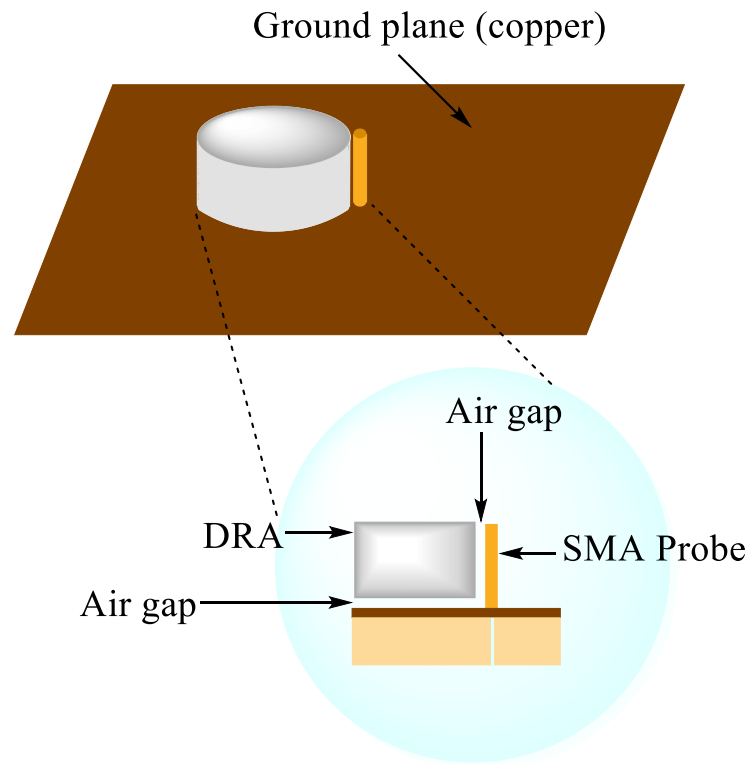
O comportamento dielétrico do YTbO_4 na região de MW para a obtenção dos valores de $\epsilon' = 11,01$ e $\text{tg } \delta = 9,53 \times 10^{-4}$ foi analisado através do método desenvolvido por Hakki e Coleman em 1960. Considerando que a densificação do material influencia na sua ϵ' , ou seja, quanto maior for a ρ maior será a ϵ' . E ainda, que diversos fatores afetam a $\text{tg } \delta$, como a porosidade que também contribui com o aumento da $\text{tg } \delta$ na faixa de MW (BI et al., 2017) e fatores como vacâncias de oxigênio e defeitos na rede cristalina. No entanto, apesar das porosidades observada na amostra, é possível destacar que a ϵ' e $\text{tg } \delta$ apresentaram valores que possibilitam a sua aplicação em micro-ondas, onde tem sido incessante a busca por dispositivos miniaturizados.

Estudos feitos para compósitos cerâmicos $\text{YNbO}_4\text{--TiO}_2$ mostraram valores de ϵ' e $\text{tg } \delta$ semelhantes ao obtido para o YTbO_4 , onde a fase pura YNbO_4 e as adições de 20%, 37%, 40% e 60% de TiO_2 resultaram em YNO100 ($\epsilon' = 9,04$ e $\text{tg } \delta = 2,10 \times 10^{-3}$), YNO80 ($\epsilon' = 8,27$ e $\text{tg } \delta = 1,14 \times 10^{-3}$), YNO63 ($\epsilon' = 8,75$ e $\text{tg } \delta = 0,57 \times 10^{-3}$), YNO60 ($\epsilon' = 8,20$ e $\text{tg } \delta = 1,03 \times 10^{-3}$) e YNO40 ($\epsilon' = 9,16$ e $\text{tg } \delta = 0,85 \times 10^{-3}$) (ABREU et al., 2021).

5.1.3.1 Simulação Numérica - HFSS

Para a obtenção de alguns parâmetros e confirmação do resultado experimental discutido anteriormente, a eletrocerâmica foi empregada como uma DRA cilíndrica alimentada por um *probe* com impedância característica de aproximadamente 50Ω . Os DRAs cilíndricos são constantemente estudados na literatura. A Figura 19, ilustra a vista tridimensional de uma DRA cilíndrica, no topo de um plano terra e, alimentada por um conector coaxial.

Figura 19 – Esquema usado na obtenção dos parâmetros experimentais e simulados de uma DRA.



Fonte: A autora, 2024.

Um bom acoplamento entre a DRA e a linha de transmissão é verificado pelos valores experimentais de impedância e, ainda, pode ser usado como guia no ajuste das impedâncias simuladas e no cálculo dos parâmetros de campo distante por meio da modelagem gerada no HFSS. Dessa forma, também foi realizado uma simulação numérica para verificar o uso do YTaO_4 como uma DRA com a obtenção dos parâmetros de antena. Nas simulações é importante levar em consideração os *gaps* de ar, visto que os espaços entre a amostra, sonda e plano terra influenciam no acoplamento.

A Tabela 3 mostra os parâmetros na faixa de MW para a frequência do modo $f_{\text{HE11}\delta}$, coeficiente de reflexão (S_{11}), largura de banda (BW), eficiência (η), diretividade e ganho obtidos para a eletrocerâmica. Assim como, a comparação das medidas $f_{\text{HE11}\delta}$, S_{11} e BW experimental e simulada através do erro percentual.

Tabela 3: Parâmetros experimentais e simulados para a antena YTaO₄.

YTaO ₄			
Parâmetros de antena	Experimental	Simulado	Erro (%)
f_{HE118} (GHz)	5,78	5,77	0,17
S_{11} (dB)	-46,70	-41,84	11,61
BW (%)	57	55	3,64
Eficiência (%)		99,45	
Diretividade (dBi)		6,03	
Ganho (dBi)		6,0	

Fonte: A autora, 2024.

O S_{11} de uma DRA mede a proporção de quanta energia fornecida ao ressonador é devolvida ao analisador de rede (ZHOU et al., 2022), enquanto a frequência ressonante do ressonador é o valor de frequência no qual a perda de retorno é mínima. Para uma boa antena o S_{11} deve ser inferior a -10 dB (MADHURI; RAJAN; GANESANPOTTI, 2023; PETOSA, 2007). Portanto, a curva que possui menor intensidade apresenta o melhor S_{11} . A Figura 20 e a Tabela 3 mostram uma comparação do DRA experimental e simulado baseado em YTaO₄, operando em -46,70 dB e -41,84 dB, respectivamente, conforme esperado para um bom acoplamento. Os resultados obtidos apresentaram pequenas diferenças que podem ser atribuídas a não reprodutibilidade do sistema experimental na simulação devido às imperfeições da antena real.

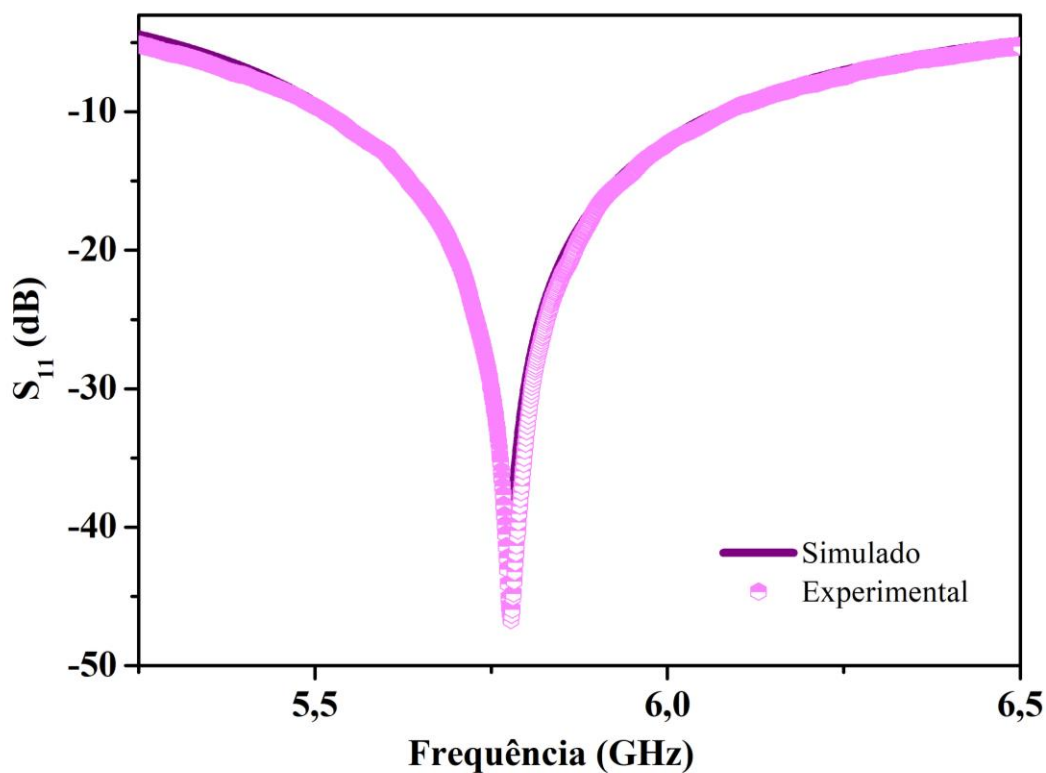
Outro parâmetro importante da antena é a BW , que representa diretamente a sua frequência de operação. Além da variação no S_{11} , pode-se observar que a BW da curva experimental é de 57% e de 55% para a simulada com variação de erro percentual de 3,64%, conforme mostrado na Tabela 3. A relação entre a potência transmitida pela antena e a potência de entrada, conhecida como η , é sempre inferior a 100% (ZHOU et al., 2022) e para a amostra simulada foi obtido um valor relevante de 99,45% (Tabela 3).

Já em termos de ganho, para a antena simulada foi obtido 6,0 dBi com o DRA irradiando no espaço livre abaixo dos ângulos x e y , Figura 21. O padrão de radiação simulado plano E ($\phi = 0^\circ$) e plano H ($\phi = 90^\circ$) apresenta um perfil radiado típico de um cilindro DRA, ou seja, esta antena apresenta uma radiação máxima no topo do cilindro, com uma direção preferencial (PAIVA et al., 2018). Os resultados obtidos, mostram que o DRA baseado em

YTaO₄ está operando como uma antena, com bons resultados nos parâmetros de campos distantes para as dimensões e propriedades dielétricas utilizadas para a amostra.

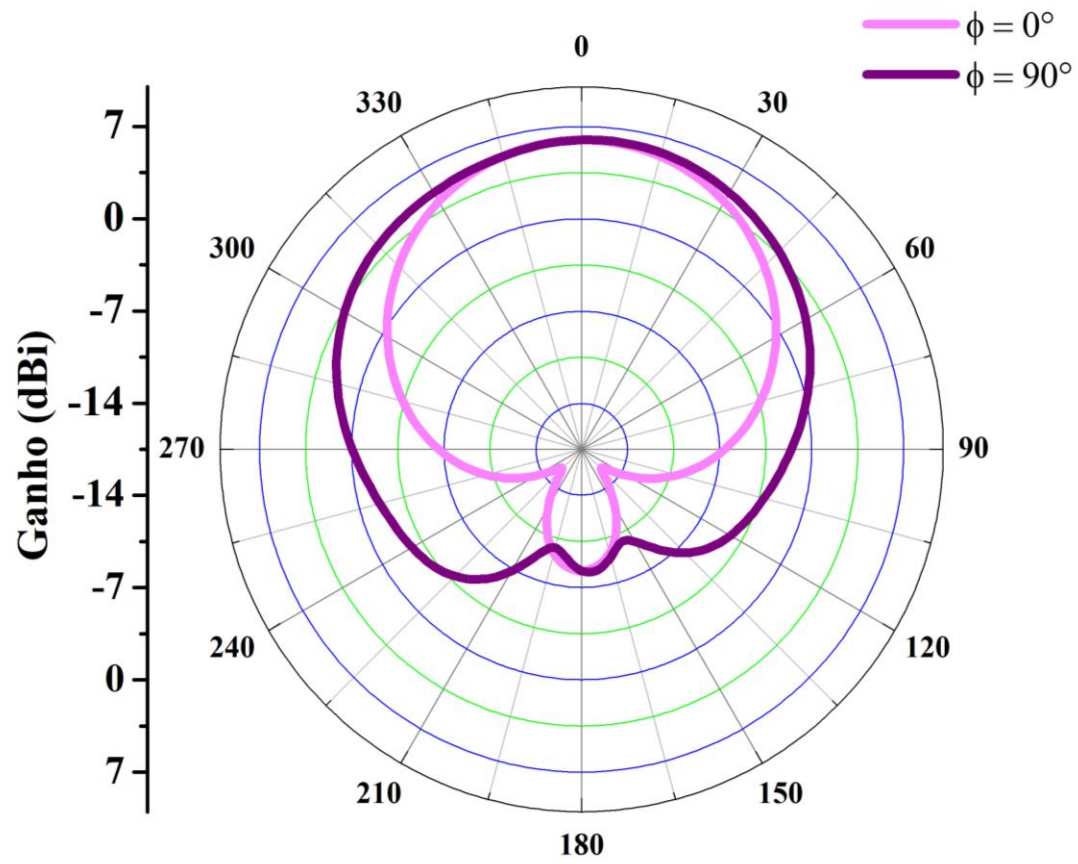
Conforme definição do *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, a banda C é uma faixa de frequência de 4 à 8 GHz. Esta banda de frequência de MW é usada em comunicações por satélite, redes de TV via satélite em tempo integral ou feeds de satélite brutos e radares meteorológicos. Portanto, analisando a $f_{\text{HE11}\delta} = 5,78$ GHz para YTaO₄, podemos concluir que é um ótimo candidato para aplicações em dispositivos que operam na banda C.

Figura 20 – Parâmetro S_{11} experimental e simulado para o YTaO₄.



Fonte: A autora, 2024.

Figura 21 – Diagrama de radiação 2D do DRA proposto no plano E ($\phi = 0^\circ$) e H ($\phi = 90^\circ$) na frequência 5,77 GHz.



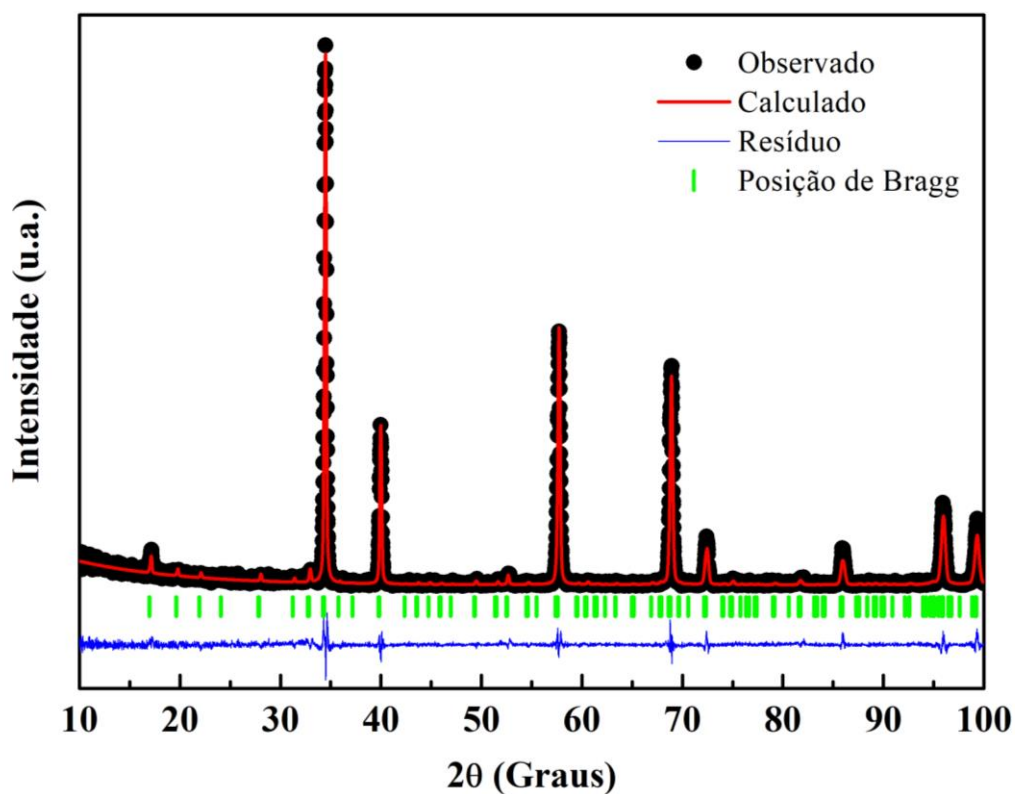
Fonte: A autora, 2024.

5.2 Tantalato de Ítrio – Y_3TaO_7

5.2.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

A análise do difratograma obtido para a medida de DRX confirma, por meio do refinamento de Rietveld, a síntese da fase Y_3TaO_7 (COD No. 10059, ortorrômbico, $\text{C}222_1$) como um sistema monofásico com estrutura do tipo weberita, sem a presença de fases secundárias na amostra analisada conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Difratogramas observado e calculado para a eletrocerâmica Y_3TaO_7 com estrutura do tipo weberita.



Fonte: A autora, 2024.

A Tabela 4 mostra os valores obtidos para os parâmetros dos índices de confiabilidade R_{wp} , R_p e χ^2 , os parâmetros de rede da célula unitária com distâncias (a , b , c) e ângulos (α , β , γ), grupo espacial e parâmetros de controle do refinamento que confirmam a formação de uma fase, onde há a concordância dos padrões de DRX observado e calculado.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos a partir do refinamento de Rietveld para a fase Y_3TaO_7 sintetizada à 1500 °C.

PARÂMETROS	Y_3TaO_7
a (Å)	10,4992
b (Å)	7,4246
c (Å)	7,4514
Sistema ortorrômbico ($\alpha = \beta = \gamma$)	90°
Grupo espacial	C222 ₁
R_p (%)	10,42
R_{wp} (%)	21,60
χ^2	1,16

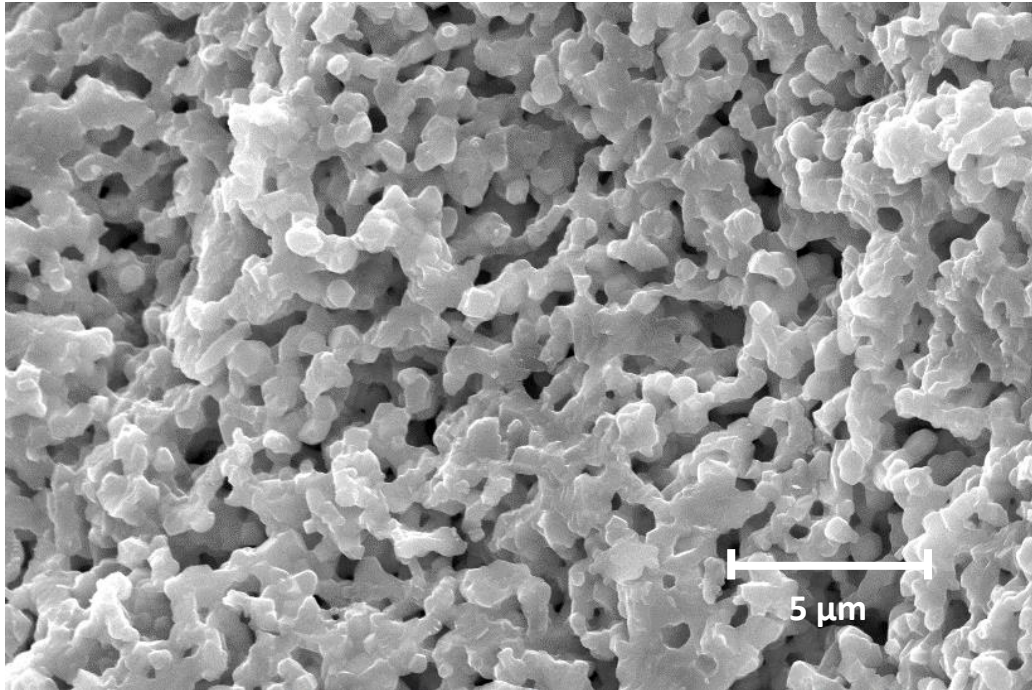
Fonte: A autora, 2024.

Os dados mostram que a cerâmica cristalizou em um sistema ortorrômbico ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) com parâmetros cristalinos $a = 10,4992$ Å; $b = 7,4246$ Å e $c = 7,4514$ Å, medidas semelhantes as obtidas por Gussev e Colaboradores (GUSSEV et al., 2020). Em resumo, o método foi satisfatório conforme demonstram os parâmetros de adequação $R_p = 10,42\%$, $R_{wp} = 21,60\%$ e $\chi^2 = 1,16$ derivados do refinamento de Rietveld com valores dentro do aceitável.

A morfologia da amostra cerâmica Y_3TaO_7 também foi estudada e a imagem da microestrutura com fator de ampliação de 25000 x é fornecida na Figura 23. Pode ser observado uma microestrutura homogênea formada por grãos semelhantes, e com distribuição uniforme na amostra que apresenta bastante porosidades. A medida obtida para a densidade relativa ($\rho = 54\%$) também confirma a existência das porosidades observada na imagem de MEV, onde o baixo valor de densificação obtido pode ser devido à temperatura de sinterização ser inferior à mencionada na literatura para a amostra.

Na literatura a fase de Y_3TaO_7 : Bi^{3+} , Eu^{3+} foi obtida por reação do estado sólido com calcinação a 800 °C / 6 h, sinterização a 1400 °C / 3 h (XUE et al., 2023), enquanto Y_3TaO_7 foi obtido com calcinação 927 °C / 48 h e sinterização 1227 °C / 96 h (GUSSEV et al., 2020), essas variações na rota sintética demandam mais tempo e energia quando comparadas com a rota sintética deste trabalho 1500 °C / 6h, onde a calcinação e sinterização são realizadas em uma única etapa. Uma microestrutura com grãos e contorno de grãos semelhantes também foi vista para a fase $\text{Y}_{2,85}\text{TaO}_7$: 0.15Eu^{3+} apresentando também bastante porosidades.

Figura 23 – Micrografia obtida da superfície de fratura da cerâmica Y_3TaO_7 com ampliação de 25000 x.

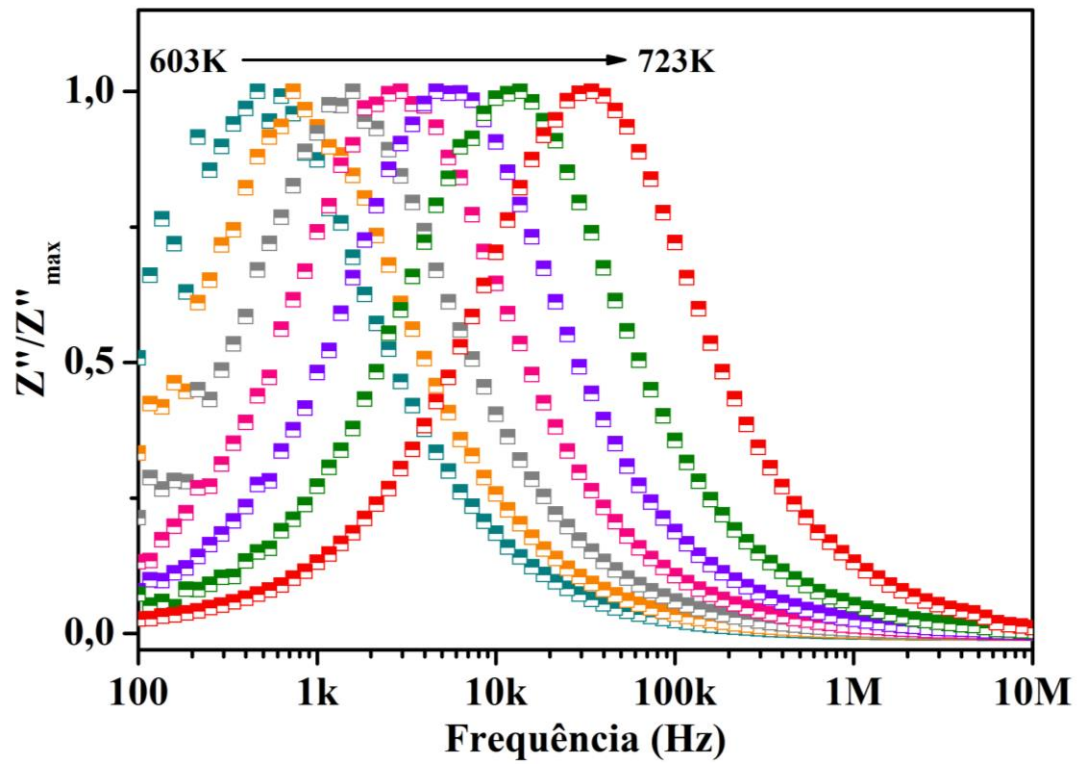


Fonte: A autora, 2024.

5.2.2 Espectroscopia de Impedância Complexa

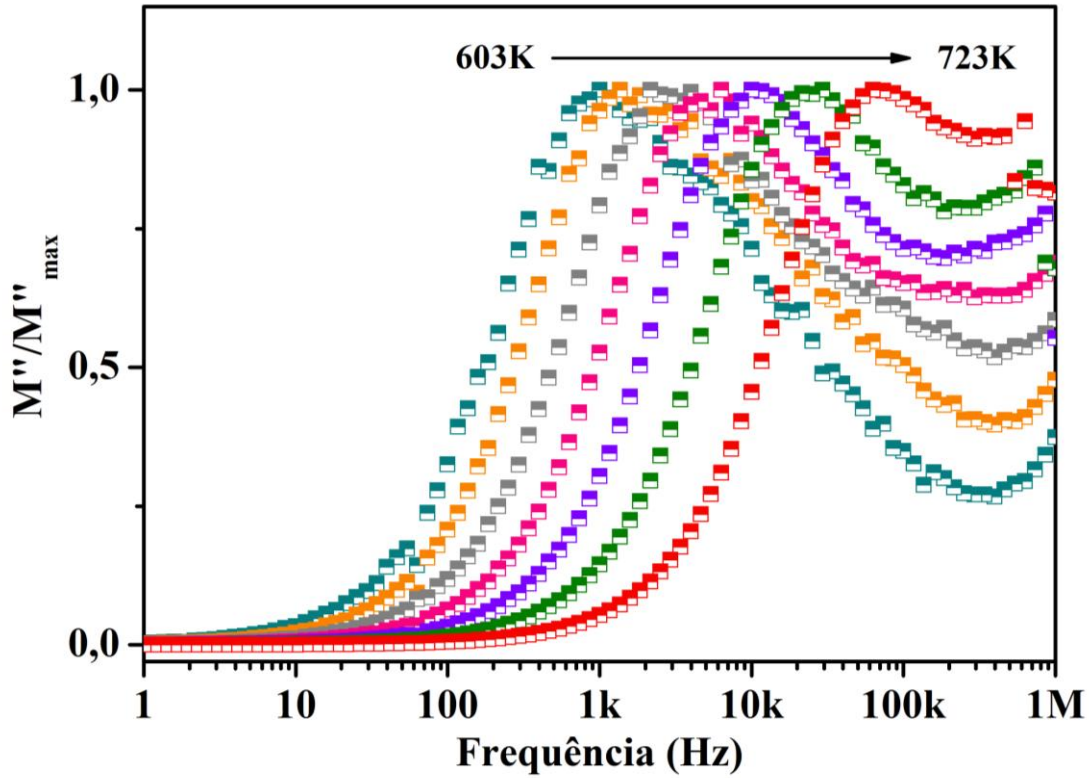
A Figura 24 mostra o espectro normalizado Z''/Z''_{max} em função da frequência com a variação da temperatura, onde é visto a presença de um único pico de relaxação que se desloca para frequências maiores com o aumento da temperatura. De modo semelhante, na Figura 25 é visto o espectro normalizado M''/M''_{max} em função da frequência para diferentes temperaturas, com a presença de um pico de relaxação, onde também foi observado o seu deslocamento com o aumento da temperatura. Além disso, à medida que os picos se deslocam o τ para essas medidas diminuem. Para essas componentes pode ser inferido a presença de um processo de relaxação devido a formação de um pico na amostra.

Figura 24 – Espectros normalizados Z''/Z''_{max} em função da temperatura.



Fonte: A autora, 2024.

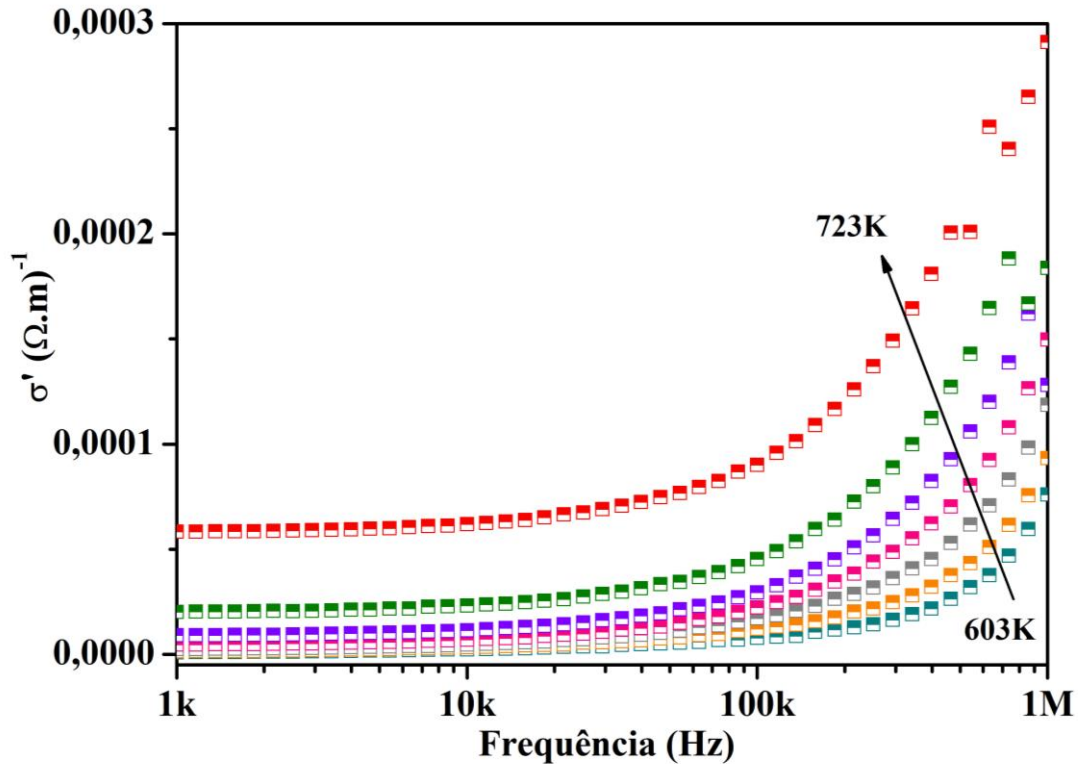
Figura 25 – Deslocamento dos espectros normalizados M''/M''_{max} para a faixa de temperatura (603 – 723) K.



Fonte: A autora, 2024.

Em resumo, a eletrocerâmica Y_3TaO_7 mostrou características de relaxação elétrica para as medidas de Z'' e M'' em função da frequência e, ainda, foi confirmado a presença de um processo de condução termicamente ativado com o deslocamento da frequência máxima ($f_{máx}$) dos picos. A presença do processo termicamente ativado também foi analisada para os espectros de σ' vs. frequência para a faixa de temperatura (603 – 723) K e é apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Espectro de σ' em função da temperatura.



Fonte: A autora, 2024.

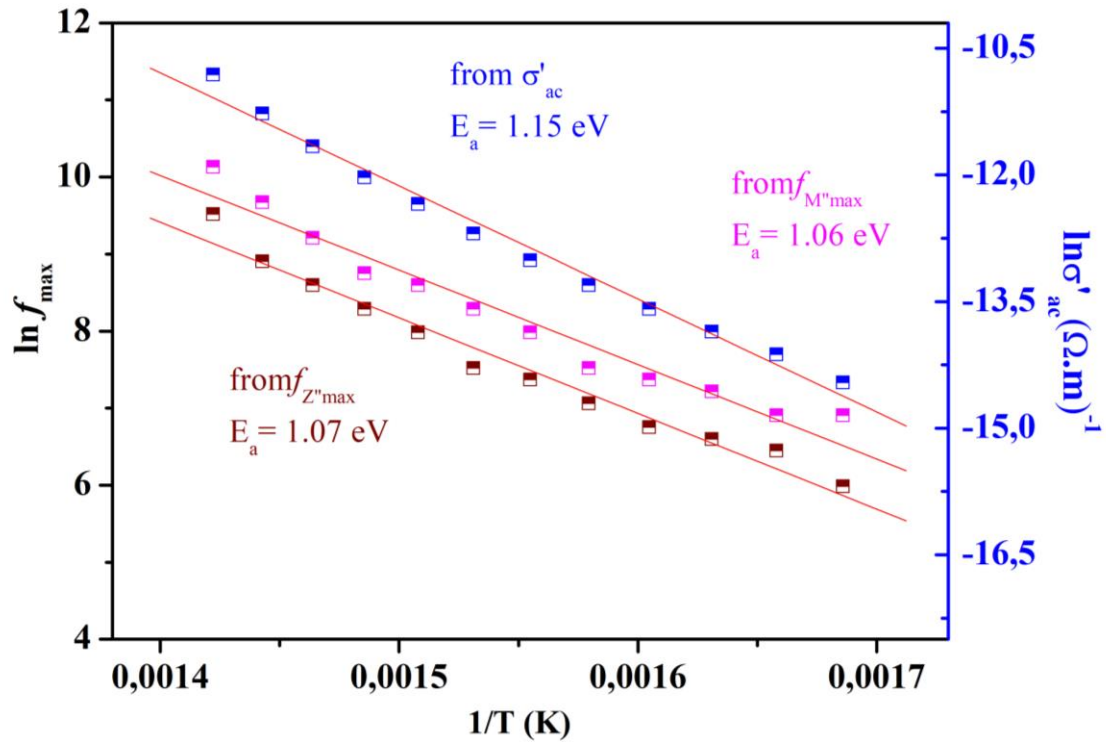
Para o espectro de σ' foi observado a presença de duas regiões diferentes, em frequência mais baixa e em frequência mais alta. Em baixa frequência, a condutividade elétrica é contínua (σ'_{dc}) por mostrar valores constantes, enquanto em alta frequência, a condutividade elétrica é alternada (σ'_{ac}) e aumenta gradualmente com o aumento da frequência. Em toda a faixa do espectro, a amostra tem sua σ' aumentada com o aumento da temperatura de 603 para 723 K.

5.2.2.1 Energia de Ativação

Foi visto que as medidas de σ' da eletrocerâmica Y_3TaO_7 aumentaram com a temperatura. Para compreender o processo de condução termicamente ativado da eletrocerâmica estudada, foram obtidos os valores de E_a através das equações 12 e 13 de Arrhenius discutidas anteriormente. Na Figura 27 os dados experimentais são ajustados satisfatoriamente a uma função linear, ao longo da faixa de temperatura medida. A E_a foi determinada a partir da inclinação das curvas. Os valores de E_a obtidos com o deslocamento da frequência de relaxação de Z'' e M'' foram 1,07 e 1,06 eV, respectivamente, semelhante ao

obtido de 1,15 eV com o aumento da σ' em 1 Hz, confirmando que o processo de condução é termicamente ativado.

Figura 27 – E_a obtida para os espectros de Z'' , M'' e σ' .

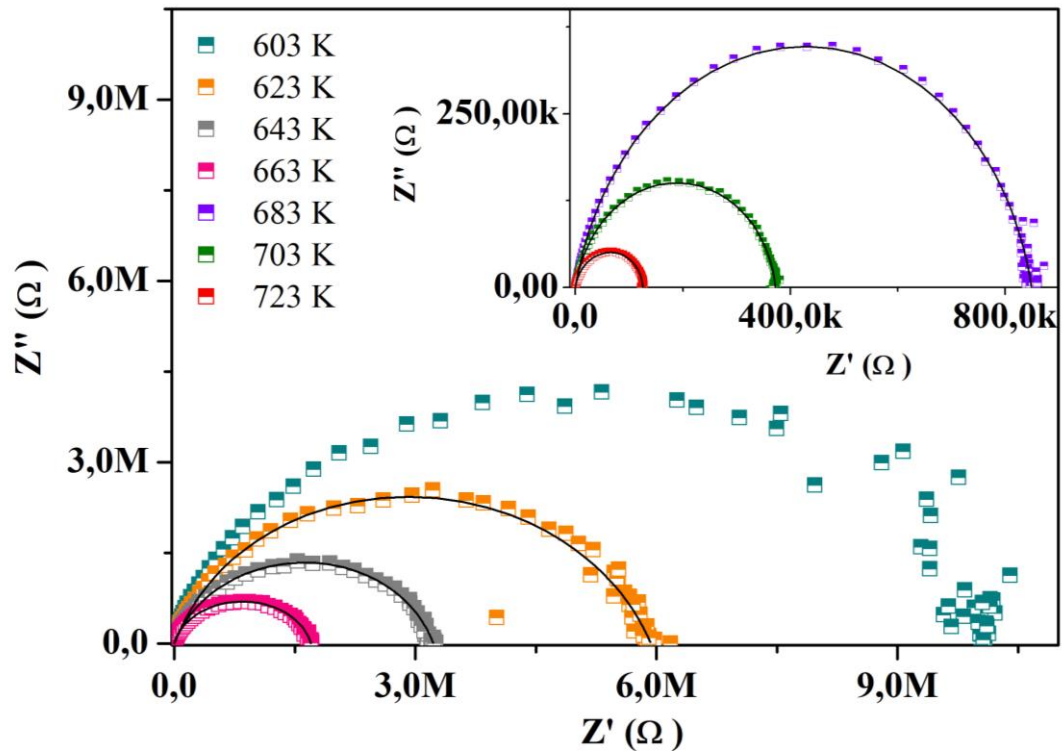


Fonte: A autora, 2024.

5.2.2.2 Análise por Circuito Equivalente

Espectros de impedância complexa obtidos em uma ampla faixa de frequência (100 Hz – 1 MHz) com a variação da temperatura são mostrados na Figura 28. As linhas pretas sólidas representam as curvas ajustadas aos dados experimentais através de um circuito elétrico equivalente. A amostra Y_3TaO_7 foi ajustada com um circuito elétrico equivalente com duas associações R-CPE em paralelo, conectadas em série (detalhe da Figura 18), referente às contribuições de grão e contorno de grão, enquanto a contribuição do efeito de eletrodo não foi observada.

Figura 28 – Gráfico de impedância complexa ($Z'' \times Z'$) obtido com a variação da temperatura para a eletrocerâmica Y_3TaO_7 na faixa de frequência de 1 Hz – 10 MHz.



Fonte: A autora, 2024.

A Tabela 5 mostra que parâmetros de ajuste como resistências (R), capacitâncias equivalentes (P) e desvio da capacitância ideal (N) são diferentes e dependentes da temperatura. Os parâmetros R_1 (grão) e R_2 (contorno de grão) do circuito equivalente têm seus valores diminuídos com o aumento da temperatura. Os valores de R_1 e R_2 diminuem de $16,65 \times 10^5$ para $0,37 \times 10^5 \Omega$ e $42,46 \times 10^5$ para $0,88 \times 10^5 \Omega$, respectivamente, com o aumento da temperatura (603 – 723) K devido ao processo de condução termicamente ativado.

Tabela 5 – Parâmetros de ajuste R , P e N obtidos para a amostra Y_3TaO_7 .

TEMPERATURA / K	Y_3TaO_7					
	$R_1 (10^5 \Omega)$	$P_1 (10^{-10})$	N_1	$R_2 (10^5 \Omega)$	$P_2 (10^{-10})$	N_2
603	16,65	1,24	0,98	42,46	2,12	0,82
623	26,16	0,68	1	33,15	4,87	0,76
643	14,98	0,72	1	17,26	5,26	0,76
663	6,48	1,99	0,91	10,51	2,51	0,84
683	3,08	2,66	0,92	5,41	2,18	0,85
703	0,65	4,64	0,99	3,08	1,50	0,87
723	0,37	2,48	1	0,88	1,77	0,88

Fonte: A autora, 2024.

O gráfico de Nyquist mostra um semicírculo distorcido, resultado de dois semicírculos sobrepostos devido à contribuição equivalente do grão e contorno do grão. Além disso, caracteriza-se pela diminuição gradual do seu raio com o aumento da temperatura e consequente diminuição do comportamento resistivo da amostra. Isso indica ainda uma melhoria em σ' com o aumento da temperatura.

5.2.3 Caracterização em MW

O valor de $\tau_f = 31,24 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$ obtido experimentalmente pelo método SFS foi próximo de zero. Isso possibilita a utilização do Y_3TaO_7 como fase positiva na síntese de novos compósitos dielétricos com τ_f igual a zero, obtidos a partir de fases positivas e negativas para aplicações em dispositivos eletrônicos termicamente estáveis. Os valores de $\varepsilon' = 10,13$ e $\tan \delta = 8,61 \times 10^{-3}$ estão dentro do esperado, visto que a porosidade contribui com o aumento dessas medidas. E apesar das porosidades observada na amostra, é possível destacar que a ε' e $\tan \delta$ apresentaram valores que possibilitam a sua aplicação em MW.

Em estudos realizados para a estrutura e propriedades dielétricas das cerâmicas Ln_3NbO_7 ($Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb$ e Y), foi visto experimentalmente que, com exceção do Gd_3NbO_7 , a ε' de cerâmicas Ln_3NbO_7 diminui em aproximadamente 40 a 30 (à temperatura ambiente, 1 MHz) com o aumento do raio iônico de Ln^{3+} . Enquanto ε'' é da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} (à temperatura ambiente, 1 MHz) e é relativamente estável até 80 °C, e aumenta com o aumento da temperatura. Exceções a essas tendências são Nd_3NbO_7 que mostra grande

variação de temperatura das propriedades dielétricas, e Gd_3NbO_7 que exibe relaxamento dielétrico dependente da frequência e temperatura. Para o comportamento dielétrico do Gd_3NbO_7 , em função da temperatura a 1 MHz, a ϵ' está entre 34 e 48, e ϵ'' está na ordem de 10^{-4} a 10^{-1} de -160 °C à 200 °C (CAI; NINO, 2007). Até o momento, nenhum estudo de medidas dielétricas para a eletrocerâmica Y_3TaO_7 foi encontrado na literatura.

5.2.3.1 Simulação Numérica - HFSS

A Tabela 6 lista os parâmetros importantes no estudo da antena, como frequência de ressonância, coeficiente de reflexão e largura de banda, obtidos com medições experimentais e simulação numérica, além da comparação entre eles através do erro percentual. Também mostra os valores de eficiência, diretividade e ganho obtidos por simulação numérica.

Tabela 6 - Medidas experimentais e simuladas para os parâmetros de antena.

Y_3TaO_7			
Parâmetros de antena	Experimental	Simulado	Erro (%)
$f_{\text{HE11}\delta}$ (GHz)	5,01	5,01	0,02
S_{11} (dB)	-46,37	-44,62	3,79
BW (%)	8,90	9,58	7,54
Eficiência (%)		91,87	
Diretividade (dBi)		5,90	
Ganho (dBi)		5,53	

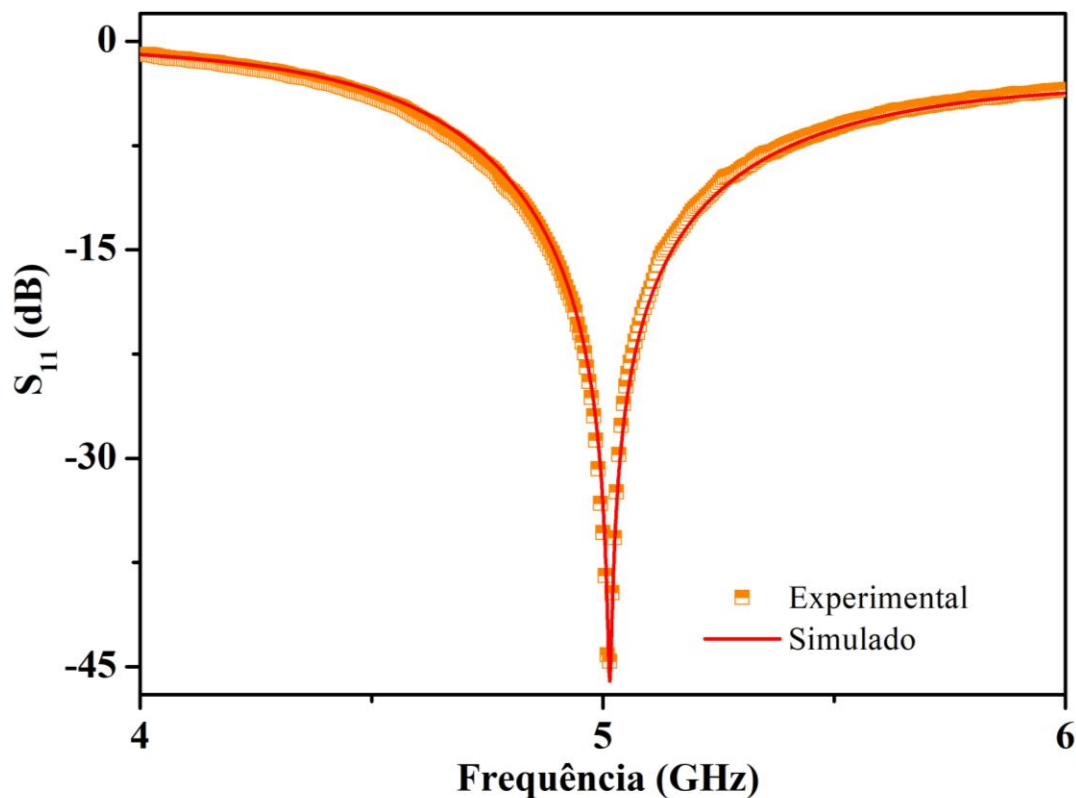
Fonte: A autora, 2024.

A Figura 29 mostra o S_{11} experimental e simulado para a DRA operando em -46,37 dB e -44,62 dB, respectivamente, confirmando baixa perda de sinal refletido. O ajuste obtido para a DRA mostrou boa concordância entre o experimental e o simulado, onde a existência de uma pequena diferença é resultado da imperfeição da antena no sistema experimental. A Tabela 6 compara as frequências e intensidades do pico experimental e simulado, onde as medidas foram semelhantes com um erro de 0,02% e 3,79%, respectivamente. Portanto, a DRA mostrou considerável potencial de aplicação com S_{11} inferior a -10 dB, assim a antena estará operando de modo eficiente, com menor perda de

retorno na linha de transmissão. Além disso, também foi obtido bons valores para a BW da curva experimental 8,90% e simulada 9,58% apresentando variação de erro percentual de 7,54%. Enquanto a eficiência da antena (η) foi inferior a 100% e para a amostra simulada foi obtido 91,87%. A Figura 30 mostra a variação de ganho para a antena simulada, onde o ganho máximo é de 5,53 dBi conforme representado na Tabela 6. Além disso, o resultado mostra como a DRA irradia no espaço livre, onde no padrão de radiação simulado (plano E ($\phi = 0^\circ$) e plano H ($\phi = 90^\circ$)) um perfil de radiação semelhante ao de um DRA cilíndrico é visto com radiação máxima e direção preferencial no topo do cilindro (PAIVA et al., 2018).

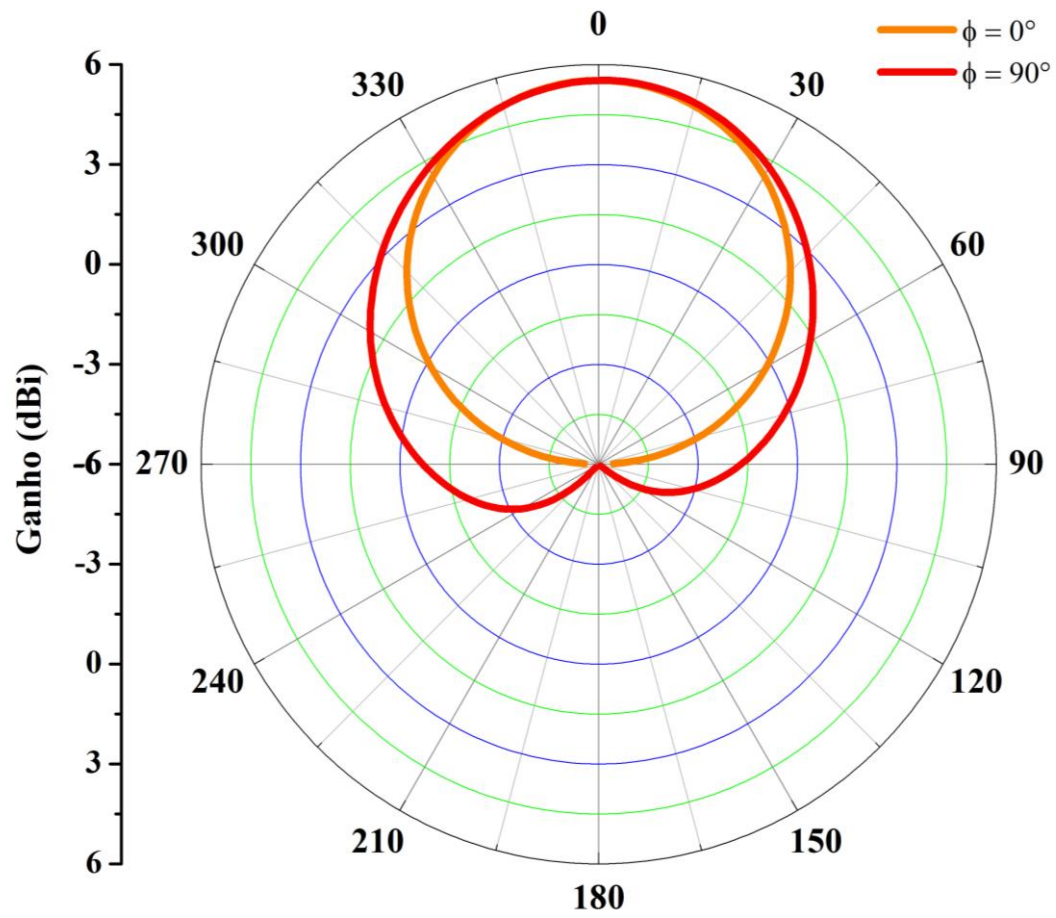
A partir da frequência de operação $f_{HE11\delta} = 5,01$ GHz para o Y_3TaO_7 ; esse material com frequência entre 4 à 8 mostrou ser um candidato para aplicações em dispositivos que operam na banda C, conforme IEEE.

Figura 29 – Parâmetro S_{11} experimental e simulado para o Y_3TaO_7 .



Fonte: A autora, 2024.

Figura 30 – Padrão de radiação 2D do DRA proposto no plano E ($\phi = 0^\circ$) e H ($\phi = 90^\circ$) na frequência 5,01 GHz.



Fonte: A autora, 2024.

6 CONCLUSÃO

O DRX confirmou a formação das fases puras YTaO_4 (monoclínico, $I12/a1$) e Y_3TaO_7 (ortorrômbico, $C222_1$), através do refinamento de Rietveld. A microestrutura apresentou grãos e contorno de grãos distribuídos de forma regular por toda a amostra, bem como a presença de poros.

Os valores de E_a calculados para YTaO_4 foram de 1,24; 1,10; 1,28 eV, enquanto que para o Y_3TaO_7 os valores foram de 1,07; 1,06; 1,15 eV para Z'' , M'' e σ' , respectivamente. Uma vez que os valores de E_a foram semelhantes para as duas amostras analisadas isso indica que se trata do mesmo processo de condução termicamente ativado.

O diagrama de Nyquist mostrou a existência de mais de um processo de relaxação com a presença de semicírculos distorcidos, onde o efeito de grão e contorno de grão puderam ser interpretados com o uso de um circuito elétrico equivalente R-CPE em paralelo para as duas amostras. As eletrocerâmicas apresentaram moderada ε' e baixa $\tan \delta$ desejados para aplicação em DRAs. Os valores de τ_f foram próximos de zero conferindo estabilidade térmica a essas amostras.

Na simulação numérica das eletrocerâmicas YTaO_4 e Y_3TaO_7 foram obtidos os parâmetros de antena S_{11} (-41,84 e -44,62) abaixo de -10 dB; BW (55% e 9,58%); excelente eficiência de radiação 99,45% e 91,87%; um bom valor de diretividade (6,03 e 5,90) dBi e ganho (6,0 e 5,53), respectivamente. Além disso, quando comparado os valores experimentais e simulados de YTaO_4 e Y_3TaO_7 , o percentual de erro para S_{11} (11,61% e 3,64%) e BW (3,79% e 7,54%), respectivamente, estão dentro do aceitável podendo atribuir as diferenças às porosidades e à existência de *gaps* de ar existente no contato com a amostra.

Em resumo, foram obtidas informações de suma importância para a obtenção das eletrocerâmicas YTaO_4 e Y_3TaO_7 por reação do estado sólido com importantes propriedades dielétricas que possibilitam sua aplicação tecnológica na região de MW e RF. A partir da frequência de operação f_{HE118} (5,78 e 5,01) GHz para YTaO_4 e Y_3TaO_7 , respectivamente, é visto a possibilidade de aplicação em dispositivos que operam na banda C, conforme IEEE. Além disso, as mesmas podem ser usadas em estudos posteriores para a obtenção de novas eletrocerâmicas com $\tau_f \sim 0$.

REFERÊNCIAS

- ABREU, T. O. et al. A novel ceramic matrix composite based on $\text{YNbO}_4\text{-TiO}_2$ for microwave applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 15424–15432, 2021.
- ALINE, N. **Propriedades Dielétricas de Sistemas Epóxi-Anidrido com Diferentes Composições**. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- BAKER-JARVIS, J.; KIM, S. The interaction of radio-frequency fields with dielectric materials at macroscopic to mesoscopic scales. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 117, n. 1, p. 1–60, 2012.
- BALANIS, C. A. **Teoria das antenas: análise e síntese**. 3ª ed. ed. Rio de Janeiro: LTC: [s.n.].
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. **Hoboken: John Wiley & Sons**, v. 2nd ed., p. 2005, 2005.
- BI, J. X. et al. Correlation of crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{ZrNb}_2\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, 2017.
- BONDARENKO A.S., R. G. A. In progress in chemometrics Research. **Ed.: Nova Science Publishers: New York**, v. 6, p. 2018, 2018.
- BRAUN, P. ET AL. Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes. **Journal of Electroceramics**, v. 38, p. 157–167, 2017.
- CAI, L.; NINO, J. C. Structure and dielectric properties of Ln_3NbO_7 ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y}$). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3971–3976, 2007.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition: Ninth Edition**. 9. ed. [s.l: s.n.].
- CASTRO, A. J. DE N. DE. **Estudo das Propriedades Dielétricas da Matriz Cerâmica $\text{FeNbTiO}_6\text{:}(\text{ZnO})_x$ para aplicações em Radiofrequência (RF) e Microondas**. p. 92, 2014.
- CHEBAANE, M. et al. Structural and impedance spectroscopy properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{RuxO}_3$ perovskites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, n. September 2016, p. 646–653, mar. 2017.
- CHEN, Z. et al. Dielectric properties and relaxation behavior of Sm substituted SrTiO_3 ceramics sintered in nitrogen atmosphere. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10627–10633, 18 out. 2016.
- CHINAGLIA, D. L. ET AL. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n.4, p. 4504, 2008.

DAS, R.; CHOUDHARY, R. N. P. Studies of electrical, magnetic and leakage-current characteristics of double perovskite: $\text{Dy}_2\text{CoMnO}_6$. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 157240, 2021.

FERSI, M. A.; CHAABANE, I.; GARGOURI, M. Impedance, AC conductivity and dielectric behavior Adeninium Trichloromercurate (II). **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 83, p. 306–313, set. 2016.

GAJULA, G. R.; BUDDIGA, L. R.; VATTIKUNTA, N. The effect of Sm and Nb on impedance spectroscopy and high frequency modulus, complex modulus, conductivity studies of $\text{BaTiO}_3\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 230, n. March, p. 331–336, 2019.

GALEANO, V. et al. On the electrical properties of textured $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ thin layers tested by means of complex impedance spectroscopy. **Vacuum**, v. 181, n. July, 2020.

GOMEZ-GARCIA, J. F.; ESCUDERO, R.; TAVIZON, G. Spin glass behavior in the $\text{Dy}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 42–49, 2014.

GUO, M. et al. Low-temperature sintered $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-CaTiO}_3$ ceramics with near-zero tf . **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 728–734, 2014.

GUSSEV, I. M. et al. Local order of orthorhombic weberite-type Y_3TaO_7 as determined by neutron total scattering and density functional theory calculations☆. **Acta Materialia**, v. 196, p. 704–709, 2020.

H. M. RIETVELD. **Acta Crystallogr.** v. 22, p. 151–152, 1967.

HINATSU, Y.; DOI, Y. Studies on phase transition temperature of rare earth niobates Ln_3NbO_7 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}$) with orthorhombic fluorite-related structure. **Solid State Sciences**, v. 68, p. 19–24, 2017.

HOLANDA, L. F. DE. **Análise das características elétricas das matrizes compósitas $(1-x)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8 - (x)\text{CaTiO}_3$ para aplicações em componentes de radiofrequência e microondas**. [s.l.] Doutorado em Química - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 2022.

J. R. JAMES AND P. S. HALL. **Handbook of Microstrip Antennas**. London, UK: Peter Peregrinus Ltd: [s.n.].

JORGE EVERALDO DE OLIVEIRA. **Estruturas photonic band gap em antena de microfita com aplicações em microondas e terahertz**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2019.

JUNER MENEZES VIEIRA. **Estudo de antenas dielétricas ressoadoras para nanossatélites**. [s.l.] Universidade Federal do Pampa, 2019.

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**. [s.l.: s.n.].

KEYROUZ, S.; CARATELLI, D. **Dielectric Resonator Antennas: Basic Concepts, Design**

Guidelines, and Recent Developments at Millimeter-Wave Frequencies. **International Journal of Antennas and Propagation**, v. 2016, 2016.

KHATOON, T. et al. Exploring the synergistic effects of La^{3+} substitution on dielectric performance of manganese cobalt ferrite: Implications for advanced electronic applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 4, p. 7156–7167, 2024.

KIM, K. et al. Journal of Solid State Chemistry Spectral evolution of Eu^{3+} doped Y_3NbO_7 niobate induced by temperature. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 235, p. 169–174, 2016.

KISLA PRISLEN FÉLIX SIQUEIRA. **Processamento e investigação das propriedades estruturais e ópticas de eletrocerâmicas contendo terras raras**. Dourado em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Minas Gerais, 2013 [s.l: s.n.].

KUSHWAHA, R. K. Reconfigurable GNR based elliptical dielectric resonator antenna for THz band applications. **Results in Optics**, v. 10, n. January, p. 100354, 2023.

LUO, W. et al. A novel wideband fractal rectangular dielectric resonator antenna with improved radiation performance. **AEU - International Journal of Electronics and Communications**, v. 142, n. July, p. 153984, dez. 2021.

MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 20, p. 289–305, 1992.

MADHURI, R.; RAJAN, A.; GANESANPOTTI, S. Cold-sintered $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ microwave dielectrics for the design and fabrication of high-bandwidth antennas. **Materials Research Bulletin**, v. 158, n. October 2022, p. 112069, fev. 2023.

MAHATO, D. K.; SINHA, T. P. Dielectric, Impedance and Conduction Behavior of Double Perovskite $\text{Pr}_2\text{CuTiO}_6$ Ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 1, p. 107–115, 17 jan. 2017.

MAHBOOB, S.; PRASAD, G.; KUMAR, G. S. Impedance and a.c. conductivity studies on $\text{Ba}(\text{Nd}_{0.2}\text{Ti}_{0.6}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ ceramic prepared through conventional and microwave sintering route. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n. 4, p. 347–355, ago. 2006.

MANDAL, B.; MITRA, P. Grain growth correlated complex impedance spectroscopy, modulus spectroscopy and carrier hopping mechanism in MnCo_2O_4 : Influence of sintering temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 251, n. May 2019, p. 123095, 2020.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, fev. 2005.

NOTO, L. L. et al. Luminescent dynamics of Pr^{3+} in MTaO_4 hosts ($\text{M} = \text{Y}$, La or Gd). **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 907–913, 2014.

OUNI, B. et al. Investigation of electrical and dielectric properties of antimony oxide (Sb_2O_3) semiconductor thin films for TCO and optoelectronic applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 367, n. 1, p. 1–7, maio 2013.

- PAIVA, D. V. M. et al. Properties of the Sr_3MoO_6 electroceramic for RF/microwave devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 766–773, jun. 2018.
- PETOSA, A. Dielectric Resonator Antennas Handbook. **Norwood: Artech House Inc.**, p. 308, 2007.
- PRASERTPALICHAT, S. et al. Impedance spectroscopy study of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.74}\text{K}_{0.16}\text{Li}_{0.10})_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics prepared via combustion technique. **Ceramics International**, v. 43, n. xxxx, p. S145–S150, ago. 2017.
- RAJ, A.; GUPTA, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural and electrical properties of La^{3+} modified $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 148, n. June 2020, p. 109676, jan. 2021.
- RENJU, U. A.; RAO, P. P. Defect fluorite type phase in anion deficient rare earth zirconates, $\text{RE}_3\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{6.75}$ (RE = Nd, Sm, Gd, Dy, Y): Synthesis and electrical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 293, n. July 2020, p. 121754, 2021.
- RODRIGUES, C. H.; GUERRA, J. DE LOS S. **Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos**. Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–24, 2015.
- SILVA, P. H. T. DA. **$\text{Bi}_3\text{R}_2\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ (R = Bi, Gd, AND Nd): from structural properties to microwave device applications**. Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, 2022.
- SILVA, R. A. et al. Effect of V_2O_5 addition on the structural and electrical properties of CoTiO_3 . **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. August, p. 107286, 2019.
- SINCLAIR, D. C. Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 34, n. 2, p. 55–65, 1995.
- SIQUEIRA, K. P. F. et al. Crystal structure of fluorite-related Ln_3SbO_7 (Ln = La–Dy) ceramics studied by synchrotron X-ray diffraction and Raman scattering. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 203, p. 326–332, 2013.
- SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Rare earths in Brazil: historical aspects, production and perspectives. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, dez. 2014.
- SOUZA, N. D. G. DE. **Síntese e caracterização das cerâmicas do tipo $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$ e suas propriedades dielétricas em microondas e radiofrequência**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2022.
- TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; RUÍZ-GÓMEZ, M. A.; MOCTEZUMA, E. Features of crystalline and electronic structures of Sm_2MTaO_7 (M=Y, In, Fe) and their hydrogen production via photocatalysis. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 3981–3992, 2017.
- VASCONCELOS, S. J. T. et al. High thermal stability and colossal permittivity of novel solid solution $\text{LaFeO}_3/\text{CaTiO}_3$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 257, n. March 2020, 2021.

VOLOSHYNA, O. et al. Luminescent and scintillation properties of orthotantalates with common formulae RETaO_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{La}, \text{Lu}$ and Gd). **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 178, n. 20, p. 1491–1496, 2013.

WANG, J. et al. Microstructure and thermal properties of a promising thermal barrier coating: YTaO_4 . **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13876–13881, 2016.

WANG, J. et al. Microstructure and thermal properties of RETaO_4 ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$) as promising thermal barrier coating materials. **Scripta Materialia**, v. 126, p. 24–28, 2017.

WU, F. et al. A comprehensive study on crystal structure , phase compositions of the BiVO_4 - LaVO_4 binary dielectric ceramic system and a typical design of dielectric resonator antenna for C-band applications. **Applied Materials Today**, v. 38, n. April, p. 102222, 2024.

XUE, Y. et al. Optical tuning and energy transfer of single-phase white-emitting $\text{Y}_3\text{TaO}_7\text{:Bi}^{3+}$, Eu^{3+} for ultraviolet converted pc-WLED with high chromatic stability. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 940, p. 168917, 2023.

YANG, W. et al. The corrosion behaviors of thermal barrier material of M-YTaO_4 attacked by CMAS at 1250 °C. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9311–9318, 2020.

ZHANG, C.; ZUO, R. Temperature-stable and high Q composite ceramics in low-temperature sinterable $\text{BaO-V}_2\text{O}_5$ binary system. **Journal of alloys and compounds**, v. 622, p. 362–368, 2015.

ZHENG, Q. et al. Thermophysical and mechanical properties of YTaO_4 ceramic by niobium substitution tantalum. **Materials Letters**, v. 268, p. 127586, 2020.

ZHOU, M. F. et al. Cold sintering optimized SrF_2 microwave dielectric ceramics for the development of dielectric resonator antenna at 5G millimeter-wave band. **Ceramics International**, v. 48, n. 20, p. 29847–29853, 2022.