



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TALLISON OLIVEIRA ABREU**

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ  
ORTONIOBATO DE ÍTRIO (YNbO<sub>4</sub>) SOB EFEITOS DA ADIÇÃO DE TiO<sub>2</sub>**

**FORTALEZA**

**2021**

TALLISON OLIVEIRA ABREU

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ ORTONIOBATO  
DE ÍTRIO (YNbO<sub>4</sub>) SOB EFEITOS DA ADIÇÃO DE TiO<sub>2</sub>

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.  
Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- A99i Abreu, Tallison Oliveira.  
Investigação das propriedades dielétricas da matriz ortoniobato de ítrio (YNbO<sub>4</sub>) sob efeitos da adição de TiO<sub>2</sub> / Tallison Oliveira Abreu. – 2021.  
113 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.
1. Niobato de ítrio. 2. Propriedades Dielétricas. 3. Compósitos. 4. Antenas. I. Título.

CDD 540

---

TALLISON OLIVEIRA ABREU

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ ORTONIOBATO  
DE ÍTRIO (YNbO<sub>4</sub>) SOB EFEITOS DA ADIÇÃO DE TiO<sub>2</sub>

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.  
Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

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

---

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

---

Dr. João Paulo Costa do Nascimento  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus avós (*In memoriam*)

À minha mãe, Rosilene, ao meu irmão Lucas

Aos meus irmãos de outras mães do Apto 215,

À Camila e a todos que confiaram que eu conseguiria.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem ele e sua misericórdia jamais chegaria até aqui.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Agradecer ao meu Avô, Edgar Ferreira o meu eterno Avôhai, pelos ensinamentos, virtudes e cuidados para que eu pudesse me tornar uma pessoa de caráter e responsabilidade, a minha Avó Edith e minha mãe Rose por sempre me ajudarem e acreditarem no meu futuro.

A todas às pessoas que de alguma forma me ajudaram, aconselharam ou simplesmente me ouviram durante essa caminhada tão árdua.

À Camila Peixoto, minha companheira, por me mostrar o que é o amor e amizade.

Agradecer ao professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra pelo seu acolhimento, ensinamentos e apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade e suporte na formação e conclusão do mestrado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e manutenção da bolsa de auxílio.

À Central Analítica (UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS).

Ao Laboratório de Raios-X (UFC) das análises de Difração de Raios X.

Aos meus amigos do LOCEM: Em especial ao Dr. Marcelo, Dr. Felipe e Dr. João Paulo, pela amizade, paciência e conhecimentos compartilhados que auxiliaram e tornaram possível esse trabalho.

Aos meus amigos de disciplina, caminhada de pós graduação e de vida Helenilson, Welligton, Daniel e Rotterdam por sempre me ajudarem nos experimentos e pelos conselhos em momentos difíceis.

Aos membros do LOCEM: Samantha, Aleksen, Jefferson, Enilton, Juscelino, Sebastião, Ana Maria, Lucas, Henrique Jr. E especial ao Dr. Juscelino pelas contribuições diárias com seus bolos e a Ana Maria pôr em tão pouco tempo ter se tornado a minha melhor amiga.

À Alexandra Elbakyan fundadora do Sci-hub por quebrar as barreiras da informação para o acesso ao conhecimento.

## RESUMO

Devido ao desenvolvimento tecnológico na área de engenharia e ciência dos materiais, as cerâmicas avançadas demonstram ser materiais promissores, principalmente para aplicações em dispositivos que operam na faixa de micro-ondas (MW) e radiofrequência (RF). Neste trabalho, foram estudadas as características estruturais e propriedades dielétricas do ortoniobato de ítrio  $\text{YNbO}_4$  (YNO) com adição de  $\text{TiO}_2$  nas proporções molares de 20, 37, 40, 60 e 80%. O preparo das cerâmicas se deu pelo método de reação em estado sólido, seguido de calcinação na temperatura de 1200 °C. Após a calcinação, esses materiais foram sinterizados a 1200 °C e as peças cerâmicas obtidas caracterizadas quanto a sua estrutura e morfologia por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura, respectivamente. A análise de Difração de Raios X comprova a obtenção da matriz YNO, bem como a identificação da fase titanato de ítrio e nióbio  $\text{Y}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$  (YNT), formada pela adição de  $\text{TiO}_2$ . O estudo morfológico e a análise das micrografias revelaram que a adição de  $\text{TiO}_2$  modificou a morfologia dos materiais levando a um aumento dos grãos e à aparição de poros de tamanhos variados. Através do ensaio de picnometria observou-se também que a densificação das peças obtidas foi em torno de 70%. O estudo das propriedades dielétricas das cerâmicas realizado na faixa de MW sugerem que os compósitos da série  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$  apresentam propriedades para aplicação como antena ressoadora dielétrica (DRA). A composição com 37% em mol de  $\text{TiO}_2$  (YNO63) apresentou os melhores parâmetros de antena com ganho de 5,768 dB, eficiência de radiação de 99,39% e um coeficiente de temperatura da frequência de ressonância próximo a zero (-8,96 ppm/°C). Tais resultados indicam este material como promissor para dispositivos que atuam na faixa de micro-ondas e que requerem estabilidade térmica. Para os resultados na faixa de RF, as análises de espectroscopia de impedância revelam que o aumento da temperatura promove uma maior mobilidade aos portadores de carga no interior das amostras. Com relação aos resultados de energia de ativação ( $E_a$ ), a adição de  $\text{TiO}_2$  favoreceu não só a formação da fase YNT, mas também o aumento de  $E_a$  e com isso, houve o aumento do caráter isolante para todas as composições, com exceção do YNO20. Além disso, as amostras YNO, YNT e YNO63 demonstraram que podem apresentar estabilidade térmica em radiofrequência na faixa de 100 kHz a 1 MHz como mostra a análise do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC).

**Palavras-chave:** Niobato de ítrio. Propriedades Dielétricas. Compósitos. Antenas.

## ABSTRACT

Due to technological development in the area of engineering and materials science, advanced ceramics prove to be promising materials, mainly for applications in devices that operate in the microwave (MW) and radiofrequency (RF) range. In this work, the structural characteristics and dielectric properties of the  $\text{YNbO}_4$  yttrium orthoniobate (YNO) with the addition of  $\text{TiO}_2$  in the molar proportions of 20, 37, 40, 60 and 80% were studied. The ceramics were prepared using the solid-state reaction method, followed by calcination at a temperature of 1200 °C. After calcination, these materials were sintered at 1200 °C and the ceramic pieces obtained were characterized in terms of their structure and morphology by X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy, respectively. The X-ray Diffraction analysis proves the obtaining of the YNO matrix, as well as the identification of the yttrium and niobium  $\text{Y}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$  (YNT) phase, formed by the addition of  $\text{TiO}_2$ . The morphological study and the analysis of the micrographs revealed that the addition of  $\text{TiO}_2$  modified the morphology of the materials leading to an increase in the grains and the appearance of pores of varying sizes. Through the pycnometry test it was also observed that the densification of the pieces obtained was around 70%. The study of the dielectric properties of ceramics carried out in the MW range suggests that the composites of the  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$  series have properties for application as a dielectric resonant antenna (DRA). The composition with 37 mol% of  $\text{TiO}_2$  (YNO63) presented the best antenna parameters with a gain of 5.768 dB, radiation efficiency of 99.39% and a temperature coefficient of resonance frequency close to zero (-8.96 ppm /°C). Such results indicate this material as promising for devices that operate in the microwave range and that require thermal stability. For the results in the RF range, the impedance spectroscopy analyzes reveal that the increase in temperature promotes greater mobility to the load carriers inside the samples. Regarding the results of activation energy ( $E_a$ ), the addition of  $\text{TiO}_2$  favored not only the formation of the YNT phase, but also the increase in  $E_a$  and with that, there was an increase in the insulating character for all compositions, except for YNO20. In addition, the samples YNO, YNT and YNO63 demonstrated that they can present thermal stability in radiofrequency in the range of 100 kHz to 1 MHz as shown by the analysis of the capacitance temperature coefficient (TCC).

**Keywords:** Yttrium niobate. Dielectric Properties. Composites. Antennas.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura cristalina do $\text{YNbO}_4$ , onde átomos em amarelo Ítrio (Y), em azul Nióbio (Nb) e em vermelho oxigênio (O).....	20
Figura 2	– Fenômeno de relaxação observados através de $M''$ ou $Z''$ vs Frequência.....	26
Figura 3	– Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo ( $\epsilon'$ vs $\epsilon''$ ) para o modelo de Debye.....	28
Figura 4	– Parte real (a), imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo de $\epsilon'$ vs $\epsilon''$ (c) usando o modelo de Cole.....	30
Figura 5	– Parte real (a), imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo de $\epsilon'$ vs $\epsilon''$ (c) para o modelo de Cole-Davidson.....	32
Figura 6	– Parte real (a), imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo de $\epsilon'$ vs $\epsilon''$ (c) para o modelo de Havriliak-Negami.....	33
Figura 7	– Diagrama de Nyquist com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.....	35
Figura 8	– DRA cilíndrico com plano de terra em $z = 0$ .....	37
Figura 9	– Esquema do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman.....	38
Figura 10	– Esquema do sistema de medição $\tau f$ .....	40
Figura 11	– Padrão de direcionalidade de uma antena monopolo.....	42
Figura 12	– Geometria da Lei de Bragg para a difração de raios X.....	43
Figura 13	– Refinamento Rietveld do produto obtido para o $\text{YNbO}_4$ calcinado a $1200^\circ\text{C}$ .....	48
Figura 14	– FWHM do conjunto de famílias de planos em função do ângulo para a matriz YNO.....	50
Figura 15	– Comparação do refinamento de Rietveld da matriz pura e seus compósitos sinterizados a $1200^\circ\text{C}$ .....	51
Figura 16	– Refinamento Rietveld para o YNT calcinado a $1400^\circ\text{C}$ .....	53

Figura 17	– Micrografias para as fases YNO (A) e YNT (B) com um fator de ampliação 10000X.....	54
Figura 18	– Micrografias para as fases YNO80 (A), YNO63 (B), YNO60 (C), YNO40 (D), YNO20 (E) com um fator de ampliação 10000X.....	55
Figura 19	– Variação da densidade relativa em função da adição de TiO <sub>2</sub> em todas as amostras.....	56
Figura 20	– $\tau_f$ das amostras com a variação da % em mol de TiO <sub>2</sub> , sinterizadas a 1200 °C.....	60
Figura 21	– Parâmetro S <sub>11</sub> experimental de todas as amostras estudas nesse trabalho.....	62
Figura 22	– Parâmetro S <sub>11</sub> para todas as amostras.....	63
Figura 23	– Impedâncias Z' e Z'' para todas as amostras.....	65
Figura 24	– Espectro de $\epsilon'$ em função da frequência para YNO, YNT e as composições (YNO) <sub>1-x</sub> – (TiO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> à 25 °C.....	68
Figura 25	– Z'' em função da frequência (normalizado) e temperatura para o YNO (A) e YNT (B).....	70
Figura 26	– Z'' em função da frequência e temperatura (normalizado) para os compósitos, A) YNO80, B) YNO63, C) YNO60, D) YNO40 e E) YNO20.....	71
Figura 27	– M'' em função da frequência (normalizado) e temperatura para o YNO (A) e YNT (B).....	72
Figura 28	– M'' em função da frequência e temperatura (normalizado) para os compósitos, A) YNO80, B) YNO63, C) YNO60, D) YNO40 e E) YNO20.....	73
Figura 29	– $f_{m\acute{a}x} (Z'') \times 10^{-3}/T$ para todas as amostras.....	74
Figura 30	– $\sigma_{ac}$ para as fases YNO e YNT em A) temperatura ambiente, B) YNO com variação de temperatura e C) YNT com variação de temperatura.....	76
Figura 31	– Diagrama de Nyquist obtido para o YNO experimental e simulados em 420 °C, 440 °C e 460 °C.....	78
Figura 32	– Diagrama Nyquist obtido para os compósitos, A) YNO80, B) YNO63, C) YNO60, D) YNO40 e E) YNO20 à 420 °C, 440 °C e 460 °C.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Parâmetros de rede para os polimorfos TiO <sub>2</sub> e representação esquemática da célula unitária e da rede de Bravais para as estruturas tetragonais.....	20
Tabela 2	– Identificação da série cerâmica YNO produzida com as respectivas adições.....	45
Tabela 3	– Parâmetros estruturais e estatísticos obtidos a partir do refinamento Rietveld para a matriz cerâmica YNO.....	47
Tabela 4	– Parâmetros estatísticos a partir do refinamento Rietveld para os compósitos.....	51
Tabela 5	– Parâmetros estruturais e estatísticos a partir do refinamento Rietveld para a matriz cerâmica YNT.....	52
Tabela 6	– Valores de densidade para todas as amostras.....	55
Tabela 7	– Valores das medidas obtidas na região de micro-ondas.....	57
Tabela 8	– Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS.....	60
Tabela 9	– Percentuais de erro para o S <sub>11</sub> na simulação com o HFSS.....	63
Tabela 10	– Parâmetros de antena obtidos através da simulação.....	65
Tabela 11	– Comparação dos parâmetros de antena obtidos para esse trabalho com a literatura.....	66
Tabela 12	– Valores das constantes dielétricas ( $\epsilon'$ ) e perdas dielétricas ( $\text{tg}\delta$ ) em Radiofrequência.....	68
Tabela 13	– Valores obtidos para a Energia de ativação para todas as amostras...	74
Tabela 14	– Parâmetros obtidos do circuito equivalente para YNO.....	77
Tabela 15	– Valores de TCC para todas as amostras.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada
BVO	$\text{BiVO}_4$
CPE	Elemento de fase constante
DRA	Antena ressoadora dielétrica
DRX	Difração de raios X
EISSA	Software Electrochemical Impedance Spectroscopy Spectrum Analyser
EI	Espectroscopia de Impedância
Ea	Energia de Ativação
FWHM	Largura a meia altura do pico de difração
HEM	Híbrido eletromagnético
HFSS	Ansoft's High Frequency Structure Simulador
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MW	Micro-ondas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RF	Radiofrequência
SCNO	$\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$
TE	Transversal elétrico
TM	Transversal magnético
$T_C$	Temperatura de Curie
TCC	Coefficiente de Temperatura da Capacitância
YNO	$\text{YNbO}_4$
YNT	$\text{Y}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$
YNO80	$(\text{YNbO}_4)_{0,80}(\text{TiO}_2)_{0,20}$
YNO63	$(\text{YNbO}_4)_{0,63}(\text{TiO}_2)_{0,37}$
YNO60	$(\text{YNbO}_4)_{0,60}(\text{TiO}_2)_{0,40}$
YNO40	$(\text{YNbO}_4)_{0,40}(\text{TiO}_2)_{0,60}$
YNO20	$(\text{YNbO}_4)_{0,20}(\text{TiO}_2)_{0,80}$

## LISTA DE SIMBOLOS

C	Capacitância
C'	Capacitância real
C''	Capacitância imaginária
D	Diretividade
$\epsilon'$	Permissividade real
$\epsilon''$	Permissividade imaginária
$\epsilon_r$	Permissividade relativa
eV	Elétron volt
$f_o$	Fator pré exponencial
$f_{\text{máx}}$	Frequência máxima da Z''
G	Ganho
K	Constante de Boltzman
L	Indutor
M'	Módulo real
M''	Módulo imaginário
n	Mudança de fase no CPE
P	Fator de proporcionalidade
Q	Fator de qualidade
R	Resistência
$R_{cg}$	Contorno de grão
$R_e$	Efeito de eletrodo
$R_g$	Resistência do grão
Rwp	Fator de confiança do refinamento
$S_{11}$	Perda de retorno
T	Temperatura em °C
Tg $\delta$	Tangente de perda dielétrica
$\tau_f$	Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância
$\tau$	Tempo de relaxação
V	Tensão
$Z_{CPE(\omega)}$	Impedância do CPE
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância Imaginária

$\chi^2$	Goodness of Fit
$\Omega$	Ohms
$\Gamma$	Coefficiente de reflexão
$\lambda_0$	Comprimento de onda no espaço livre
$\omega$	Frequência angular

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>1.2</b>	<b>Propriedades Dielétricas</b> .....	<b>18</b>
<b>1.3</b>	<b>Estado da Arte</b> .....	<b>19</b>
<b>1.4</b>	<b>Niobato de Ítrio</b> .....	<b>20</b>
<b>1.5</b>	<b>Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	<b>21</b>
<b>1.6</b>	<b>Adições</b> .....	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1</b>	<b>Espectroscopia de Impedância</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2</b>	<b>Modelo de Debye</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3</b>	<b>Modelos Não Debye</b> .....	<b>29</b>
<b>3.3.1</b>	<i>Modelo de Cole-Cole</i> .....	<b>29</b>
<b>3.3.2</b>	<i>Modelo de Cole-Davidson</i> .....	<b>32</b>
<b>3.3.3</b>	<i>Modelo de Havriliak-Negami</i> .....	<b>33</b>
<b>3.4</b>	<b>Circuitos Equivalentes em Espectroscopia de Impedância</b> .....	<b>34</b>
<b>3.5</b>	<b>Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)</b> .....	<b>36</b>
<b>3.5.1</b>	<i>Alimentação e acoplamento das DRAs</i> .....	<b>37</b>
<b>3.5.2</b>	<i>Análise de uma DRA cilíndrica</i> .....	<b>37</b>
<b>3.6</b>	<b>O método de Hakki-Coleman</b> .....	<b>38</b>
<b>3.7</b>	<b>Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância (<math>\tau_f</math>)</b> .....	<b>40</b>
<b>3.8</b>	<b>Configuração da DRA e Parâmetros de antena</b> .....	<b>42</b>
<b>3.9</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	<b>44</b>
<b>3.9.1</b>	<i>O método de Rietveld</i> .....	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>46</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização Estrutural e Morfológica</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1.1</b>	<i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	<b>47</b>
<b>4.1.2</b>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	<b>47</b>
<b>4.1.3</b>	<i>Picnometria</i> .....	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese da matriz cerâmica YNbO<sub>4</sub></b> .....	<b>49</b>

5.1.1	<i>Contribuição anisotrópica para o alargamento dos picos referente a. famílias{0k0}</i> .....	50
5.1.2	<i>Análise dos Compósitos YNO-TiO<sub>2</sub></i> .....	51
5.1.3	<i>Síntese da fase Pura Y(Nb<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (YNT)</i> .....	53
5.2	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	55
5.3	<b>Picnometria</b> .....	56
5.4	<b>Caracterizações Dielétricas</b> .....	58
5.4.1	<i>Análise em Micro-ondas</i> .....	58
5.4.2	<i>Coefficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância (<math>\tau f</math>)</i> .....	60
5.4.3	<i>Simulação utilizando o HFSS</i> .....	61
5.5	<b>Análise em Radiofrequência (RF)</b> .....	68
5.5.1	<i>RF à temperatura ambiente</i> .....	69
5.5.2	<i>RF com variação de temperatura</i> .....	71
5.5.3	<i>Análise da condutividade (<math>\sigma ac</math>)</i> .....	76
5.5.4	<i>Diagramas de Nyquist</i> .....	78
5.5.5	<i>Coefficiente de Temperatura da Capacitância (TCC)</i> .....	82
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	84
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	85
	<b>APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS PARA OS COMPÓSITOS YNO<sub>(1-X)</sub> – TiO<sub>2(X)</sub></b> .....	96
	<b>APÊNDICE B – IMPEDÂNCIA IMAGINÁRIA PARA AS FASES YNO E YNT E OS COMPÓSITOS YNO<sub>(1-X)</sub> – TiO<sub>2(X)</sub></b> .....	99
	<b>APÊNDICE C – MÓDULO IMAGINÁRIA PARA AS FASES YNO E YNT E OS COMPÓSITOS YNO<sub>(1-X)</sub> – TiO<sub>2(X)</sub></b> .....	103
	<b>APÊNDICE D – TABELAS COM AJUSTES PARA OS CIRCUITOS EQUIVALENTES RELACIONADOS AOS DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA OS COMPÓSITOS YNO<sub>(1-X)</sub> – TiO<sub>2(X)</sub></b> .....	107
	<b>APÊNDICE E – PARÂMETROS DE CIRCUITOS EQUIVALENTE PARA OS YNO<sub>(1-X)</sub> – TiO<sub>2(X)</sub></b> .....	111
	<b>APÊNDICE F – PRODUÇÕES CIENTÍFICAS</b> .....	113

## 1. INTRODUÇÃO

---

Desde a antiguidade, diversos materiais fazem parte do cotidiano da humanidade. Com o passar dos anos, a constante evolução do conhecimento que advém desde a idade da pedra até os tempos modernos mostra significativo avanço na produção e utilização de diversos materiais objetivando a melhoria da qualidade de vida da humanidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Estes novos materiais incluem diversos metais e tipos de cerâmicas, e através do avanço científico, descobriu-se que a interação entre materiais diferentes pode-se produzir novos materiais com características estruturais específicas, como propriedades mecânicas, elétricas, óticas, magnéticas e térmicas que possam satisfazer as necessidades da sociedade moderna (LUK; LEUNG, 2003; RIEDEL; CHEN, 2011a, b).

A partir da terceira revolução industrial, em meados de 1950, tem-se uma grande demanda por novas tecnologias para atender a gigantesca expansão de mercado no setor de produção de equipamentos e componentes que operem em frequências específicas. Por isso, destaca-se a importância de estudos na área de materiais que possam atender tal demanda e que possuam diversas possibilidades de aplicações (OLIVEIRA, 2015; SEBASTIAN, Mailadil T., 2008).

Atualmente, são pré-requisitos para dispositivos eletrônicos que operem na faixa de micro-ondas (MW) e radiofrequência (RF), alta velocidade de operação, além de dimensões cada vez mais reduzidas. Com isso o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, como por exemplo as eletrocerâmicas traz um grande atrativo para sua utilização em dispositivos que operam em determinadas faixas de frequência (OLIVEIRA, 2019; SALES, 2016).

A palavra cerâmica é proveniente do grego “*Keramikos*”, que significa matéria prima queimada, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente atingidas através de um processo de tratamento térmico a alta temperatura (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Em termos de composição, ela pode ser definida como um sólido que tem como componentes essenciais materiais inorgânicos e não metálicos. Além disso, sua aplicabilidade como “material avançado”, termo esse utilizado para materiais com aplicações tecnológicas, é bastante vasta, sendo utilizado em áreas como: indústria de componentes eletrônicos, comunicação e indústria aero espacial (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; SEBASTIAN, M T, 2010).

Dentre as principais propriedades das eletrocerâmicas que as tornam um material promissor para diversas finalidades, podemos enumerar a sua resistência a corrosão, alta capacidade térmica, podendo apresentar propriedades magnéticas ou não, além do seu caráter

anfótero de ser isolante ou condutor. Devido à ausência de elétrons livres em sua estrutura em comparação com materiais metálicos, os materiais cerâmicos conduzem mal o calor, além disso, dependendo da composição podem apresentar altos valores de permissividade ( $\epsilon_r \geq 10$ ) (POZAR, 2012), possuem a característica de serem facilmente miniaturizados o que os permite serem utilizados como componentes eletroeletrônicos (OKAWA; IMAEDA; OHSATO, 2002).

De maneira geral e simples, as eletrocerâmicas devem apresentar uma alta permissividade ( $\epsilon_r \geq 10$ ) (POZAR, 2012), para que as dimensões do ressonador sejam as menores possíveis, apresentar baixíssimas perdas dielétricas da ordem ( $1 \times 10^{-3}$ ), alto valores do fator de qualidade ( $f \times Q \geq 10 \text{GHz}$ ) e que as suas características elétricas e dielétricas não variem com a temperatura (MOULSON; HERBERT, 2003; SALES, 2016; SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017).

Uma forma de aprimorar determinadas propriedades dos materiais cerâmicos é a produção de compósitos. Um compósito é a junção de duas ou mais fases que interagem de tal maneira que a combinação das propriedades do sistema multifásico é diferente de qualquer umas das fases individuais e mais atrativa para aplicações tecnológicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

A pesquisa sobre compósitos é empregada para a busca de novos materiais, pois em geral, compósitos combinam suas propriedades específicas para uma aplicação particular. As novas propriedades da cerâmica resultante dependem das propriedades dos componentes, das quantidades relativas, da distribuição e do processo de preparação do compósito (MOULSON; HERBERT, 2003; OLIVEIRA, 2015).

## 1.2 Propriedades Dielétricas

Derivada do prefixo grego *dia*, a palavra dielétrica significa “através de”. O termo, dielétrico refere-se a um material que permite a passagem de um campo elétrico ou fluxo elétrico, mas não de partículas (KAO, 2004).

As propriedades elétricas do material cerâmico estão relacionadas em sua maior parte a fatores intrínsecos que pode ser compreendida pela formação da estrutura do material quanto ao seu tamanho, composição e forma, como também a fatores extrínsecos como mudanças na rede cristalina devido a alterações na composição do material, como por exemplo, a inserção de outra fase na matriz cerâmica principal. Tais mudanças causam diferenças nos efeitos elétricos (MARTINS, 2018a).

Alguns dos fenômenos responsáveis pelas propriedades dielétricas são polarização induzida ou espontânea, processos de relaxação e comportamento dos portadores de carga

(BARTNIKAS, 1987; LVOVICH, 2012). Nos materiais dielétricos, os portadores de carga originados da estrutura e de defeitos químicos, além da interação com os portadores de carga injetados por contatos elétricos ou outras fontes de excitação, sempre têm papel de destaque nos fenômenos elétricos (SALES, 2016).

Grande parte dos dados dielétricos estudados são obtidos através do uso de medidas elétricas onde a frequência do campo elétrico aplicada no material é variada de forma contínua. Os dados obtidos através das medidas elétricas podem ser expressos em termos de diversas grandezas físicas, tais como: capacitância, permissividade real e imaginária, impedância, perda dielétrica, condutividade, entre outras (MARTINS, 2018a; OLIVEIRA, 2019; SEBASTIAN, M T, 2010).

### 1.3 Estado da Arte

Os óxidos ternários de estrutura  $ABO_4$ , tem sido alvo de inúmeras pesquisas nos últimos anos devido à gama de propriedades e aplicações desses materiais, o que lhes confere uma importância no aspecto teórico e tecnológico (SIQUEIRA, 2010). Esses materiais possuem muitas aplicações como fósforos (DO CARMO *et al.*, 2018; DWIVEDI; MISHRA; RAI, 2017; NASCIMENTO, 2019; PEI *et al.*, 2018), *lasers* para Raman (BRENIER; JIA; TU, 2004) e fotocatalisadores (GARG *et al.*, 2017), dentre outros. A análise estrutural para essas ortocerâmicas possibilitam entender a resposta dos materiais em função de suas propriedades dielétricas e vêm sendo amplamente estudadas para o desenvolvimento de sistemas de telecomunicação móvel (CHOI *et al.*, 2007).

Ao analisar grande parte dos compostos com estrutura cristalina pertencentes à família  $ABO_4$  percebeu-se que existem estruturas tetraédricas  $BO_4$  com número de coordenação quatro e dodecaedros  $AO_8$  com coordenação oito (DEPERO; SANGALETTI, 1997). Estes compostos podem sofrer transições de fase de segunda ordem quando submetidos a grandes variações de temperatura e/ou pressão (SIQUEIRA, 2010). Tal fenômeno ocorre com o objetivo de minimizar a energia livre do sistema e geralmente podem ser classificadas como reconstrutivas quando ocorrem a formação de novos parâmetros de rede e distorcivas onde ocorre pequenas distorções em relação a simetria estrutural (PRYTZ, 2003; SIQUEIRA, 2010).

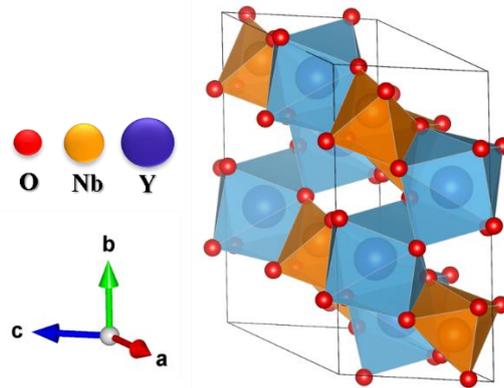
Os ortoniobatos, diferentemente dos ortovanadatos (BAGLIO; SOVERS, 1971) e ortofosfatos (USHAKOV *et al.*, 2001), definem sua estrutura em função do íon terra-rara que ocupa o sítio A, tem sua estrutura cristalina dependente do empacotamento das unidades aniônicas  $NbO_4$  ao redor dos cátions do sítio A, e da relação (A/B) entre o raio do terra rara e do ânion (B).

## 1.4 Niobato de Ítrio

A matriz cerâmica niobato de ítrio,  $\text{YNbO}_4$  (YNO), pertence à classe dos óxidos ternários que incluem os compostos com estruturas do tipo  $\text{ANbO}_4$ . São atrativos do ponto de vista químico por causa da sua habilidade de combinar diferentes elementos na sua fórmula ( $\text{ANbO}_4$ ) básica, o que lhes confere uma gama de estruturas e fases com diversas funcionalidades tais como: ferroelástica (KIM *et al.*, 2006), fotocatalítica (MACHIDA *et al.*, 2001) e ópticas (KARSU *et al.*, 2011).

O YNO apresenta em temperatura ambiente estrutura do tipo  $\beta$ -fergusonita com sistema cristalino monoclinico ( $c 2/c$ ) e grupo pontual  $C_{2h}$ , onde o cátion  $\text{Y}^{3+}$  exibe uma coordenação entre 6 e 8 com o oxigênio e o cátion  $\text{Nb}^{5+}$  apresenta coordenação 4 com o oxigênio. Esse composto sofre transição ferroelástica reversível com a mudança de temperatura, sendo que sua transição ocorre a partir dos  $800^\circ\text{C}$  e assim, passa a apresentar uma estrutura do tipo scheelite com sistema cristalino tetragonal ( $1 4/ Ia$ ) e grupo pontual  $D_{4h}$ , onde o cátion  $\text{Nb}^{5+}$  se apresenta coordenado ao oxigênio em um sistema tetraédrico distorcido (JING *et al.*, 1999; SIQUEIRA, 2010). A Figura 1 ilustra a estrutura cristalina do YNO.

**Figura 1-** Estrutura cristalina do  $\text{YNbO}_4$ , onde átomos em amarelo Ítrio (Y), em azul Nióbio (Nb) e em vermelho oxigênio (O).



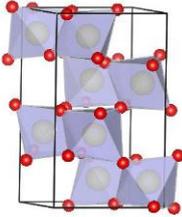
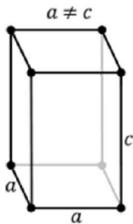
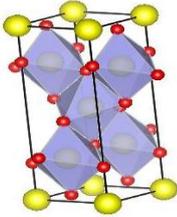
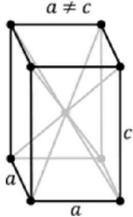
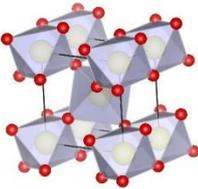
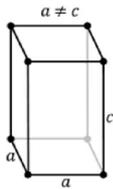
**Fonte:** (Kristallografiya, 1981), Adaptado.

## 1.5 Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ )

Dióxido de titânio é um óxido bastante mencionado na literatura (LOPES *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2020), podendo assumir três formas de cristalização, sendo elas: brookite, anatase e rutilo como mostra a Tabela 1. Em temperaturas elevadas por volta de  $700^\circ\text{C}$  as duas primeiras sofrem conversão irreversível a rutilo e, em certos estados de

oxidação, pode atuar como um semicondutor. Em 1968 Cohen realizou o primeiro estudo para obtenção das propriedades dielétricas na região de micro-ondas para o  $\text{TiO}_2$ , e observou-se algumas características promissoras, tais como: baixa perda dielétrica com valor aproximadamente de  $2 \times 10^{-4}$ , uma permissividade dielétrica alta  $\epsilon_r = 100$  (SEBASTIAN, M T, 2010).

**Tabela 1-** Parâmetros de rede para os polimorfos  $\text{TiO}_2$  e representação esquemática da célula unitária e da rede de Bravais para as estruturas tetragonais.

Estrutura Polimórfica	Parâmetros de Rede	Representação esquemática da estrutura cristalina	Representação esquemática da rede de Bravais
$\text{TiO}_2$ P b c a (#61)	$a = 9,17400$ $b = 5,44900$ $c = 5,13800$ $\alpha = \beta = \gamma$		
$\text{TiO}_2$ I 41/a m d (#141)	$a = 3,78500$ $b = 3,78500$ $c = 9,51960$ $\alpha = \beta = \gamma$		
$\text{TiO}_2$ P 42/m n m (#136)	$a = 4,58900$ $b = 4,58900$ $c = 2,95400$ $\alpha = \beta = \gamma$		

Fonte: Adaptado pelo autor.

## 1.6 Adições

A matriz cerâmica YNO é bastante reportada na literatura quando se trata de aplicações como fósforo (na área de luminescência esse termo é tido como todo e qualquer material que emita algum tipo de radiação eletromagnética), no campo dos materiais

luminescentes por meio da substituição do cátion  $Y^{3+}$  por íons lantanídeos trivalentes (BLASSE, 1976; DO CARMO *et al.*, 2018; DWIVEDI; MISHRA; RAI, 2017), porém são escassos os registros no que se refere a aplicação dessa matriz cerâmica em dispositivos que operem em determinadas faixas de frequências, como por exemplo em MW e RF.

De acordo com os trabalhos já reportados na literatura sobre a adição de  $TiO_2$  em uma matriz cerâmica, a adição promoveu melhorias significativas com relação a estabilidade térmica e melhorias nos parâmetros de antena tornando favorável sua aplicação como dispositivos que operam na faixa de micro-ondas e/ou radiofrequência (DE MORAIS *et al.*, 2020; TAN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2019)

Visando isso, este trabalho procurou realizar adições com dióxido de titânio a matriz cerâmica YNO a fim de analisar o comportamento dos compósitos como antenas ressoadoras dielétricas, bem como sua aplicação em circuitos eletrônicos.

## 2. OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar as propriedades dielétricas da matriz cerâmica  $\text{YNbO}_4$  adicionada com  $\text{TiO}_2$ , a fim de avaliar seu potencial para aplicações em dispositivos que operam na faixa de micro-ondas e radiofrequência, buscando a produção de compósitos termoestáveis.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar a matriz cerâmica  $\text{YNbO}_4$ , bem como a série  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$ ;
- Realizar o estudo dos materiais propostos buscando identificar características importantes tais como a densidade, permissividade, perdas dielétricas, condutividade e estabilidade térmica nas faixas de micro-ondas e radiofrequência;
- Analisar o funcionamento dos compósitos como Antena ressoadora dielétrica (DRA) através da simulação numérica.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

#### 3.1 Espectroscopia de Impedância

Espectroscopia de Impedância (EI) é uma técnica de caracterização não destrutiva muito utilizada para o estudo do comportamento dielétrico de matérias cerâmicos. Ela se baseia na interação que ocorre entre um campo elétrico variável externo com os momentos de dipolos elétricos existentes na amostra analisada. Para analisar tal interação é realizada a aplicação de tensões ou correntes alternadas (GRACA, 2018; NASCIMENTO, 2019). Com a utilização da corrente alternada (AC), é possível obter informações relacionadas aos processos de condução, tipos de polarização e mecanismos de relaxação nas amostras analisadas (LVOVICH, 2012; SALES, 2016).

Em materiais dielétricos, os processos de polarização podem acontecer de várias maneiras quando são submetidos a um campo elétrico. A aplicação de um campo força um dipolo elétrico a acompanhar a velocidade com que o campo elétrico oscila, entretanto, tais processos não ocorrem de forma instantânea devido a dispersão dos íons e a inércia de cargas elétricas presentes ao longo do material (LVOVICH, 2012; NASCIMENTO, 2019). O tempo necessário para que tais cargas se reorganizem e consigam acompanhar a velocidade que o campo elétrico oscila, é chamado de tempo de relaxação (JONSCHER, 1999).

Existem alguns mecanismos que auxiliam o estudo desses processos de polarização, dentre eles, podemos citar: polarização eletrônica, atômica/iônica, dipolar, de carga espacial e polarização espontânea (KAO, 2004). A polarização espontânea em especial, caracteriza como esses processos ocorrem em matérias policristalinos, onde a polarização se dá através de uma transição de fase em uma temperatura crítica chamada de temperatura de Curie ( $T_c$ ), sem a ajuda de um campo elétrico externo (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

Os dados obtidos através da EI são expressos por várias grandezas físicas que demonstram efetividade na caracterização das respostas elétricas. Tais formalismos, como por exemplo: capacitância ( $C$ ), impedância ( $Z$ ), módulo elétrico ( $M$ ), permissividade ( $\epsilon$ ) entre outros, fornecem um leque de possibilidades para a análise e estudo das características elétricas em materiais dielétricos. Além disso, quando considerado a notação complexa, pode-se expressar parte real ( $'$ ) e imaginária ( $''$ ) em cada tipo de formalismo (OLIVEIRA, 2019; PAJKOSSY; JURCZAKOWSKI, 2017).

Para dielétricos, uma das metodologias mais usadas é transformar o sistema de estudo em um capacitor de placas paralelas submetendo o sistema a tensões ou correntes

alternadas. Considerando um circuito AC, com frequência angular  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) diferente de zero, a impedância complexa pode ser expressa através da razão entre as amplitudes de tensão ( $V^*(t)$ ) e amplitude da corrente elétrica ( $I^*(t)$ ), equação 1, ou através do seu módulo demonstrado na equação 2 (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; NASCIMENTO, 2019; OLIVEIRA, 2019).

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} = Z' + jZ'' \quad (1)$$

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2)$$

Um outro formalismo muito utilizado é a capacitância (C), ela é definida como a quantidade de energia que pode ser armazenada em determinado volume e pode ser correlacionada com a impedância (Z) conforme demonstrado nas equações 3 para a parte real e 4 parte imaginária da capacitância (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; OLIVEIRA, 2019).

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{|Z^*|^2} \quad (3)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'}{|Z^*|^2} \quad (4)$$

Com a capacitância estabelecida é possível determinar as partes real e imaginária da permissividade ( $\epsilon$ ) e assim, considerando um capacitor de placas paralelas de área A separados por uma distância d, temos as equações 5 e 6 para partes real e imaginária respectivamente.

$$\epsilon' = \frac{d}{A} C' \quad (5)$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{A} C'' \quad (6)$$

A parte real da permissividade  $\epsilon'$  está relacionada com a energia armazenada dentro do meio; já a parte imaginária  $\epsilon''$  está relacionada com a dissipação (ou perda) de energia dentro do meio (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018). A dispersão da resposta elétrica conduz as perdas dielétricas que podem ser expressas matematicamente pela equação 7.

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (7)$$

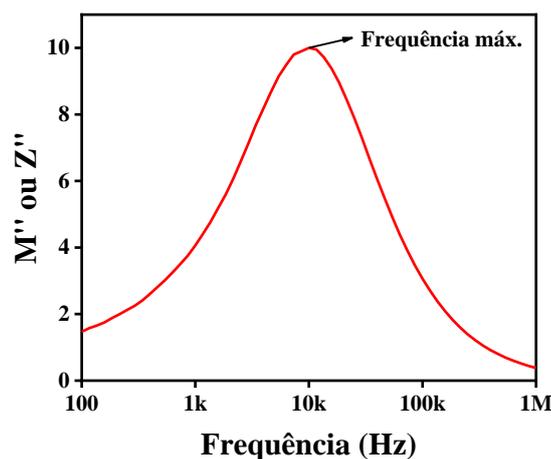
Através da  $\operatorname{tg}\delta$  é possível obter informações quanto à energia dissipada pela amostra em cada ciclo de tensão elétrica, sendo que quanto maior o seu valor, maior será a dissipação de energia (KAO, 2004; NASCIMENTO, 2019; OLIVEIRA, 2015). O fenômeno da relaxação dielétrica apresenta uma de suas características a dissipação de energia devido a reorientação de dipolos que se encontram fora de fase, mas geralmente não é um parâmetro a ser considerado para se obter informações sobre a relaxação já que em muitos casos existe uma dispersão na parte imaginária da permissividade  $\varepsilon''$  que impossibilita a presença do pico característico na faixa de frequência analisada (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; NASCIMENTO, 2019).

Quando a dispersão de  $\varepsilon''$  ocorre, a dependência dos processos de relaxação com a temperatura e frequência podem ser analisados em termos do módulo elétrico ( $M^*$ ), equação 8.

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + j(\varepsilon'')^2} + j \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + j(\varepsilon'')^2} = M' + jM'' \quad (8)$$

Através da parte imaginária do módulo ( $M''$ ) contra frequência é observado o pico característico em fenômenos de relaxação Figura 2. Esse fenômeno também é observado quando analisamos a impedância imaginária  $Z''$  contra frequência (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; MARTINS, 2018a).

**Figura 2-** Fenômeno de relaxação observados através de  $M''$  ou  $Z''$  vs Frequência.



**Fonte:** elaborado pelo autor.

Alguns modelos empíricos descrevem os processos de relaxação, como por exemplo o modelo de Debye (SCHEIBE, 1929), considerado o mais simples já que considera um único tempo de relaxação para o material, além de não considerar perdas dielétricas para o mesmo. Além do modelo proposto por Debye, existem os modelos de: Cole-Cole (COLE; COLE, 1941), Cole-Davidson (DAVIDSON; COLE, 1951) e o mais utilizado atualmente que descreve bem os fenômenos de relaxação em dielétricos de maneira mais abrangente, o modelo de Havriliak-Nagami (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; HAVRILIAK; NEGAMI, 1967; OLIVEIRA, 2019).

### 3.2 Modelo de Debye

O relaxamento de Debye foi o primeiro modelo de relaxação proposto em 1929, que propõe um relaxamento dielétrico de uma população ideal e de não interação de dipolos em um campo elétrico aplicado. A equação de Debye assume uma condutividade zero, sem interação nenhuma e apresenta apenas um tempo de relaxação (NASCIMENTO, 2019; OLIVEIRA, 2019; SCHEIBE, 1929). Assim a permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ), bem como as partes real,  $\epsilon'$  e imaginária  $\epsilon''$ , seriam descritas através das equações 9 a 11.

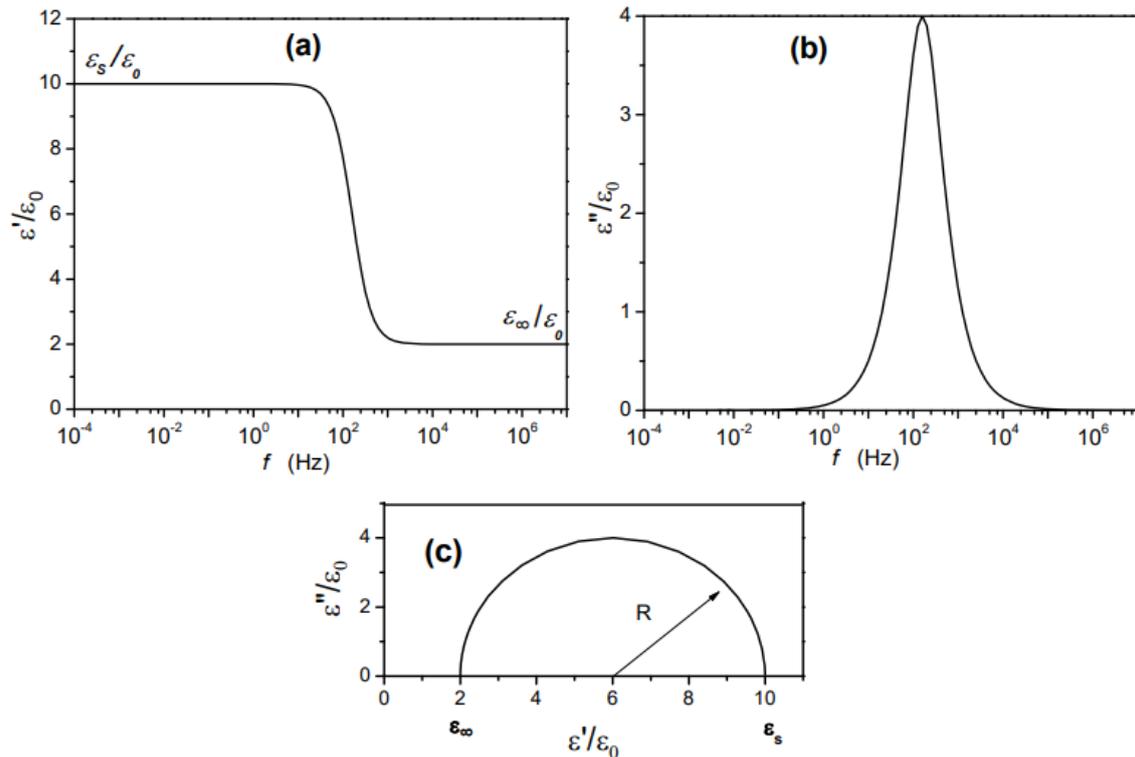
$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (9)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (10)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (11)$$

Onde  $\epsilon_s$  é a constante dielétrica estática em baixas frequências ( $\omega \rightarrow 0$ ),  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica para altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ), e ( $\tau$ ) é o tempo de relaxação. Através das equações 10 e 11 podem ser obtidas as curvas de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  em função da frequência associada ao modelo de Debye (JONSCHER, 1999; NASCIMENTO, 2019). A Figura 3 mostra as componentes real (a) e imaginária (b) em função da frequência e o plano complexo  $\epsilon'$  vs  $\epsilon''$  para o modelo de Debye (c).

**Figura 3** - Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo ( $\epsilon'$  vs  $\epsilon''$ ) para o modelo de Debye.



Fonte: (TERUYA, 2008).

Como é observado na Figura 3, a permissividade real tem um valor mais alto em baixa frequência e decresce para valores de alta frequência. Observa-se também que a curva relacionada a permissividade imaginária apresenta um pico de relaxação simétrico em relação ao seu pico máximo e sua relação é dada por  $\omega\tau = 1$ .

Ao rearranjar as equações e eliminar  $\omega$  da parte real e imaginária das equações 10 e 11, encontramos:

$$\left(\epsilon' - \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 = R \quad (12)$$

A expressão 12 representa a equação para o raio do semicírculo mostrado na Figura 3 (c), com o centro localizado nas coordenadas  $\epsilon' = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)$  e  $\epsilon'' = 0$ . Através de resultados experimentais para materiais dielétricos polares, o modelo de Debye não demonstra uma boa concordância, já que se trata de um sistema real e com isso, as representações do plano complexo  $\epsilon'$  vs  $\epsilon''$  e  $\epsilon'$  vs frequência não se adequam ao modelo de Debye, sendo necessário a

utilização de outros modelos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; NASCIMENTO, 2019; OLIVEIRA, 2019).

### 3.3 Modelos Não Debye

As equações descritas pelo modelo de Debye consideram apenas um tempo de relaxação e com isso, tornam-se incompletas e na maioria das vezes não descrevem os fenômenos que ocorrem em determinados materiais, como por exemplo, dielétricos. A partir do estudo feito por Debye novos modelos foram propostos com correções e adaptações que descrevem os fenômenos de relaxação.

#### 3.3.1 Modelo de Cole-Cole

O modelo proposto por Kenneth S. Cole e Robert K. Cole, sugere a inclusão do fator  $(1-\alpha)$  no termo  $j\omega\tau$  ( $0 \leq \alpha < 1$ ) da equação de Debye, gerando assim uma equação empírica que pudesse ser usada para descrever a permissividade dielétrica complexa e assim justificar os resultados experimentais que não podiam ser explicados pelo modelo de Debye (COLE; COLE, 1941; NASCIMENTO, 2019). Para o modelo de Cole – Cole, a permissividade complexa e partes real e imaginária seriam expressas de acordo com as equações 13 a 15:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (13)$$

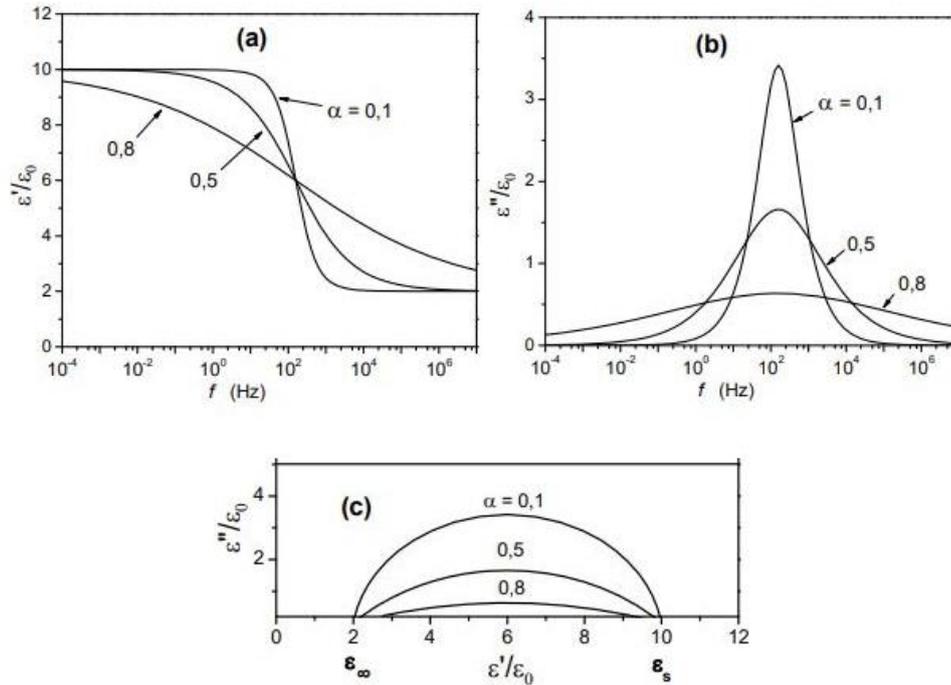
$$\epsilon' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left( 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)}{\left( 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left( (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (14)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left( 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left( (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad (15)$$

Pelas equações 14 e 15 as curvas de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  em função da frequência associadas ao modelo de Cole-Cole podem ser obtidas. A diferença entre as curvas de Cole-Cole e de Debye são que o pico de relaxação associado a curva de  $\epsilon''$  vs frequência se alarga quando  $(\alpha)$  aumenta e a curva de  $\epsilon'$  vs frequência decresce mais suavemente com o aumento da frequência (COLE;

COLE, 1941; NASCIMENTO, 2019). A Figura 4 demonstra o comportamento das curvas variação de  $\epsilon'$  vs frequência (a),  $\epsilon''$  vs frequência (b) e plano complexo de  $\epsilon'$  vs  $\epsilon''$  (c).

**Figura 4** - Parte real (a), imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo de  $\epsilon'$  vs  $\epsilon''$  (c) usando o modelo de Cole.



Fonte: (TERUYA, 2008).

Na Figura 4-(c) é mostrado um arco de círculo para  $\epsilon'$  vs  $\epsilon''$  onde o centro do círculo está localizado e que pode ser expresso pelas equações 16 a 18:

$$\epsilon' = \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right) \quad (16)$$

$$\epsilon'' = \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right) \operatorname{tg} \left( \frac{\pi\alpha}{2} \right) \quad (17)$$

$$R = \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right) \operatorname{sec} \left( \frac{\pi\alpha}{2} \right) \quad (18)$$

Destaca-se que quando  $\alpha=0$  temos um efeito de relaxação tipicamente de Debye e quando  $\alpha=1$  temos a função puramente Cole-Cole. O modelo também relaciona uma distribuição particular de tempos de relaxação para a interpretação dos resultados relacionados

a espectroscopia de impedância para dielétricos e materiais sólidos ou líquidos de baixa condutividade (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; COLE; COLE, 1941; OLIVEIRA, 2019).

### 3.3.2 Modelo de Cole-Davidson

O modelo de Cole-Davidson foi proposto para tentar explicar as curvas não simétricas de  $\varepsilon''$  vs frequência em relação ao máximo, como nos dois casos anteriores. O modelo propõe uma nova modificação da na equação de Debye, introduzindo ao termo  $(1+j\omega\tau)$ , o expoente  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ) (DAVIDSON; COLE, 1951; OLIVEIRA, 2019; SALES, 2016). Dessa forma, a permissividade complexa, bem como suas partes real e imaginária seriam definidas como mostram as equações 19 a 21:

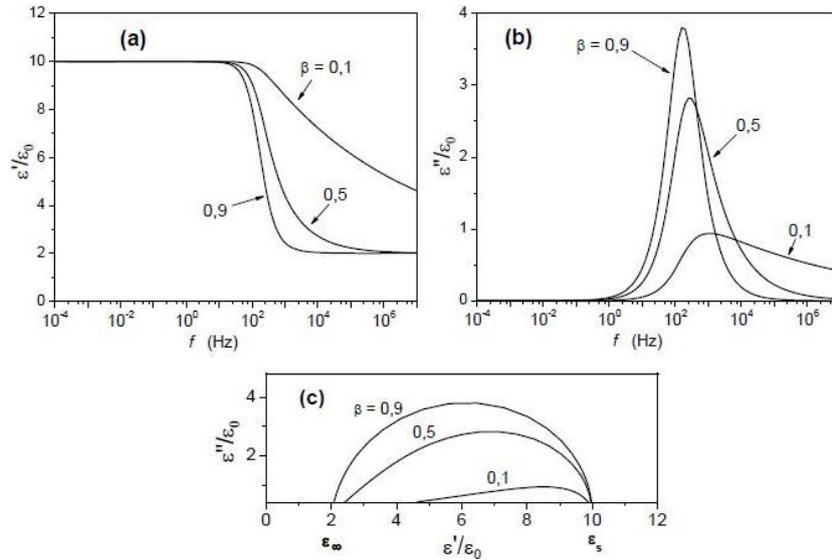
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (19)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi \beta \quad (20)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \sin \varphi \beta \quad (21)$$

A Figura 5, mostra as curvas das componentes real (a), imaginária (b) e plano complexo de  $\varepsilon'$  vs  $\varepsilon''$  (c). Neste modelo, se  $\beta=1$ , teremos uma relaxação representada pelo modelo de Debye e quando  $\beta=0$ , temos o modelo de Cole-Davidson, além disso, o aumento de  $\beta$  favorece o decréscimo assimétrico com o aumento da frequência (SALES, 2016).

**Figura 5** - Parte real (a), imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo de  $\epsilon'$  vs  $\epsilon''$  (c) para o modelo de Cole- Davidson.



Fonte: (TERUYA, 2008).

Com relação a Figura 5-(c) que apresenta a relação do plano complexo, nota-se a não formação de um perfil de semicírculo em baixos valores de  $\beta$ , sofrendo assim um achatamento no plano complexo (NASCIMENTO, 2019; OLIVEIRA, 2019).

### 3.3.3 Modelo de Havriliak-Negami

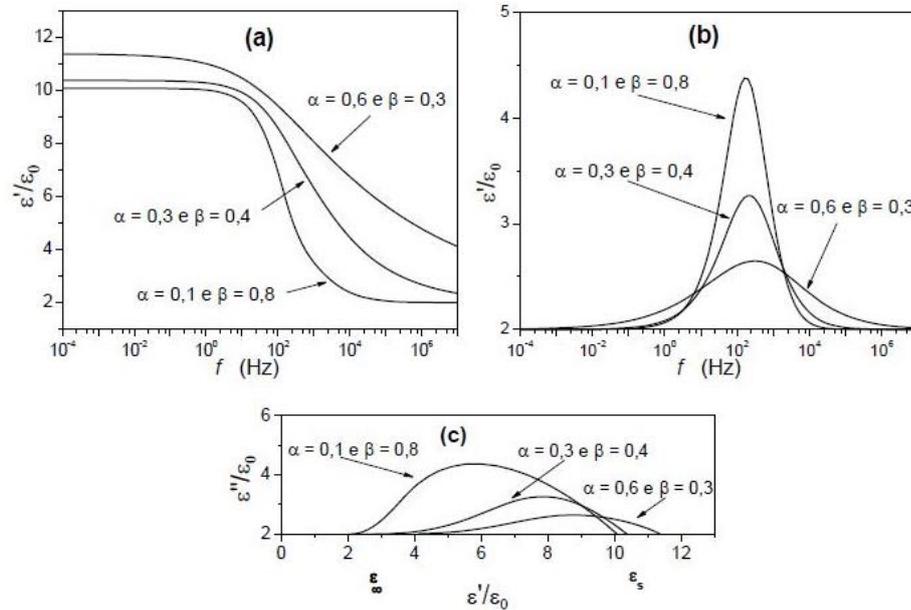
O modelo de Havriliak-Negami prediz uma equação empírica geral que envolve as todas as equações propostas por Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson. Assim as equações gerais para permissividade complexa, bem como, suas partes real e imaginária são dadas pelas equações 22 a 24.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[(1 + j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (22)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{M\beta} \cos(\beta\Phi) \quad (23)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{M\beta} \sen(\beta\Phi) \quad (24)$$

**Figura 6** - Parte real (a), imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo de  $\epsilon'$  vs  $\epsilon''$  (c) para o modelo de Havriliak-Negami.



Fonte: (TERUYA, 2008).

### 3.4 Circuitos Equivalentes em Espectroscopia de Impedância

Um conceito muito abordado em EI é a utilização de circuitos equivalentes para a análise dos fenômenos elétricos. Através dos resultados de impedância obtidos experimentalmente é possível propor um circuito elétrico teórico capaz de descrever os fenômenos elétricos que ocorrem no sistema em estudo (LVOVICH, 2012; NASCIMENTO, 2019). Um circuito equivalente é composto por elementos ativos, ou seja, que forneçam energia ao sistema, como por exemplo, tensão (V), e elementos passivos, isto é, que consumam energia tais como: resistor (R), capacitor (C), elementos de fase constante (CPE) e indutores (L) (OLIVEIRA, 2019). Os dados de impedância obtidos são traçados no plano complexo ( $Z'$  vs  $Z''$ ) e o gráfico obtido por essa representação, é chamado de diagrama de *Nyquist* (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; NASCIMENTO, 2019).

Em muitos sistemas reais é possível observar que os processos de relaxação não seguem o modelo proposto por Debye e, portanto, o semicírculo esperado para o diagrama de *Nyquist* não é simétrico. Com isso, a inserção de um elemento de fase constante (CPE) é necessário para uma melhor aproximação do ajuste do circuito equivalente. A adição ou substituição de um elemento passivo em um circuito equivalente por um CPE ocorre devido a

superfície irregular do eletrodo que leva a uma dispersão nos parâmetros obtidos ou pela não distribuição uniforme das propriedades do material (LVOVICH, 2012; NASCIMENTO, 2019; SALES, 2016).

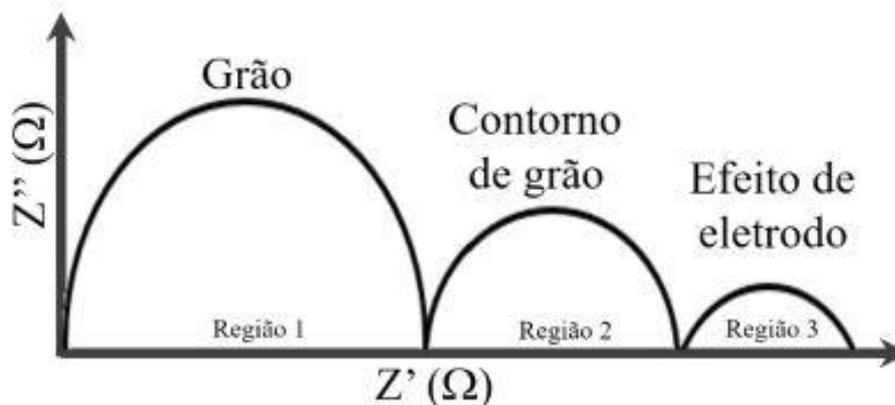
A utilização de um CPE em um circuito equivalente é bastante flexível em relação ao seu papel dentro do circuito. Por tratar-se de um elemento dependente da frequência, ele pode ser classificado como um R, C ou L (BARTNIKAS, 1987). Sua natureza é classificada de acordo com o valor de “n” na equação que representa o CPE, equação (25).

$$Z_{CPE}(\omega) = P^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (25)$$

Onde P é o fator de proporcionalidade e n é expoente do CPE que caracteriza a mudança de fase, sendo que n igual a 1 representa um comportamento capacitivo; enquanto se n igual a 0 indica um comportamento resistivo (LVOVICH, 2012). Quando  $n = 1 - \pi$ , sendo  $0 < \pi \leq 0,2$ , o CPE corresponde a distorção da capacitância devido à rugosidade da superfície do eletrodo ou distribuição/acumulação de transportadores de carga, ou seja, o CPE tende a ser mais capacitivo. Para  $n = 0 \pm \pi$ , onde  $0 < \pi \leq 0,2$ , o CPE representa resistência distorcida e o CPE tende a ser mais resistivo. Se  $n = 0,5 \pm \pi$ , onde  $0 < \pi < 0,1$ , O CPE está relacionado à difusão, com desvios da segunda Lei de Fick. Para  $n < 0$ , o CPE descreve energia indutiva acumulada (OLIVEIRA, 2019; VLADIKOVA; STOYNOV, 2015).

Os processos de relaxação são muitas vezes associados a efeitos de polarização que ocorrem em regiões bem definidas (semicírculos) no diagrama de *Nyquist*. A Figura 7 demonstra as regiões com suas respectivas classificações, onde: a região 1 corresponde ao volume relativamente condutor da amostra o chamado efeito de grão, a região 2 corresponde a uma barreira altamente capacitiva e levemente condutora, conhecida como efeito de contorno de grão, já a região 3 pode ser caracterizada por efeitos de contato elétrico, conhecida por efeito de eletrodo (BONANOS; PISSIS; MACDONALD, 2012; OLIVEIRA, 2019).

**Figura 7-** Diagrama de Nyquist com três semicírculos e seus respectivos tipos de polarização.



Fonte:(OLIVEIRA, 2019).

Na maioria dos casos, os circuitos equivalentes utilizados na EI são do tipo Resistor-capacitor (R-C), em série ou paralelo, onde cada par (R-C) apresenta um único tempo de relaxação,  $\tau$  que é obtido pela expressão  $\tau = RC$ . A obtenção desses circuitos é feita por meio de métodos numéricos ou softwares disponíveis comercialmente (LVOVICH, 2012; NASCIMENTO, 2019; PAJKOSSY; JURCZAKOWSKI, 2017).

### 3.5 Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)

O conceito mais simples relacionado a uma antena é de um dispositivo que irradia ou capta ondas eletromagnéticas no espaço, sendo considerada uma estrutura intermediária entre o espaço livre e uma linha de transmissão (POZAR, 2012; SALES, 2016). A linha de transmissão pode ter a forma de um cabo coaxial ou um guia de onda (tubo oco), sendo usada para transportar a energia eletromagnética da fonte de transmissão à antena ou da antena ao receptor (RUDGE, 1982).

Atualmente, materiais cerâmicos vêm sendo utilizados como substratos das duas classes de antenas mais pesquisadas e reportadas na literatura, a *microstrip* (antena de microlinha) (REZAEI; YAHYA; JAMALUDDIN, 2020; SEKIYA, 2016; YAHYA; REZAEI; NOURI, 2020) e as antenas ressonadoras dielétricas (ABHUSAN PANDA *et al.*, 2020; MORAIS, 2014). Essas duas classes de antenas demonstram resultados promissores no desenvolvimento no setor de telecomunicações sem fio.

As vantagens de utilizar uma DRA são inúmeras: não possuem perdas por conduções elétricas como ocorre nas antenas metálicas tradicionais, (sendo que as únicas perdas são provenientes dos defeitos estruturais presentes nas cerâmicas), facilidade de manipulação

estrutural, possuem mecanismo de excitação simples e constantes dielétricas  $\epsilon_r \geq 10$  permitindo assim, a miniaturização e controle da largura de banda (OLIVEIRA, 2015; SALES, 2016).

### **3.5.1 Alimentação e acoplamento das DRAs**

O acoplamento da DRA é um dos pré-requisitos mais importantes para o estudo experimental, um bom acoplamento elimina as possíveis interferências ocasionadas pela alimentação ou pelo plano de terra (LEUNG, 2003). Durante o acoplamento, utiliza-se uma fonte que fornece uma corrente elétrica ou magnética, essa corrente, seja ela elétrica ou magnética, levará a excitação de determinados modos presentes na amostra (RUDGE, 1982).

Para a produção da antena, um plano de terra é usado como suporte para a DRA e geralmente é feito de um material metálico. O plano de terra possui algumas atribuições tais como: de atuar como suporte ou base para a DRA e atuar com uma superfície refletora das ondas eletromagnéticas, aumentando assim a direcionalidade da energia irradiada pela DRA (BALANIS, 2016; MARTINS, 2018a). O acoplamento é feito muitas vezes por uma sonda que está localizada de forma adjacente a DRA ou envolvida por ela, onde dependendo da localização, podem ser excitados vários modos.

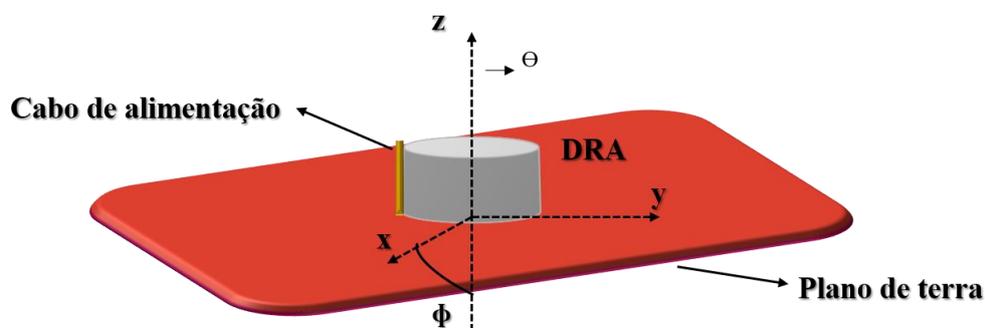
O grau de acoplamento pode ser melhorado ajustando-se à altura da sonda e a localização da DRA. Neste tipo de acoplamento existe a grande vantagem da DRA ser diretamente acoplada a um sistema de  $50 \Omega$ , sem a necessidade de uma rede de adaptação. O acoplamento a um sistema de  $50 \Omega$  visa minimizar as perdas indesejáveis, realizando assim um casamento entre a linha de transmissão e a antena podendo assim, estudar as características ressonantes da DRA (SALES, 2016).

### **3.5.2 Análise de uma DRA cilíndrica**

Para analisar uma DRA cilíndrica, representa-se um ressonador dielétrico por uma cavidade cilíndrica com seu volume preenchido por um material dielétrico, ou através de um molde metálico, preenchido com uma cerâmica onde após um tratamento térmico (sinterização) a cerâmica assumo o formato cilíndrico (OLIVEIRA, 2019; POZAR, 2012). Os modos de ressonador dielétrico cilíndrico são divididos em três tipos: TE (transversal elétrico na direção z), TM (transversal magnético na direção z) e o modos híbridos (azimutalmente dependentes), divididos em dois: HE e EM (KOBAYASHI; TANAKA, 1980; SNITZER, 1961). Os modos TE e TM são aqueles cuja a componente de campo elétrico e magnético é nula, respectivamente

já para os modos híbridos como o HEM, estes modos, possuem campos elétricos e magnéticos transversais ao eixo de propagação. Dentre as vastas aplicações de um ressonador dielétrico, os principais modos utilizados são os:  $TM_{01\delta}$ ,  $TE_{01\delta}$  e o  $HEM_{01\delta}$  (PETOSA, 2007). A Figura 8 mostra o esquema de uma DRA sob um plano de terra.

**Figura 8** - DRA cilíndrico com plano de terra em  $z = 0$ .



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

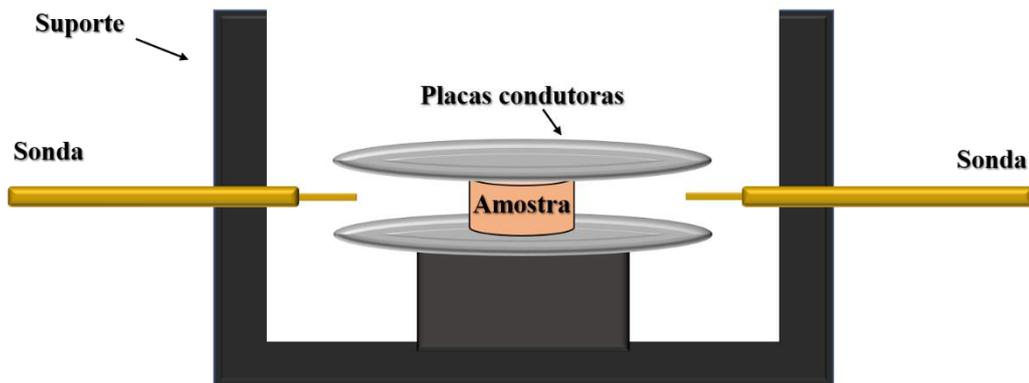
A posição do cabo de alimentação ou cabo coaxial (Figura8), influencia diretamente o modo excitado. Quando o cabo é colocado no centro da DRA, o modo  $TM_{11\delta}$  é excitado. Se posicionarmos o cabo lateralmente, teremos a excitação do modo  $HEM_{11\delta}$  (OLIVEIRA, 2019; PETOSA, 2007). Geralmente, o modo de excitação utilizado é o  $HEM_{11\delta}$ , embora possua alguns problemas relacionados a existência de gaps de ar entre o cabo de alimentação e a DRA e a DRA e o plano de terra o que pode alterar drasticamente a sua permissividade efetiva, mudando as características de banda da antena (SALES, 2016).

### 3.6 O método de Hakki-Coleman

Muitas técnicas foram desenvolvidas para medir a permissividade complexa de materiais na faixa de micro-ondas (COURTNEY, 1970), a mais utilizada delas é o método desenvolvido por (MISCHOULON *et al.*, 2008), onde as características das propriedades dielétricas são obtidas na faixa de micro-ondas através do método de medição de ressonância.

Através desse método, a amostra (DRA) deverá possuir formato cilíndrico e durante a análise, será posicionada entre duas placas metálicas, o que permite a análise da propagação de vários modos TE e TM, onde geralmente o modo  $TE_{11\delta}$  é o mais utilizado pela sua fácil visualização (COURTNEY, 1970; DUBE *et al.*, 2005). A Figura 9 mostra o esquema para a medição das propriedades dielétricas pelo método de *Hakki-Coleman*.

**Figura 9** - Esquema do sistema de medição de propriedades dielétricas utilizando o método de Hakki e Coleman.



Fonte: (COURTNEY, 1970), adaptado.

O sinal de micro-ondas é produzido quando as frequências produzidas pelo analisador se igualam as frequências de ressonância naturais da amostra (SALES, 2016). Dessa forma o analisador de rede interpreta os sinais detectados pelas sondas receptoras e, com auxílio de um software, é analisado o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância do ressonador, bem como as propriedades dielétricas como: a constante dielétrica ou permissividade ( $\epsilon'$ ) e tangente de perda dielétrica ( $tg \delta$ ) (COURTNEY, 1970; MOULSON; HERBERT, 2003).

O formato cilíndrico para um ressonador dielétrico fornece uma grande flexibilidade em relação as propriedades dielétricas. Através da razão raio (a) e altura (h), pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade do material com precisão. Para melhor visualização do modo  $TE_{11\delta}$  durante a realização do experimento a relação entre diâmetro e altura deve ser de cerca de 2:1. Tal proporção auxilia tanto na melhor visualização do modo, como também minimiza a perturbação de modos adjacentes (COURTNEY, 1970; OLIVEIRA, 2019).

A parte real da permissividade do ressonador pode ser calculada usando os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , a frequência de ressonância ( $f_0$ ) e o diâmetro da amostra (D) como mostra a equação 26 (OLIVEIRA, 2019; SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017).

$$\epsilon' = 1 + \left[ \frac{c}{\pi D f} \right]^2 (\alpha^2 + \beta^2) \quad (26)$$

Onde,  $c$  é a velocidade da luz,  $f_0$  é a frequência de ressonância,  $D$  é o diâmetro  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros que dependem da geometria do comprimento de onda ressonante dentro do

ressoador dielétrico e das propriedades dielétricas e são representadas pelas equações 27 e 28 respectivamente.

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda_o} \left[ \varepsilon' - \left( \frac{l\lambda_o}{2L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (27)$$

$$\beta = \frac{\pi D}{\lambda_o} \left[ \left( \frac{l\lambda_o}{2L} \right)^2 - l \right]^{1/2} \quad (28)$$

Sendo que  $\lambda_o$  é o comprimento de onda ressonante no espaço livre,  $L$  é o comprimento da DRA e  $l$  é a variação longitudinal do campo ao longo do eixo.

De modo geral, podemos simplificar a relação entre  $tg\delta$  e fator de qualidade como sendo inversamente proporcionais e, através da análise do modo  $TE_{11\delta}$  pelo método de *Hakki-Coleman*  $tg\delta$  pode ser calculada através da equação 29.

$$tg\delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s \quad (29)$$

Sendo que:  $A = 1 + \frac{w}{\varepsilon'}$ ,  $B = \left( \frac{\lambda_o}{\lambda_g} \right)^3 \left( \frac{1+w}{30\pi^2 \varepsilon' l} \right)$ ,  $R_s = \sqrt{\frac{\pi f \mu}{\sigma}}$ ,  $W = \frac{j_1^2(\alpha)}{\beta_1^2(\beta)} \frac{K_0(\beta)K_2(\beta) - K_1^2(\beta)}{K_1^2(\beta)j_1^2(\beta) - j_0(\alpha)j_2(\alpha)}$  e

$\lambda_g$  é o comprimento de onda orientador de uma onda numa haste dielétrica infinita,  $\mu$  é a permeabilidade para um metal não magnético =  $4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m,  $j_0, 1$  e  $2$  são as funções de Bessel de ordem zero, um e dois, respectivamente e  $K_0, 1$  e  $2$  são as funções de Bessel modificadas de ordem zero, um e dois, respectivamente (OLIVEIRA, 2019; SEBASTIAN, M T, 2010).

### 3.7 Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância ( $\tau_f$ )

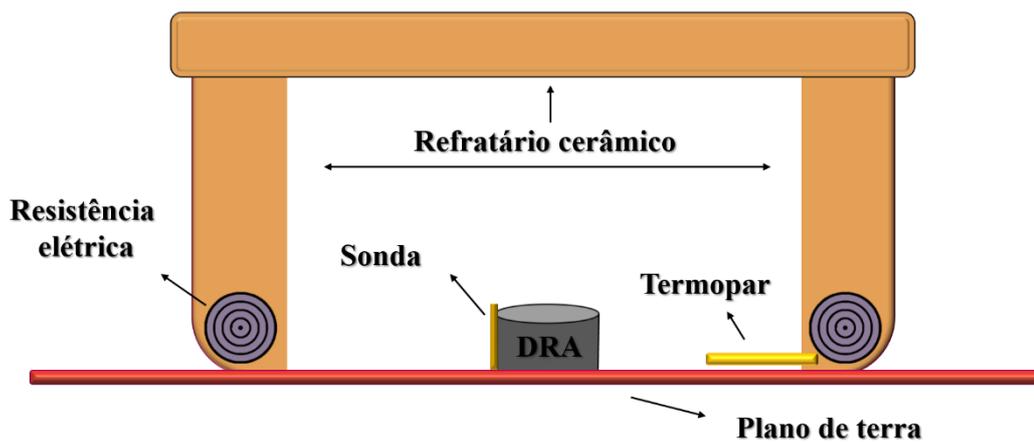
Um fundamento que indica a estabilidade térmica de um ressoador é conhecido como coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ). Ele indica o quanto a frequência de ressonância irá variar com a mudança de temperatura. Para dispositivos que atuam como ressoadores na faixa de micro-ondas, tem se uma melhor eficiência quando os valores de  $\tau_f$  estão mais próximos de zero já que a frequência de operação da DRA não se alterará com as variações de temperatura. A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear  $\alpha L$ , a qual afeta as dimensões do ressoador e sua constante

dielétrica com a temperatura (SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017; SEBASTIAN, M T, 2010). A expressão matemática que representa o parâmetro ( $\tau_f$ ) é dada pela equação 30.

$$\tau_f = -\alpha L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (30)$$

Onde  $\tau_\epsilon$  é o coeficiente de temperatura da permissividade e  $\alpha L$  é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico. Quando temos uma situação onde a temperatura varia lentamente, pode-se experimentalmente medir o  $\tau_f$  através do deslocamento do pico referente a frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do  $\tau_f$  deve-se manter o ressonador sob temperatura controlada (COURTNEY, 1970) e assim, a variação da frequência de ressonância é plotada em função da temperatura (SEBASTIAN, M T, 2010). A Figura 10 demonstra a configuração experimental para obtenção do valor do  $\tau_f$ .

Figura 10 - Esquema do sistema de medição  $\tau_f$ .



Fonte:(SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017), adaptado.

Em uma dada faixa de temperatura, o  $\tau_f$  é calculado a partir da inclinação da curva utilizando a equação abaixo.(SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017).

$$\tau_f = \frac{1}{f} \times \frac{\Delta f}{\Delta T} \times 10^6 \quad (31)$$

De modo geral,  $f$  é sempre tomada como sendo a frequência de ressonância em temperatura ambiente. O valor de  $\tau_f$ , nesse caso, é dado em ppm/°C. Para aplicações em

dispositivos de micro-ondas, onde a estabilidade térmica é característica fundamental, é relevante que o módulo de seja próximo de zero (MOULSON; HERBERT, 2003).

### 3.8 Configuração da DRA e Parâmetros de antena

Uma DRA cilíndrica opera no primeiro modo híbrido ressonante  $HE_{11\delta}$ . Com isso, parâmetros experimentais de impedâncias ( $Z$ ) e coeficiente de reflexão (perda de retorno) ( $S$ ) são adquiridos para a DRA.

O coeficiente de reflexão ( $\Gamma$ ), considerando um fluxo de potência pode ser determinado pela reflexão da potência incidida, e é apresentada na equação 32 (GAS, 2017).

$$|\Gamma|^2 = \frac{P_r}{P_{in}} \quad (32)$$

Onde  $P_r$  e  $P_{in}$  são a energia refletida e a energia incidente na porta da antena respectivamente. Os valores obtidos para  $\Gamma$  ficarão entre  $0 \leq \Gamma \leq 1$ , quando o valor de  $\Gamma$  estiver cada vez mais próximo de zero, melhor será o comportamento como uma antena em micro-ondas, quando  $\Gamma$  estiver perto do valor máximo de 1 indicará que toda energia incidida foi refletida. A razão do coeficiente de reflexão ainda pode ser expressa em escala logarítmica na base 10 pelo  $S_{11}$  em(dB), de acordo com a equação 33 (GAS, 2017; MARTINS, 2018b).

$$S_{11}(dB) = 10 \log(|\Gamma|^2) = 10 \log\left(\frac{P_r}{P_{in}}\right) \quad (33)$$

Além da perda de retorno, existem outros fatores que avaliam o desempenho de uma DRA. Parâmetros como Diretividade ( $D$ ) que é a razão entre a intensidade de radiação em uma dada direção da antena e a intensidade de radiação média (equação 34), Ganho ( $G$ ) que é a razão entre a intensidade de irradiação, em uma dada direção, e a intensidade de irradiação que seria obtida se a potência aceita pela antena fosse irradiada isotropicamente (equação 35) e a Largura de Banda ( $BW$ ) que é faixa de frequência na qual o desempenho da antena, referido a algumas características, atende um padrão especificado (equação 36), definem os principais fatores de antena (BALANIS, 2016).

$$D = \frac{U}{U_o} = \frac{4\pi U}{P_{rad}} \quad (34)$$

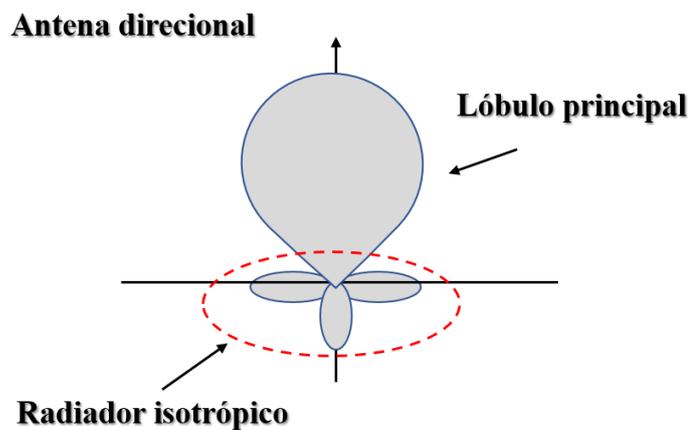
$$G = 4\pi \frac{U(\theta, \vartheta)}{P_e} \quad (35)$$

$$BW = \frac{\Delta f}{f_o} \times 100\% \quad (36)$$

Onde  $U$  é a intensidade de irradiação,  $U_o$  é a intensidade de irradiação de uma fonte isotrópica e  $P_{rad}$  é a potência irradiada total em watts (W). A intensidade de irradiação média é igual à potência total irradiada pela antena dividida por  $4\pi$ . Caso a direção não seja especificada, considerar-se-á a direção de máxima intensidade de irradiação (BALANIS, 2016; OLIVEIRA, 2015).

Para as DRAs do tipo monopolo, a radiação emitida pela DRA é refletida pelo plano de terra como mostra a Figura 11. Por causa dessa reflexão, o padrão de direcionalidade da energia irradiada, será aumentado.

**Figura 11** - Padrão de direcionalidade de uma antena monopolo.



Fonte:(MARTINS, 2018b), adaptado.

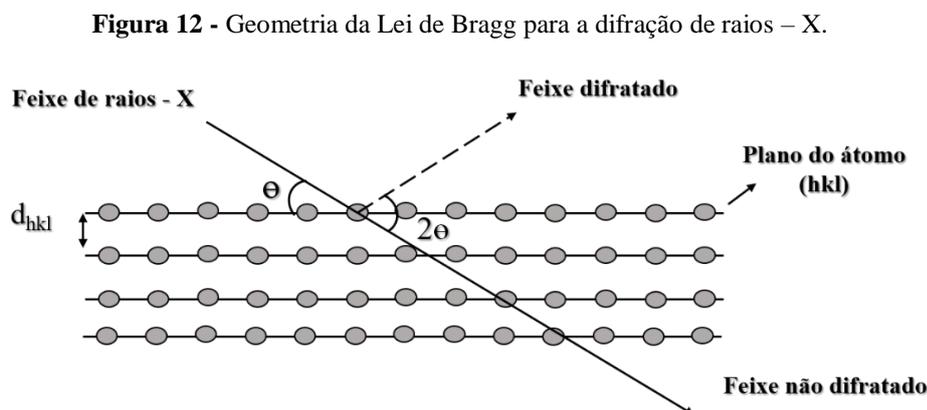
### 3.9 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) em pó se tornou uma das mais importantes e eficiente técnica para identificação estrutural. Ela é usada para determinar a respectiva fase de um material cristalino, identificando sua orientação, tamanho do cristalito, tensão, densidade de deslocamento e distâncias inter-interplanares, assim como os elementos que fazem parte dos compósitos (OLIVEIRA, 2019; WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011). Para que a técnica seja bem efetuada o material a ser analisado (o pó) deve estar finamente moído e homogeneizado.

O princípio fundamental da DRX é baseado no fenômeno de interferência entre ondas construtivas e destrutivas. A interferência ocorre quando duas ou mais ondas passam através da mesma região do espaço resultando em um aumento (contribuição construtiva) ou diminuição (contribuição destrutiva) na amplitude total da onda. A interação de raios incidentes com a amostra produz um raio difratado formando um pico de intensidade quando a Lei de Bragg é satisfeita (DINNEBIER; LEINEWEBER; EVANS, 2018; SASAKI, JOSÉ MARCOS; BLEICHER, 2000). A Lei de Bragg é dada pela equação 37.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (37)$$

Onde (n) é um número inteiro do comprimento de onda da radiação eletromagnética ( $\lambda$ ) com o ângulo de difração ( $\theta$ ), normalmente é conhecido como ângulo de Bragg e o espaçamento interplanar da rede em uma amostra cristalina, ou seja, a separação perpendicular ( $d_{(hkl)}$ ), (TILLEY, 2006). A Figura 12 demonstra o fenômeno da difração.



Fonte: (TILLEY, 2006), adaptado.

### 3.9.1 O método de Rietveld

O método de Rietveld foi inicialmente desenvolvido como um método de refinamento de estruturas cristalinas utilizando dados de difração de raios X. Esse processo busca uma minimização que leva em consideração a soma das diferenças ponderadas e quadradas entre intensidades observadas e calculadas a cada passo em um padrão. O método necessita de um conhecimento da estrutura cristalina aproximada ao qual irá ser refinada, bem como de todas as fases de interesse em uma fase pura ou mistura (LIFSHIN, 1999).

Os principais dados para um refinamento são semelhantes aos necessários para calcular um padrão de difração, isto é, simetria de grupo espacial, posições atômicas, ocupação do sítio e parâmetros de rede (LIFSHIN, 1999; OLIVEIRA, 2019; WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011).

Durante o refinamento de Rietveld, alguns parâmetros são utilizados, dentre eles, os mais utilizados são o  $R_{wp}$  que é um fator de confiança do refinamento que é determinado pela equação 38 e o  $\chi^2$  ou S conhecidos como “*Goodness of Fit*” que delimita valores próximos de 1, mas não é via de regra, já que dependendo da amostra ou outros fatores relacionados a medida interferem no valor final de  $\chi^2$ . A equação 39 demonstra a obtenção dos valores de  $\chi^2$  (SASAKI, JOSÉ MARCOS; BLEICHER, 2000; TELLER, 1990).

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |Y_{oi}|^2} \right\}^{1/2} \quad (38)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{expected}} \quad (39)$$

Onde  $R_{expected} = 100 \left\{ \frac{N-P+C}{\sum_i w_i Y_{oi}} \right\}^{1/2}$ , N é o número total de pontos observados, P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de correlação aplicado. Do ponto de vista matemático, o  $R_{wp}$  é o parâmetro mais significativo, já que é o numerador na equação 39 e é justamente o resíduo que está sendo minimizado (LIFSHIN, 1999; WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011).

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

De um modo geral, o processo de preparo de materiais cerâmicos obedece a uma ordem cronológica, onde, o procedimento, inicia-se com a seleção e pesagem estequiométrica dos reagentes, seguida de uma homogeneização por meio de moagem mecânica e tratamento térmico, a fim de obter a formação da fase desejada. Dessa forma, a amostra foi preparada pela técnica de reação em estado sólido, usando os óxidos de Ítrio ( $Y_2O_3$ ), com massa de 4,5932 g e Nióbio ( $Nb_2O_5$ ) com uma massa de 5,4068 g. A estequiometria para reação que melhor descreve a síntese da fase obtida é dada pela equação 39.



Os reagentes foram devidamente pesados utilizando uma balança analítica de precisão de 0,0001 g, seguindo a estequiometria de acordo com a reação 39. Logo em seguida, o material foi misturado em reatores de poliacetal, juntamente com 97,8 g de esferas de zircônia ( $ZrO_2$ ), onde foram submetidos ao processo de moagem de alta energia no moinho planetário "Fristsch Pulverisette 6". A moagem foi realizada utilizando os parâmetros padrões do equipamento, sendo uma rotação de 360 rpm durante 30 minutos seguida de pausas intercaladas de 15 minutos, gerando um total de 8 ciclos em um tempo total de 6 horas de moagem.

Após a moagem, a amostra foi transferida para cadinhos de alumina e levada ao forno para calcinação à 1200 °C a uma taxa de 5 °C/min, durante um período de 6 horas a fim de, finalizar o processo de reação em estado sólido. A confirmação da fase pura obtida foi feita analisando a amostra por difração de raios X.

De posse da fase YNO, foram preparados os compósitos  $YNO_{(1-x)} - TiO_{2(x)}$  (com  $x = 0,20; 0,37; 0,40; 0,60$  e  $0,80$ , em percentual em mol de  $TiO_2$ ) e ganharam nomenclatura conforme a Tabela 2. As fases foram homogeneizadas manualmente em almofariz juntamente com álcool etílico e após a mistura, as amostras foram prensadas na forma de pastilhas utilizando um molde cilíndrico de aço com aproximadamente 15 mm de diâmetro com o auxílio de uma prensa hidráulica de pressão uniaxial com carga de 97,55 MPa por 5 minutos e em seguida, sinterizadas.

As massas utilizadas para o preparo dos corpos verdes foram de 5,5 g para ressoador cilíndrico e 1,1 g para a pastilha. Os corpos verdes foram sinterizados à 1200 °C durante 6 horas a uma taxa de 3 °C/min.

**Tabela 2** - Identificação da série cerâmica YNO produzida com as respectivas adições.

Amostras	Nomenclatura
YNbO <sub>4</sub>	YNO
(YNbO <sub>4</sub> ) <sub>0,80</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,20</sub>	YNO80
(YNbO <sub>4</sub> ) <sub>0,63</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,37</sub>	YNO63
(YNbO <sub>4</sub> ) <sub>0,60</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,40</sub>	YNO60
(YNbO <sub>4</sub> ) <sub>0,40</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,60</sub>	YNO40
(YNbO <sub>4</sub> ) <sub>0,20</sub> (TiO <sub>2</sub> ) <sub>0,80</sub>	YNO20

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Ressalta-se que, a diminuição da taxa de aquecimento na etapa de sinterização de 5°C/min para 3°C/min ocorreu, pois, as amostras nessa etapa do processo, apresentavam rachaduras ou fissuras que inviabilizam sua utilização para o estudo das propriedades dielétricas desses materiais.

## 4.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

### 4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Após a obtenção das amostras, as mesmas foram pulverizadas e as mesmas foram analisadas por meio da técnica de Difractometria de Raios X para análise estrutural do pó. Foi utilizado o difratômetro modelo *XPert Pro MPD-Panalytical* com tubo de radiação de cobalto operando a 40 kV e 40 mA, e um comprimento de onda incidente ( $K\alpha_1$ ) igual a 1,788901 Å. As fases cristalinas obtidos foram então identificados utilizando o *software Philips X'Pert HighScore* para comparação dos picos obtidos com a literatura. O refinamento de Rietveld foi utilizado para extrair os parâmetros estruturais das amostras, bem como confirmar a obtenção das fases cristalinas estudadas nesse trabalho. Foram utilizados como auxílio o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* e o *software GSAS*.

### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das superfícies para todas as amostras sinterizadas foram realizadas na Central Analítica, localizado no Departamento de Física – UFC. As amostras foram recobertas por fina camada de ouro eletrodepositado. O microscópio eletrônico, Quanta – FEG FEI, operou com um feixe de elétrons primários a 30 keV utilizando o detector para elétrons secundários.

### 4.1.3 Picnometria

A análise das densidades experimentais dos compósitos foi obtida através da picnometria. As amostras utilizadas possuíam formato cilíndrico com dimensões de aproximadamente de 15 mm de diâmetro e altura variando na faixa de 7 mm a 7,5 mm de altura. Foi utilizado um picnômetro com volume de 25 mL com água destilada na temperatura ambiente de 26°C,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9968 \text{ g/cm}^3$ .

A densidade teórica dos compósitos  $\text{YNO}_{(1-x)} - \text{TiO}_{2(x)}$ , foi obtida por meio da média ponderada das densidades de todas as fases presentes em cada composição (equação 40), onde (% massa) é referente a fração em massa de cada fase presente em cada compósito e ( $d_{\text{monocristalina}}$ ) é a densidade do monocristal de cada fase presente, ambos obtidos através dos valores do refinamento de Rietveld.

$$d_{\text{teórica}} = \frac{100}{\frac{\% \text{massa}(x)}{d_{\text{monocristalina}(x)}} + \frac{\% \text{massa}(y)}{d_{\text{monocristalina}(y)}}} \quad (40)$$

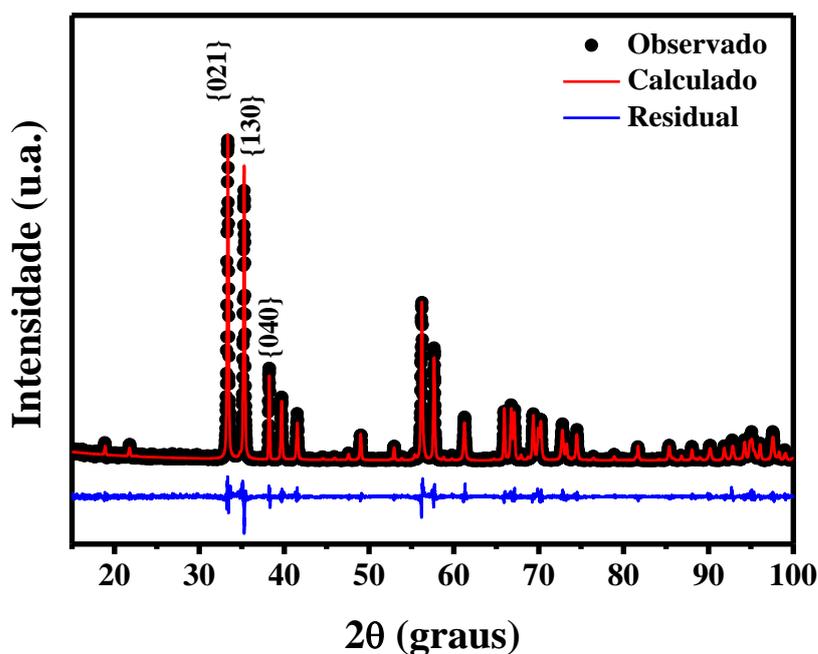
$$d_{\text{relativa}} = \frac{d_{\text{experimental}}}{d_{\text{teórica}}} \times 100\% \quad (41)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Síntese da matriz cerâmica YNbO<sub>4</sub>

A Figura 13 mostra o difratograma e o refinamento realizado pelo método de Rietveld do produto obtido da reação de formação do YNbO<sub>4</sub> calcinado a 1200 °C.

**Figura 13** - Refinamento Rietveld do produto obtido para o YNbO<sub>4</sub> calcinado a 1200 °C.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros estatísticos e de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld para o YNO calcinado a 1200 °C.

**Tabela 3** - Parâmetros estruturais e estatísticos obtidos a partir do refinamento Rietveld para a matriz cerâmica YNO.

Parâmetros					
<b>a</b> (Å)	7,040	<b>α</b> (°)	90,0	$\chi^2$	1,135
<b>b</b> (Å)	10,952	<b>β</b> (°)	134,134	<b>R<sub>WP</sub></b> (%)	20,780
<b>c</b> (Å)	5,298	<b>γ</b> (°)	90,0	<b>ρ</b> (g/cm <sup>3</sup> )	5,560

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O produto obtido pelo processo de calcinação dos reagentes foi analisado e comparado com o banco de dados de estruturas cristalinas ICSD, para comprovação da

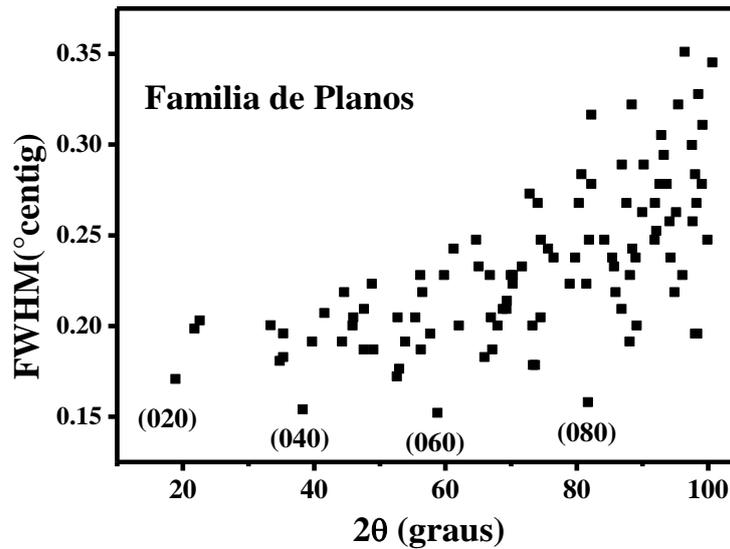
estrutura. O difratograma para o YNO exibe picos de difração que foram indexados adequadamente e com isso, demonstra-se condizente com os parâmetros reportados na literatura para a fase monoclinica pura  $\text{YNbO}_4$  (ICSD No. 20335), que pertence ao grupo espacial  $C12/c1$  com uma estrutura do tipo  $\beta$ -fergusonita. O difratograma não apresenta nenhum pico referente à fase dos reagentes percussores ou impurezas indesejáveis.

Os parâmetros estatísticos de refinamento mostrados nesse trabalho são:  $\chi^2$  e  $R_{wp}$  que avaliam a qualidade do modelo pelo perfil do difratograma. A literatura reporta alguns valores aceitáveis para esses parâmetros ao qual remetem aproximadamente 20% para  $R_{wp}$  e valores entre 1 a 1,5 para  $\chi^2$  (DAVID *et al.*, 2011; RIETVELD, 1967; TELLER, 1990; WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011), embora alguns fatores da própria medida, tais como: orientação preferencial e amostragem, possam levar a valores diferentes dos aceitáveis (TOBY, 2006). Para a amostra YNO calcinada a 1200 °C, como mostra a Tabela 3, os valores de  $R_{wp}\%$  e  $\chi^2$  são 20,780 e 1,135 respectivamente o que indicam que valores estatísticos aceitáveis.

### 5.1.2 Contribuição anisotrópica para o alargamento dos picos referente as famílias $\{0k0\}$

O refinamento para a matriz YNO foi realizado considerando uma estrutura com microdeformação anisotrópica referente a família de planos  $\{0k0\}$ . Li e colaboradores (LI; PRAMANA; SKINNER, 2019) reportaram a presença de anisotropia na matriz cerâmica  $\text{LaNb}_{0,88}\text{W}_{0,12}\text{O}_{4,16}$  (estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial  $I2/c$ ) para o alargamento dos picos referentes a família de planos  $\{0k0\}$ . A análise das larguras totais desses picos eram menores em comparação com outros picos de difração. Os mesmos resultados foram observados para a matriz cerâmica YNO pura, onde a largura a meia altura (FWHM) referente a família de planos  $\{040\}$  é menor se comparada com a família de planos mais intensa  $\{021\}$  (Figura 13), o que possivelmente indica uma microdeformação menor comparada as demais famílias de planos presentes, como mostra a Figura 14.

**Figura 14** - FWHM do conjunto de famílias de planos em função do ângulo para a matriz YNO.



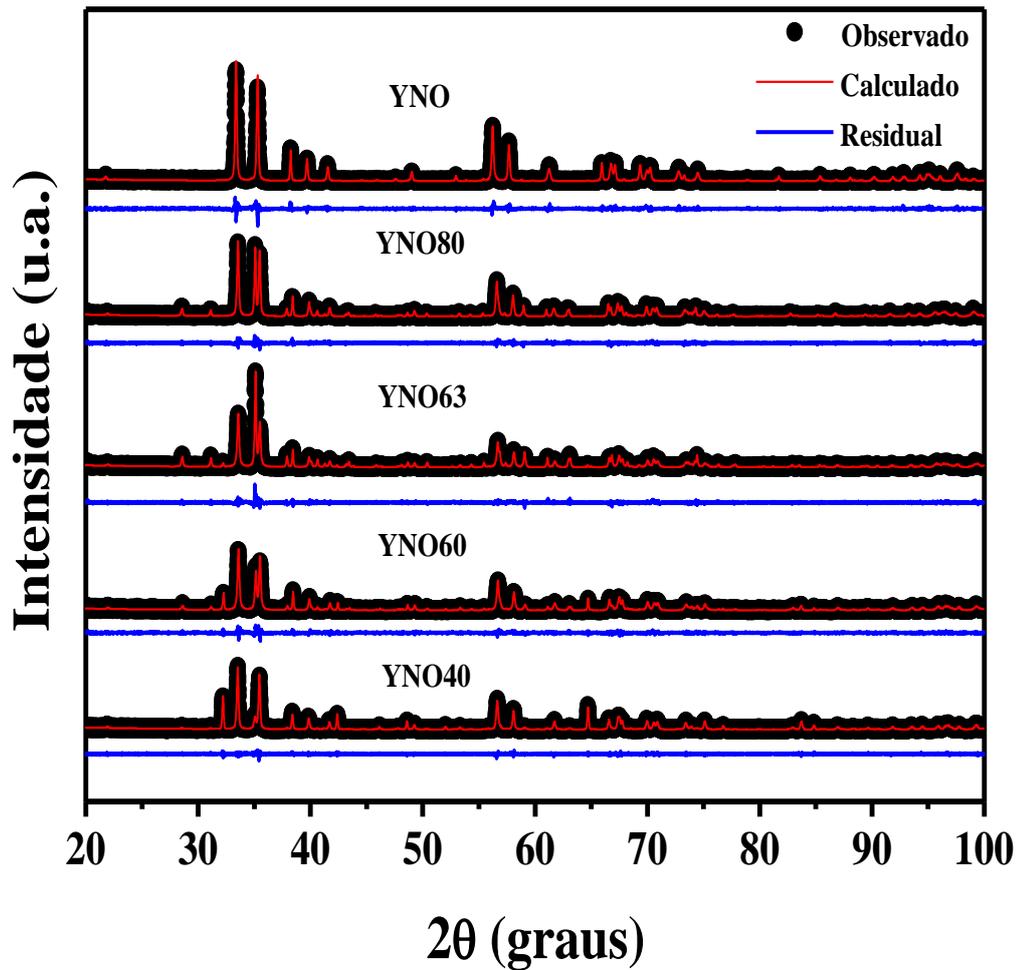
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Ainda há uma grande discussão na literatura a respeito da causa dessa microdeformação, entretanto supõe-se que a mesma, está associada a geminação da fase monoclínica (fase ferroelástica em baixa temperatura), com domínios alinhados ao redor do eixo b, o que torna a microdeformação menor nas famílias de plano  $\{0\ k\ 0\}$  (DO CARMO, 2021; SARIN *et al.*, 2014).

### 5.1.3 Análise dos Compósitos YNO-TiO<sub>2</sub>

A adição de TiO<sub>2</sub> (ICSD No. 024277) foi feita na matriz YNO nas proporções de 20%, 37%, 40%, 60% e 80% em mol de TiO<sub>2</sub> e serão nomeados aqui de acordo com a Tabela 2. Os padrões de difração para a amostra pura e seus compósitos estão representados na Figura 15, com exceção do compósito YNO20 que apresentou uma contagem baixa, o que impossibilita sua comparação com as outras composições em relação a escala, mas seu difratograma encontra-se disponível no Apêndice A.

**Figura 15** - Comparação do refinamento de Rietveld da matriz pura e seus compósitos sinterizados a 1200 °C.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Através da análise dos difratogramas refinados podemos observar a presença de três fases para os compósitos YNO63, YNO60, YNO40 e YNO20 e somente duas fases no compósito YNO80. Para os que apresentam três fases, foi identificado que a primeira fase, é referente à matriz pura YNO, a segunda é referente ao  $\text{TiO}_2$  e a terceira fase, foi identificada como sendo o titanato de ítrio e nióbio (YNT), com fórmula  $\text{Y}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_2\text{O}_6$  (ICSD No. 100175), que apresenta estrutura ortorrômbica e grupo espacial (P b c n), onde os átomos de titânio e nióbio dividem o mesmo sítio cristalográfico. Já para o compósito YNO80 com somente duas fases, a primeira é referente à matriz pura, e a segunda ao YNT, indicando que, o  $\text{TiO}_2$  foi completamente consumido para a formação do YNT. Para uma melhor análise, todos os difratogramas refinados individualmente encontram-se disponíveis no Apêndice A.

O refinamento de Rietveld foi usado para confirmar as fases obtidas em todos os compósitos e encontram-se disponíveis na Tabela 4. Os parâmetros estatísticos demonstram demonstram-se condizentes com a fases identificadas  $\text{YNbO}_4$  (YNO),  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Y}(\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_2\text{O}_6$  (YNT), (JING *et al.*, 1999; PEI *et al.*, 2018; SEBASTIAN, M T, 2010; SEBASTIAN, Mailadil T. *et al.*, 2004), além de apresentarem bons ajustes em relação aos parâmetros estatísticos de Rietveld.

Percebe-se a clara mudança nos perfis dos difratogramas a partir do YNO80, onde ocorre uma sensível diminuição da intensidade do pico característico da matriz pura { 021 } e { 130 } e o aparecimento de um pico de maior intensidade em { 331 } referente ao titanato de ítrio e nióbio (YNT), (Figura A1- Apêndice A) (HUANG; SU; CHANG, 2011; PEI *et al.*, 2018). Essas alterações de intensidade, relacionam-se possivelmente ao consumo da matriz pura através da adição de  $\text{TiO}_2$  para a formação do YNT, já que houve uma reação química entre o YNO e o  $\text{TiO}_2$ . A maior porcentagem em massa para a fase YNT foi observada no compósito YNO63 com 50,96%, seguido do YNO80 com 41,16%.

Os demais valores de fração em massa para os compósitos da série, juntamente com seus respectivos parâmetros estatísticos referentes ao refinamento de Rietveld encontram-se na Tabela 4.

**Tabela 4** - Parâmetros estatísticos a partir do refinamento Rietveld para os compósitos.

Amostra	Parâmetros		Fração em Massa (%)		
	R <sub>wp</sub> (%)	$\chi^2$	YNO	TiO <sub>2</sub>	YNT
<b>YNO80</b>	20,37	1,059	58,84	-	41,16
<b>YNO63</b>	20,43	1,103	46,09	2,89	50,99
<b>YNO60</b>	20,41	1,054	55,68	15,72	28,59
<b>YNO40</b>	20,48	1,040	57,01	34,04	8,95
<b>YNO20</b>	32,77	1,218	38,10	38,32	23,57

Fonte: Elaborado pelo autor.

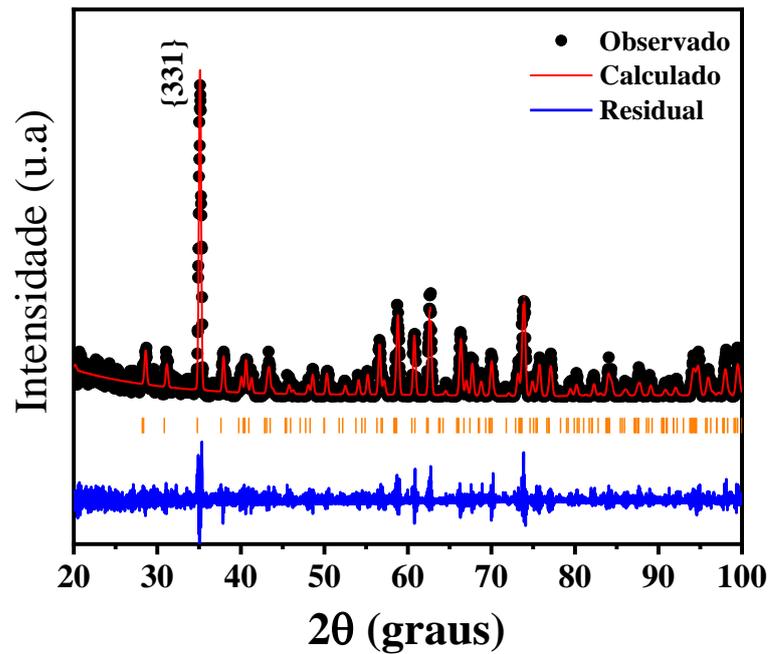
#### 5.1.4 Síntese da fase Pura $\text{Y}(\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_2\text{O}_6$ (YNT)

Com a formação da fase YNT em todas composições estudadas nesse trabalho, a síntese da fase pura YNT foi realizada a fim de, analisar a sua influência sobre as propriedades estruturais e dielétricas dos compósitos. A reação química ocorreu de acordo com a equação (42).



A Figura 16 mostra o refinamento realizado pelo método de Rietveld para a fase pura  $\text{Y}(\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_2\text{O}_6$ , calcinado a 1400 °C.

**Figura 16** - Refinamento Rietveld do produto obtido para o YNT calcinado a 1400 °C.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros estatísticos e de rede obtidos a partir do refinamento de Rietveld para o YNT calcinado a 1400 °C.

**Tabela 5** - Parâmetros estruturais e estatísticos a partir do refinamento Rietveld para a matriz cerâmica YNT.

Parâmetros					
<b>a</b> (Å)	14,611	<b>α</b> (°)	90,0	$\chi^2$	0,927
<b>b</b> (Å)	5,549	<b>β</b> (°)	90,0	<b>RWP</b> (%)	28,470
<b>c</b> (Å)	5,193	<b>γ</b> (°)	90,0	<b>ρ</b> (g/cm <sup>3</sup> )	5,140

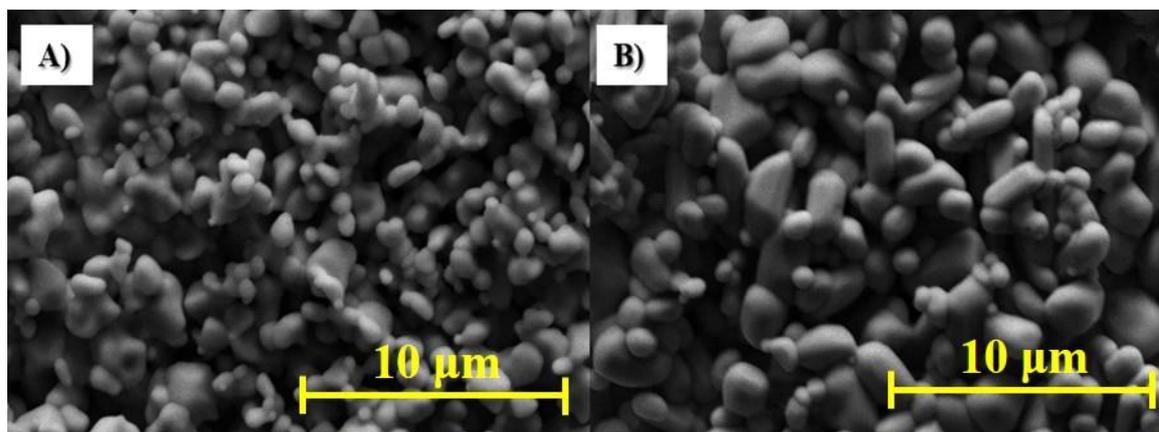
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A fase obtida através da calcinação foi analisada e comparada com o banco de dados ICSD. Através do refinamento de Rietveld foi comprovado a obtenção da fase pura YNT, onde o difratograma foi comparado a ficha cristalográfica (ICSD No. 100175), que apresenta estrutura ortorrômbica e um grupo espacial (P b c n). O difratograma para o YNT (Figura 16) apresenta picos que foram indexados adequadamente e demonstra-se condizente com os dados reportados na literatura (PEI *et al.*, 2018).

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo morfológico foi realizado nas peças já sinterizadas, com ampliação de 10.000 X. As micrografias revelaram grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, o que indica a natureza policristalina desses materiais. A Figura 17 apresenta as micrografias para o YNO (Figura 17-A) e o YNT (Figura 17-B).

**Figura 17** - Micrografias para as fases YNO (A) e YNT ( B) com um fator de ampliação 10000X.



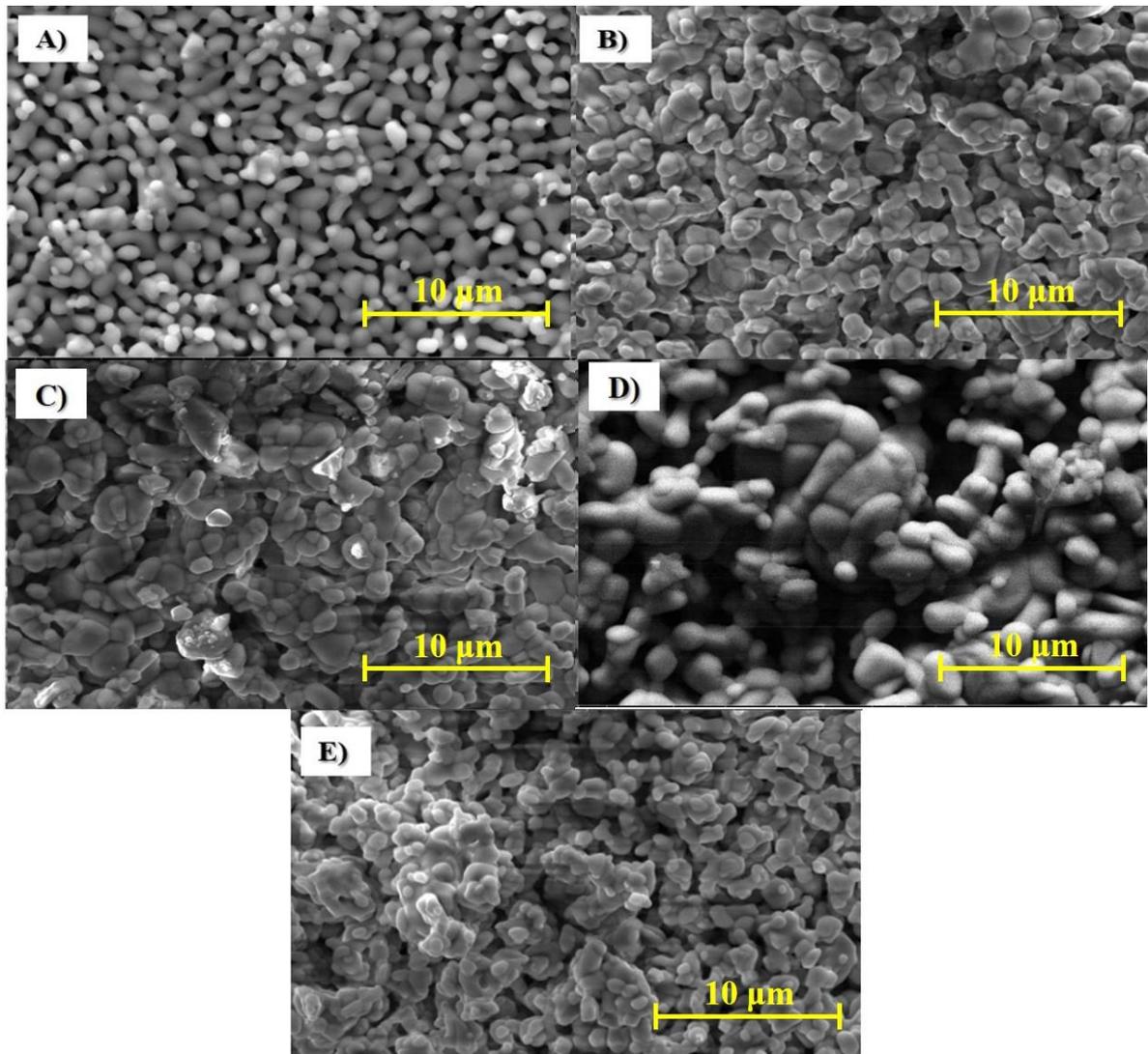
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Através de inspeção visual, é possível observar que os grãos de YNO possuem o formato mais arredondado e de menor tamanho quando comparados com os de YNT. Este último, apresentar grãos com formato mais cilíndrico.

A Figura 18, apresenta as micrografias para os compósitos da série  $\text{YNO}_{(1-x)} - \text{TiO}_{2(x)}$ . Para os compósitos, nota-se que a adição de  $\text{TiO}_2$  claramente modificou a morfologia das amostras. Percebe-se que há um aumento no tamanho de grão, o que influencia diretamente no aumento da porosidade do material. Para o YNO80 (18-A), nota-se uma maior dispersão entre os grãos e que, devido a presença da fase YNT, observa-se grãos de formato cilíndrico.

Já para as demais composições, percebe-se a presença de grãos um pouco maiores e mais distorcidos, já que agora há a presença de três fases nas composições YNO63, YNO60, YNO40 e YNO20 (18-B, C, D e E), respectivamente.

**Figura 18** - Micrografias para as fases YNO80 (A), YNO63 (B), YNO60 (C), YNO40 (D), YNO20 (E) com um fator de ampliação 10000X.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

### 5.3 Picnometria

A Tabela 6 mostra os valores obtidos para as densidades experimental, teórica (equação 40) e relativa (porcentagem de densificação do composto, equação 41). Através da análise da Tabela 6 e Figura 19 é possível observar que tanto o aumento da adição de  $\text{TiO}_2$ ,

como a formação do YNT, favorece a diminuição da densificação dos compósitos, com exceção das composições YNO60 e YNO20.

**Tabela 6** - Valores de densidade para todas as amostras.

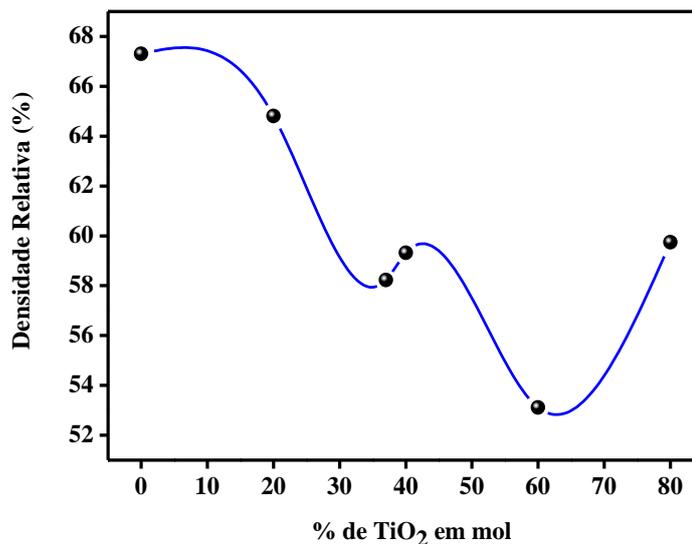
<b>Grandezas</b>	<b>YNO</b>	<b>YNO80</b>	<b>YNO63</b>	<b>YNO60</b>	<b>YNO40</b>	<b>YNO20</b>	<b>YNT</b>
<b>d<sub>Exp.</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,74	3,49	3,24	3,08	2,65	2,92	2,99
<b>d<sub>Teórica</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	5,56	5,38	5,56	5,19	4,99	4,89	5,14
<b>d<sub>Relativa</sub> (%)</b>	67,30	64,81	58,23	59,33	53,11	59,74	58,14

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Alguns autores (MORAIS, 2014; OLIVEIRA, 2019), relatam a diminuição crescente na densidade experimental com o aumento da adição de TiO<sub>2</sub>. Isso provavelmente ocorre, devido o TiO<sub>2</sub> apresentar uma densidade menor (4,23 g/cm<sup>3</sup>) em relação as demais fases presentes com 5,56 g/cm<sup>3</sup> e 5,14 g/cm<sup>3</sup> para o YNO e YNT respectivamente.

Além disso, outros dois fatores justificam os baixos valores de densificação para todas as composições, o primeiro, se deu pela limitação do procedimento experimental, ao qual as peças cerâmicas apresentavam rachaduras ou fissuras em sua estrutura em temperaturas acima de 1200 °C; a segunda, é devido à temperatura de sinterização ser menor do que a reportada na literatura para as fases presentes, YNO com temperatura de 1300 °C (ZHANG; XU; LIU, 2010) e YNT com temperatura de 1400 °C (SEBASTIAN, Mailadil T. *et al.*, 2004) o que aumenta a porosidade dos materiais e assim, conseqüentemente, a diminuição da densificação.

**Figura 19** - Variação da densidade relativa em função da adição de TiO<sub>2</sub> em todas as amostras.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

#### 5.4 Caracterizações Dielétricas

A caracterização dielétrica foi realizada na região de micro-ondas e radiofrequência em temperatura ambiente e com variação de temperatura (radiofrequência). A análise estuda os efeitos das fases presentes nos compósitos assim como a influência da temperatura nas propriedades dielétricas.

Na faixa de micro-ondas, a caracterização se deu através da técnica Hakki-Coleman, com auxílio de um analisador de rede HP8716ET da Hewlett-Packard (HP) junto dois cabos coaxiais conectados às ondas de transmissão e recepção com análise na faixa de 50MHz a 13,5 GHz. Os resultados dielétricos relacionados a permissividade relativa, perdas dielétricas e fator de qualidade foram obtidos considerando o modo TE<sub>011</sub> já que esse modo é amplamente utilizado pela sua fácil identificação (DUBE et al., 2005).

As medidas em radiofrequência foram realizadas em temperatura ambiente (30°C) e variável (de 30 a 460°C). Para as análises em temperatura ambiente e variável, as mostras tiveram suas bases pintadas em solução de prata para se obter um capacitor. Para que as amostras fossem analisadas usando RF, foram adicionados dois eletrodos, um em cada base da amostra, para facilitar o contato junto ao equipamento. No dia anterior à realização das medidas, foi realizado um tratamento térmico nas amostras a fim de eliminar toda umidade absorvida

pelo material esfriado espontaneamente após a sinterização. Este tratamento consistiu em submeter o material a uma temperatura de 500°C por uma hora.

Para a análise em radiofrequência com variação de temperatura foi usado um controlador eletrônico digital microprocessado COEL HW4200, interligado a uma estufa e acoplado a um analisador de impedância Solartron SI 1260. O programa Impedbeta, da Solartron, foi utilizado para operação do analisador e obtenção de dados. A análise foi feita para se obter os mesmos parâmetros de dados que foram obtidos em temperatura ambiente. Através dos estudos com variação de temperatura pode-se obter valores de energia de ativação ( $E_a$ ) a partir da construção do gráfico de Arrhenius, além disso é possível obter dados relacionados ao coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC).

#### 5.4.1 Análise em Micro-ondas

O método desenvolvido por Hakki e Coleman em 1960 foi utilizado para analisar o comportamento da matriz pura e os compósitos com  $\text{TiO}_2$  na região de micro-ondas. As peças cerâmicas obedeceram a proporção 2:1 em relação ao diâmetro e altura respectivamente. (MOULSON; HERBERT, 2003). Tal proporção é seguida, pois melhora a visualização do modo  $\text{TE}_{011}$ , influencia diretamente no fator de qualidade ( $Q \times f$ ) das amostras (PETOSA, 2007). A Tabela 7 mostra os valores obtidos na faixa de micro-ondas para todas as amostras, onde  $d/a$  é a razão diâmetro/altura,  $a$  é a altura da amostra,  $d$  é o diâmetro da amostra,  $f_{\text{TE}_{011}}$  é a frequência de ressonância do modo TE,  $\epsilon'$  é a constante dielétrica ou permissividade dielétrica,  $\text{tg}\delta$  é a tangente de perda dielétrica e  $\tau_f$  é o coeficiente da frequência de ressonância.

**Tabela 7** - Valores das medidas obtidas na região de micro-ondas.

Amostra	$d/a$	$a$ (mm)	$d$ (mm)	$f_{\text{TE}_{011}}$ (GHz)	$\epsilon'$	$\text{tg}\delta$	$Q \times f$ (GHz)	$\tau_f$ (ppm/°C)
YNO	1,93	8,09	15,59	8,67	9,04	$2,10 \times 10^{-3}$	4118,76	-53,42
YNO80	1,95	8,37	16,32	8,71	8,27	$1,14 \times 10^{-3}$	6221,43	-34,41
YNO63	1,90	8,22	15,62	8,72	8,75	$5,70 \times 10^{-4}$	15242,09	-8,96
YNO60	2,07	8,11	16,80	8,81	8,20	$1,03 \times 10^{-3}$	8534,34	10,41
YNO40	1,98	8,55	16,97	8,06	9,16	$8,5 \times 10^{-4}$	9450,11	130,05
YNO20	2,00	7,76	15,54	6,15	19,08	$9,5 \times 10^{-4}$	6466,88	261,11
YNT	1,96	8,18	16,03	8,26	8,42	$1,60 \times 10^{-3}$	13216,00	-42,94

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Para as amostras estudadas na região de micro-ondas, observa-se que a frequência de ressonância mostrada na Tabela 7, varia pouco, com valores de cerca de 8 GHz, com variações somente nas duas primeiras casas decimais, com exceção do YNO20 que apresenta uma frequência ressonância de 6,15 GHz, tal fato é justificado pelo aumento considerável de  $\text{TiO}_2$  nessa composição, já que o  $\text{TiO}_2$  possui maior constante dielétrica do que o YNO e o YNT que estão presentes nessa composição o que influencia diretamente na diminuição da frequência de ressonância do material (SEBASTIAN, M T, 2010).

Os dados reportados na literatura relatam que a permissividade do  $\text{TiO}_2$  é de cerca de 100 (SEBASTIAN, Mailadil T., 2008), um valor considerado alto, se comparado com a permissividade da matriz YNO que é de cerca de 9,04 (este trabalho). Dessa forma, era esperado que a permissividade de todas as composições aumentasse com o aumento da adição de  $\text{TiO}_2$ , no entanto, observa-se na Tabela 7 que os compósitos não demonstraram grandes variações nos valores de permissividade com a adição de  $\text{TiO}_2$ , com exceção do YNO20 que apresentou a maior permissividade com cerca de 19,08.

Um dos fatores que influenciaram o comportamento inesperado em relação aos valores de permissividade é o processo de sinterização. A sinterização é uma etapa importante tanto para conformação das peças cerâmicas, quanto para as propriedades dielétricas dos materiais. Devido a temperatura de sinterização utilizada não ser considerada ideal para duas das três fases presentes nos compósitos (YNO e YNT), tem-se uma diminuição significativa nos valores de permissividade.

Já para as perdas dielétricas, observa-se baixa perda, da ordem de  $10^{-3}$ . Nota-se que a adição de  $\text{TiO}_2$ , em todas as composições, favoreceu uma diminuição significativa em relação as perdas dielétricas. Para as composições YNO63, YNO40 e YNO20 com adição de 37%, 40% e 80% em mol de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente, tem-se uma diminuição da ordem de  $10^{-4}$ . A menor perda observada é para o YNO63 com um valor de  $5,7 \times 10^{-4}$ . Seguido novamente pelo YNO40 com  $8,53 \times 10^{-4}$  e YNO20 com  $9,5 \times 10^{-4}$ . Baixos valores de perda dielétrica favorecem altos valores de fator de qualidade e com isso, melhorias na eficiência de operação do material. A amostra que apresentou o maior fator de qualidade em relação a frequência ( $Q \times f$ ) foi o YNO63 ( $Q \times f = 15242,09$  GHz). Os menores valores de ( $Q \times f$ ) foram para a matriz pura, YNO, e a composição YNO80.

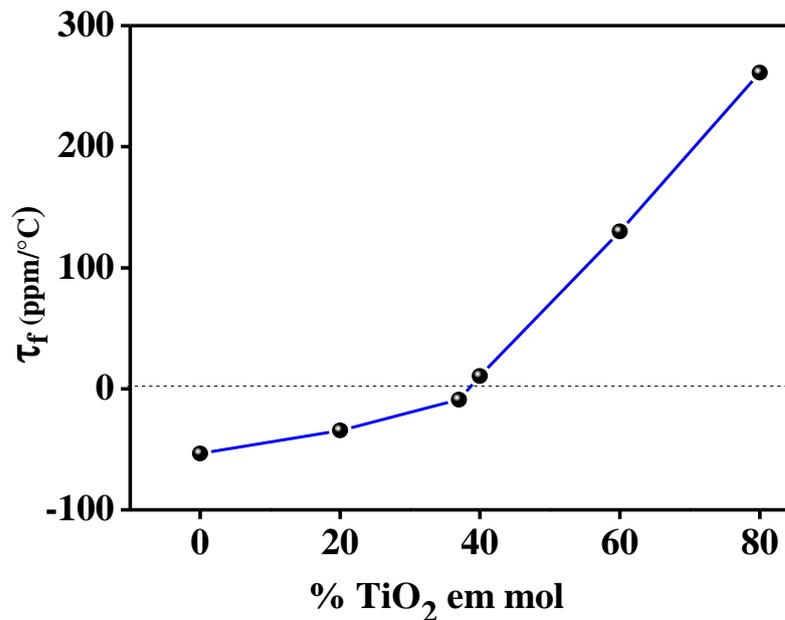
Através das análises realizadas, três fatores observados demonstraram influência sobre as propriedades dielétricas das amostras, adição de  $\text{TiO}_2$ , a formação de uma terceira fase com proporções significativas e o processo de sinterização. Com a inserção de  $\text{TiO}_2$  à matriz YNO e a formação da fase YNT, observa-se uma diminuição nas perdas dielétricas em todas as

amostras, o que se pode atribuir tanto a presença da fase YNT com uma perda dielétrica menor do que a fase YNO com cerca de  $1,60 \times 10^{-3}$ , quanto a uma melhoria dessa propriedade com a adição de  $\text{TiO}_2$  nesse sistema. Além disso, de todas as composições apresentarem melhoras significativas com a adição de  $\text{TiO}_2$ , apesar das amostras apresentarem baixos valores de densificação, abaixo de 70%.

#### 5.4.2 Coeficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância ( $\tau_f$ )

Através da Figura 20 podemos acompanhar a dependência do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância  $\tau_f$  com as adições em percentual em mol de  $\text{TiO}_2$  para os compósitos. Observa-se que o  $\tau_f$  para a matriz pura YNO é de  $-53,42 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Isso significa que a matriz YNO não é termicamente estável, já que seu valor de  $\tau_f$  fica fora da faixa estabelecida pela literatura para cerâmicas termicamente estáveis ( $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ). Quanto mais o valor do  $\tau_f$  aproxima-se de zero, mais estável será a cerâmica à variação de temperatura.

**Figura 20** -  $\tau_f$  das amostras com a variação da % em mol de  $\text{TiO}_2$ , sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$ .



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Percebe-se um aumento gradativo para os valores de  $\tau_f$  com a adição de  $\text{TiO}_2$  sendo que para os compósitos YNO63 e YNO60 apresentaram valores de  $\tau_f$  muito próximos dos

valores considerados dentro da faixa zero ( $\pm 10$  ppm/°C) (SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017; SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012), sendo -8,96 ppm/°C para o YNO63 e 10,41 ppm/°C para o YNO60. Tais valores apresentam uma boa estabilidade térmica dentro da faixa analisada 30 °C a 80 °C. Além disso, observa-se que a identificação da terceira fase presente no sistema a YNT não casou interferência considerável para medição, já que apresenta um valor de  $\tau_f$  muito próximo ao da matriz pura que é por volta de -42,94 ppm/°C (este trabalho).

#### 5.4.3 Simulação utilizando o HFSS

Com o objetivo de validar os resultados experimentais para a série (YNO)<sub>1-x</sub> – (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, foram realizadas simulações numéricas utilizando o software *Ansoft's High Frequency Structure Simulator* (HFSS), que permite estimar de forma confiável alguns parâmetros e fatores de antena para DRA através da modelagem.

Esse tipo de ajuste permite validar os dados obtidos em um monopolo como DRA, permitindo assim, caracterizar impedâncias real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ), bem como sua perda de retorno ( $S_{11}$ ). Além disso, parâmetros importantes para esse tipo de dispositivo como por exemplo, perda de retorno, ganho e eficiência, podem ser estimados de maneira precisa.

Para a simulação, é necessário levar em consideração os *gaps* de ar, ou seja, os espaços existentes verticalmente, e1 (espaço entre a amostra para o probe) e horizontalmente, e2 (espaço entre a amostra e o plano de terra). Esses valores de e1 e e2 são uma forma de ajustar as impedâncias experimentais aos valores simulados, além disso, os valores das dimensões, altura (h) e raio (r) da amostra também são levados em consideração, bem como os valores de constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e perda dielétrica ( $\text{tg}\delta$ ). Os parâmetros utilizados para melhor ajuste entre experimental e simulado estão descritos na Tabela 8.

**Tabela 8** - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS.

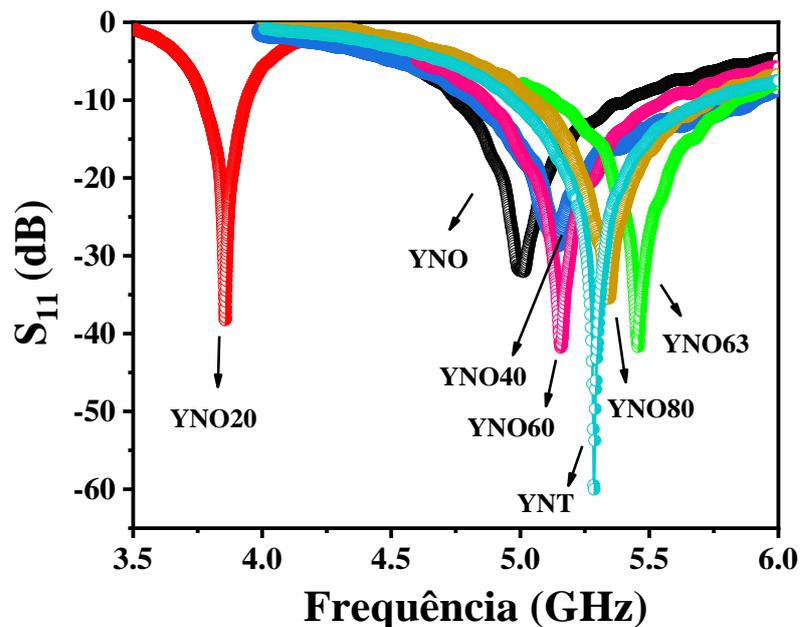
DRA	Parâmetros				
	h (mm)	r (mm)	e1(mm)	e2(mm)	$f_0$ (GHz)
YNO	8,090	7,790	0,032	0,001	5,003
YNO80	8,370	8,160	0,127	0,100	5,335
YNO63	8,230	7,810	0,201	0,200	5,454
YNO60	8,110	8,400	0,041	0,090	5,155
YNO40	8,550	8,480	0,019	0	5,146
YNO20	7,760	7,770	0,048	0,022	3,858
YNT	8.180	8.015	0,131	0,090	5,287

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da análise de monopolo, foram estudados os parâmetros de antena na região de campo distante para os compósitos. As medidas de monopolo foram realizadas com as DRA utilizando um plano de terra onde foram colocadas e acopladas a uma sonda de alimentação com impedância característica próxima de  $50 \Omega$ . O acoplamento depende de uma coesão entre linha de transmissão e a antena, conhecida como casamento de impedância.

A Figura 21 mostra os parâmetros  $S_{11}$  para as fases puras YNO e YNT, bem como todos os compósitos.

**Figura 21** – Parâmetro  $S_{11}$  experimental de todas as amostras estudadas nesse trabalho.

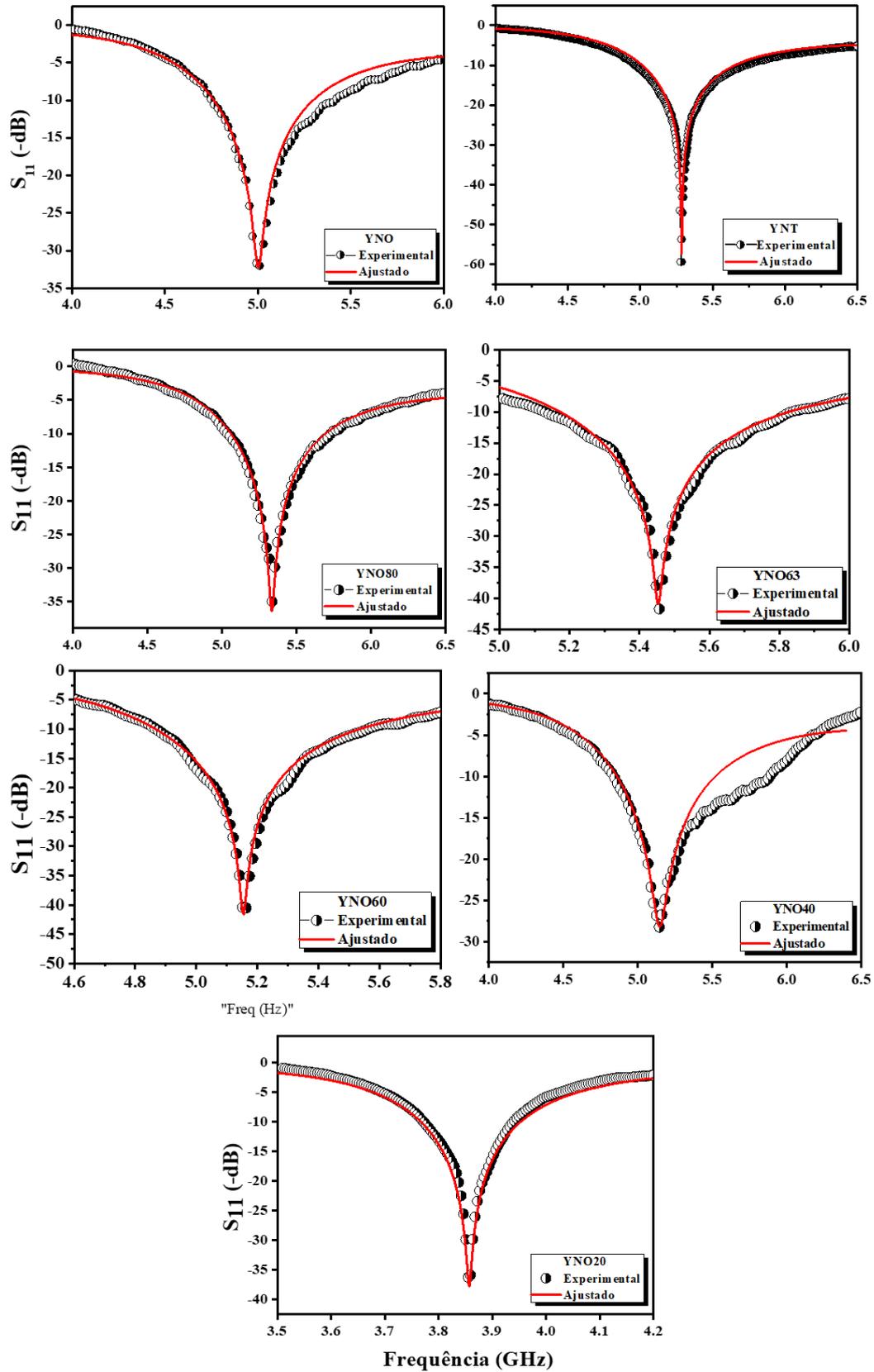


**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Através da análise de monopolo constatou-se que todas as composições incluindo as fases puras YNO e YNT apresentam perda de retorno abaixo de -10 dB, e atuam em diferentes frequências como mostra a Figura 21 e a Tabela 8. Tais valores abaixo de -10 dB confirmam sua utilização como uma DRA. De acordo com a literatura, quando materiais irradiam com perda de retorno abaixo de -10 dB já atuam como uma antena, esse valor mínimo é importante devido possuir a menor perda de sinal refletido, dessa forma é razoável pensar que os compósitos do sistema  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$  possam ser utilizados como dispositivos tecnológicos para fins comerciais (PETOSA, 2007; SEBASTIAN, M T, 2010).

Os ajustes obtidos através da simulação numérica para o  $S_{11}$  (Figura 22), demonstram uma boa concordância em frequência e intensidade, além de apresentarem um baixo percentual de erro entre os valores experimentais e ajustados, como mostra a Tabela 9.

Figura 22 – Parâmetro  $S_{11}$  para todas as amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 9** – Percentuais de erro para o  $S_{11}$  na simulação com o HFSS.

Antenas	Perda de Retorno ( $S_{11}$ )		
	Experimental (dB)	Ajustado (dB)	Erro (%)
YNO	-32,06	-32,21	0,47
YNO80	-35,28	-36,49	3,43
YNO63	-41,70	-40,90	1,92
YNO60	-41,79	-41,59	0,48
YNO40	-28,26	-28,22	0,14
YNO20	-38,24	-38,54	0,78
YNT	-60,02	-57,29	4,59

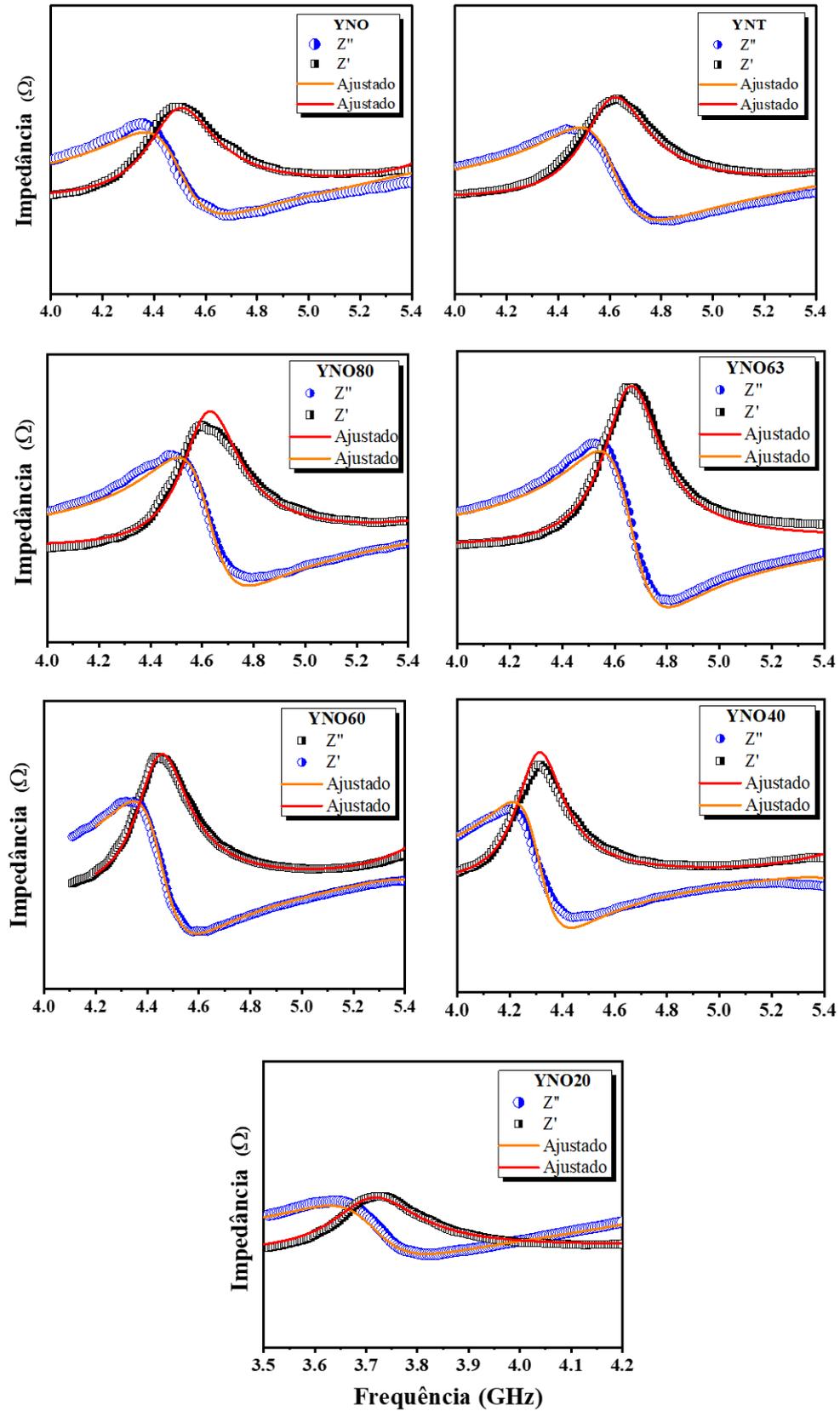
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Através da porcentagem de erro obtida entre valores experimentais e ajustados, podemos observar erros abaixo de 5 %, onde o maior percentual de erro foi na fase pura YNT e o menor erro foi na DRA YNO40. Ao analisar a Figura 22 constatou-se que todas as DRA, apresentaram perda de retorno entre -30 dB e -60 dB, bem como valores experimentais e simulados bastante concordantes em intensidade e frequência. O maior valor de frequência de ressonância de  $S_{11}$  encontrada é 5,454 GHz referente a antena YNO63, além disso, percebe-se que com o aumento da adição de  $TiO_2$ , as frequências de YNO80 e YNO63 deslocam-se para maiores frequências. Em contrapartida, as amostras YNO60, YNO40 e YNO20 demonstraram decréscimos significativos nos valores de frequências o que pode ser explicado pelo fato do  $TiO_2$  possuir um alto valor de constante dielétrica (~100), o que faz com que os valores de frequência apresentem valores mais baixos como observado na Tabela 8.

A presença da terceira fase YNT no sistema  $(YNO)_{1-x} - (TiO_2)_x$ , pouco influenciou variação da frequência de ressonância do modo  $HE\delta_{11}$ , já que devido a sua presença em todas as composições podemos notar que todas apresentam valores de frequência de ressonância muito próximos, com exceção do YNO20 que, devido à maior permissividade da composição, apresenta um valor de frequência bem distinto das demais composições.

Com relação as impedâncias, a Figura 23 mostra as componentes das impedâncias real, ( $Z'$ ) e imaginária, ( $Z''$ ), onde são comparados os dados experimentais e ajustados para o YNO, YNT e seus compósitos com  $TiO_2$ . Observa-se que os valores ajustados concordam satisfatoriamente com os dados experimentais.

Figura 23 - Impedâncias  $Z'$  e  $Z''$  para todas as amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos ajustes realizados pela simulação numérica podemos obter parâmetros os de antena, tais como: largura de banda, diretividade, ganho e eficiência, como mostra A Tabela 10.

**Tabela 10** - Parâmetros de antena obtidos através da simulação.

<b>DRA</b>	<b>YNO</b>	<b>YNO80</b>	<b>YNO63</b>	<b>YNO60</b>	<b>YNO40</b>	<b>YNO20</b>	<b>YNT</b>
<b>BW<sub>(-10dB)</sub>(MHz)</b>	665	693	709	692	1050	168	734
<b>Diretividade (dB)</b>	5,687	5,781	5,796	5,816	5,777	5,499	5,841
<b>Ganho (dB)</b>	4,947	5,643	5,768	5,514	5,283	4,783	5,794
<b>Eficiência (%)</b>	84,34	96,87	99,39	88,49	94,13	84,81	98,93

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Com a adição de TiO<sub>2</sub>, percebe-se que os parâmetros de antena melhoraram significativamente em relação a DRA feita da matriz pura YNO, com exceção da DRA YNO20, fato este que pode estar relacionado a alta proporção de TiO<sub>2</sub> para esse compósito, segundo os resultados de difração de raios X. Outro fato que pode ter influenciado positivamente, seria a presença do YNT em todos os compósitos, já que essa fase pura apresentou bons parâmetros de antena como mostra a Tabela 10.

A literatura reporta que TiO<sub>2</sub> puro, apesar de uma alta constante dielétrica, não possui características consideráveis para aplicação como DRA, o que faz com que alguns parâmetros de antena sejam prejudicados em comparação as demais composições quando o TiO<sub>2</sub> está em grande proporção (SEBASTIAN, M T, 2010). Dentre os compósitos, o valor máximo de ganho e eficiência de radiação são de YNO63 com 5,768 dB e 99,39% respectivamente. As demais composições apresentaram o mesmo comportamento crescente em relação a todos os parâmetros de antena e decrescente a partir do YNO60. A única amostra com comportamento decrescente em relação a eficiência foi o YNO40, que apresentou uma eficiência acima de 90%, com cerca de 94,13%. Já com relação as fases puras, o YNT apresentou parâmetros de antena bem superiores ao YNO com melhores valores de ganho, diretividade e eficiência.

Ao compararmos os parâmetros de antena do sistema (YNO)<sub>1-x</sub> – (TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> com outros sistemas já reportados na literatura que utilizaram o TiO<sub>2</sub> para formação de compósitos podemos observar uma melhora considerável com relação a alguns parâmetros de antena, o que torna a utilização da matriz YNO para a aplicação em circuitos de micro-ondas.

A Tabela 11 mostra uma comparação entre dois sistemas diferentes com adições de  $\text{TiO}_2$ . Ao comparar os sistemas de  $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6 + \text{TiO}_2$  (MORAIS, 2014) e  $\text{BiVO}_4 + \text{TiO}_2$  (OLIVEIRA, 2019), buscou-se as composições com melhor estabilidade térmica em cada sistema com os dados disponíveis de parâmetros de antena.

**Tabela 11** – Comparação dos parâmetros de antena obtidos para esse trabalho com a literatura.

<b>Parâmetros de Antena</b>			
<b>DRA</b>	<b><math>\text{YNbO}_4 + \text{TiO}_2</math></b>	<b><math>\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6 + \text{TiO}_2^1</math></b>	<b><math>\text{BiVO}_4 + \text{TiO}_2^2</math></b>
	<b>YNO63</b>	<b>SRNO18</b>	<b>BVT30</b>
<b>BW<sub>(-10dB)</sub> (MHz)</b>	709	44,35	72,48
<b>Diretividade (dB)</b>	5,80	3,49	6,64
<b>Ganho (dB)</b>	5,77	3,46	6,35
<b>Eficiência</b>	99,39	99,00	95,10
<b><math>\tau_f</math> (ppm/°C)</b>	-8,96	72,08	60,70

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

1- (MORAIS, 2014);

2- (OLIVEIRA, 2019).

Ao analisarmos a Tabela 11, podemos observar que o sistema desse trabalho,  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$  apresenta os melhores parâmetros de antena e melhor eficiência de radiação quando comparado ao sistema  $(\text{SRNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$ , e demonstra ter uma maior largura de banda, estabilidade térmica e eficiência quando comparado ao sistema  $(\text{BVO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$ .

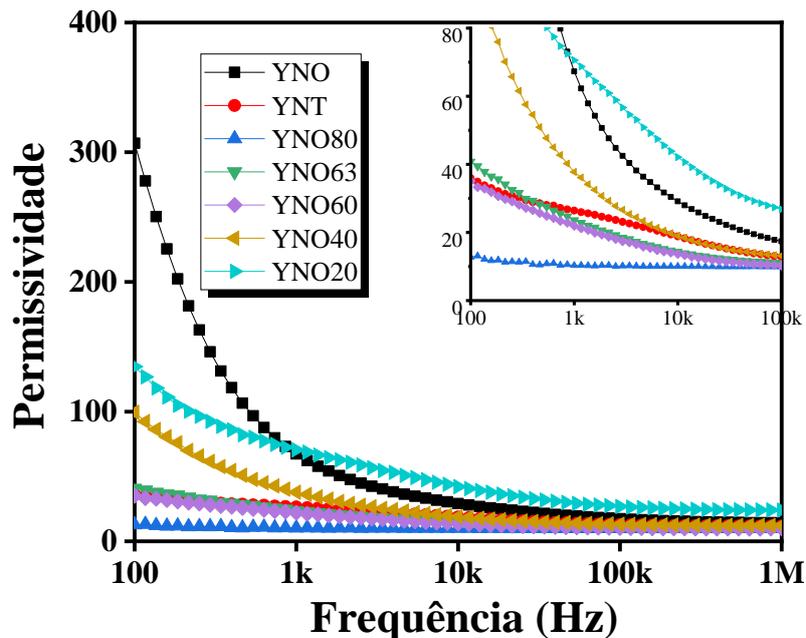
### 5.5 Análise em Radiofrequência (RF)

Para o estudo das amostras em radiofrequência (RF) foi realizada a espectroscopia de impedância em temperatura ambiente (30 °C) para determinação da permissividade real ( $\epsilon'$ ) e perdas dielétricas ( $\text{tg}\delta$ ) para todas as composições e com variação de temperatura entre 360 °C a 460 °C para analisar o comportamento da impedância imaginária ( $Z''$ ) e módulo imaginário ( $M''$ ) em função da frequência, bem como determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) para os processos termo ativados, calcular a variação da capacitância com a temperatura (TCC) e fenômenos elétricos de grão e contorno de grão e efeito de eletrodo, através do diagrama de Argand.

### 5.5.1 RF à temperatura ambiente

A permissividade real ( $\epsilon'$ ) é um parâmetro que pode ser usado tanto para indicar transição de fase cristalina de materiais cerâmicos, como observar fenômenos de relaxação dielétrica (NASCIMENTO, 2019). A Figura 24 apresenta a comparação de  $\epsilon'$  entre as matrizes puras, YNO, YNT e as composições  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$  na faixa de 100 Hz a 1 MHz.

**Figura 24** - Espectro de  $\epsilon'$  em função da frequência para YNO, YNT e as composições  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$  à 25 °C.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Através da Figura 24, observa-se que  $\epsilon'$  é inversamente proporcional ao aumento da frequência, o que ocorre através do fenômeno da relaxação de dipolo (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018). Por conta desse fenômeno, a alta frequência não permite a polarização dos dipolos, já que os mesmos não possuem tempo de relaxação suficiente para se rearranjarem quando submetidos ao campo elétrico aplicado (QUAN *et al.*, 2017). O comportamento em relação a adição de  $\text{TiO}_2$  demonstra um grande decréscimo em  $\epsilon'$  no YNO80 e um comportamento ascendente nas demais composições com o aumento do percentual em mol de  $\text{TiO}_2$ , o que era esperado, já que o  $\text{TiO}_2$  possui uma permissividade alta em relação a matriz YNO. Além da variável estrutural relacionada a baixa densificação do material, como observado nos resultados de picnometria o que pode contribuir para os baixos valores de  $\epsilon'$ ,

também, é o compartilhamento de sítio entre os íons  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  presentes na fase YNT. O fato desses íons dividirem o mesmo sítio cristalográfico favorece uma distorção e conseqüentemente uma diminuição dos espaços dos octaédricos de oxigênio, o que dificulta a polarização espontânea, além de uma perda parcial de ferroeletricidade, o que eventualmente leva a uma diminuição de  $\epsilon'$  (DONG *et al.*, 2018).

Podemos verificar tal fenômeno ao comparar as curvas de  $\epsilon'$  das fases puras YNO (curva preta) com o YNT (curva vermelha) na Figura 24, onde vemos que o  $\epsilon'$  do YNT é menor ao ser comparada ao YNO. O mesmo comportamento é observado nos compósitos, já que em todas as composições há a presença do YNT, principalmente nas composições onde o mesmo encontra-se em maior proporção como no YNO80, onde vemos a maior baixa nos valores de  $\epsilon'$  ao compararmos com as demais composições.

Em relação às perdas dielétricas ( $\text{tg}\delta$ ), a Tabela 12 mostra os valores de  $\epsilon'$  e  $\text{tg}\delta$  para todas as amostras, nas frequências de 100 Hz, 1kHz e 10 kHz, à 25 °C. Podemos observar que, em baixa frequência (100 Hz) há altos valores de  $\text{tg}\delta$ , com destaque para o YNT com maior perda entre todas as amostras com cerca de 62,12.

**Tabela 12** - Valores das constantes dielétricas ( $\epsilon'$ ) e perdas dielétricas ( $\text{tg}\delta$ ) em Radiofrequência.

Amostra	100 Hz		1kHz		10kHz	
	$\epsilon'$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon'$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon'$	$\text{tg}\delta$
<b>YNO</b>	306,97	13,82	67,29	7,11	29,12	2,02
<b>YNO80</b>	12,76	0,33	10,28	0,12	10,04	0,02
<b>YNO63</b>	40,82	13,99	23,64	2,88	14,40	0,75
<b>YNO60</b>	35,13	17,93	21,94	3,48	13,65	0,86
<b>YNO40</b>	99,54	2,45	37,78	1,29	18,99	0,59
<b>YNO20</b>	134,66	20,09	70,57	5,27	42,13	1,21
<b>YNT</b>	36,00	62,12	26,43	9,06	18,82	1,59

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

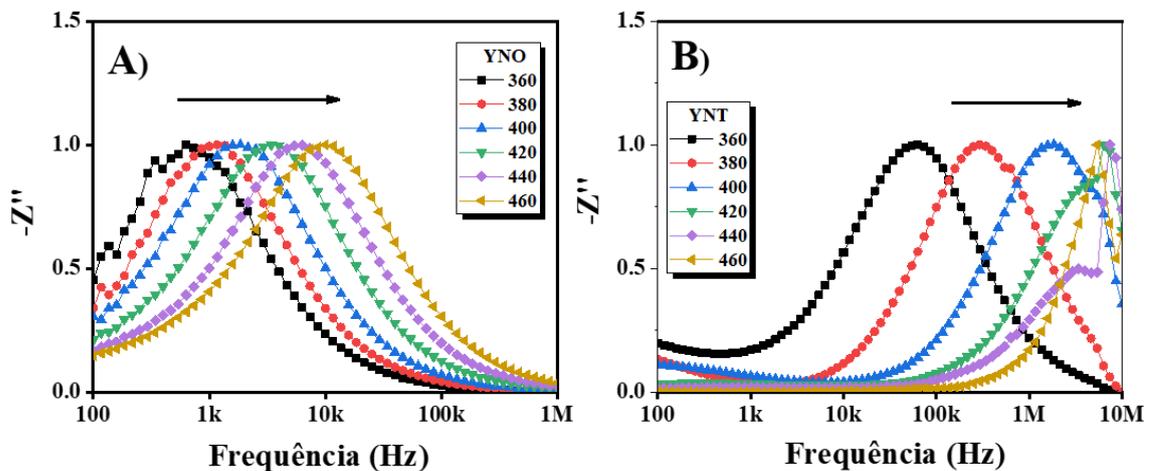
Entretanto, com o aumento da frequência (1kHz e 10kHz) os valores de  $\text{tg}\delta$  tendem a diminuir, exatamente pelo mesmo fenômeno de relaxação de dipolos, onde com o aumento do campo aplicado, os portadores de carga não possuem tempo suficiente para alinhar-se e com isso, tendem a diminuir até permanecerem constantes (QUAN *et al.*, 2017).

### 5.5.2 RF com variação de temperatura

Para o estudo dielétrico com variação de temperatura, foi selecionado a faixa de 360 °C à 460 °C, pois nessa faixa, o material demonstrou uma resposta melhor em relação as temperaturas abaixo de 360°C. Ressalta-se que a variação de temperatura é importante, pois o aumento da temperatura favorece uma maior polarização dos portadores de carga o que consequentemente, favorece uma melhor resposta do material.

A parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função da frequência foi analisada em diferentes temperaturas para todas as amostras e podem ser observadas na Figura 25 para o YNO (A), YNT (B), e Figura 26 (A-D) para os compósitos do sistema  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$ . Para melhor visualização, todas as curvas foram normalizadas e os gráficos de  $Z''$  não normalizados encontram-se disponíveis no Apêndice B.

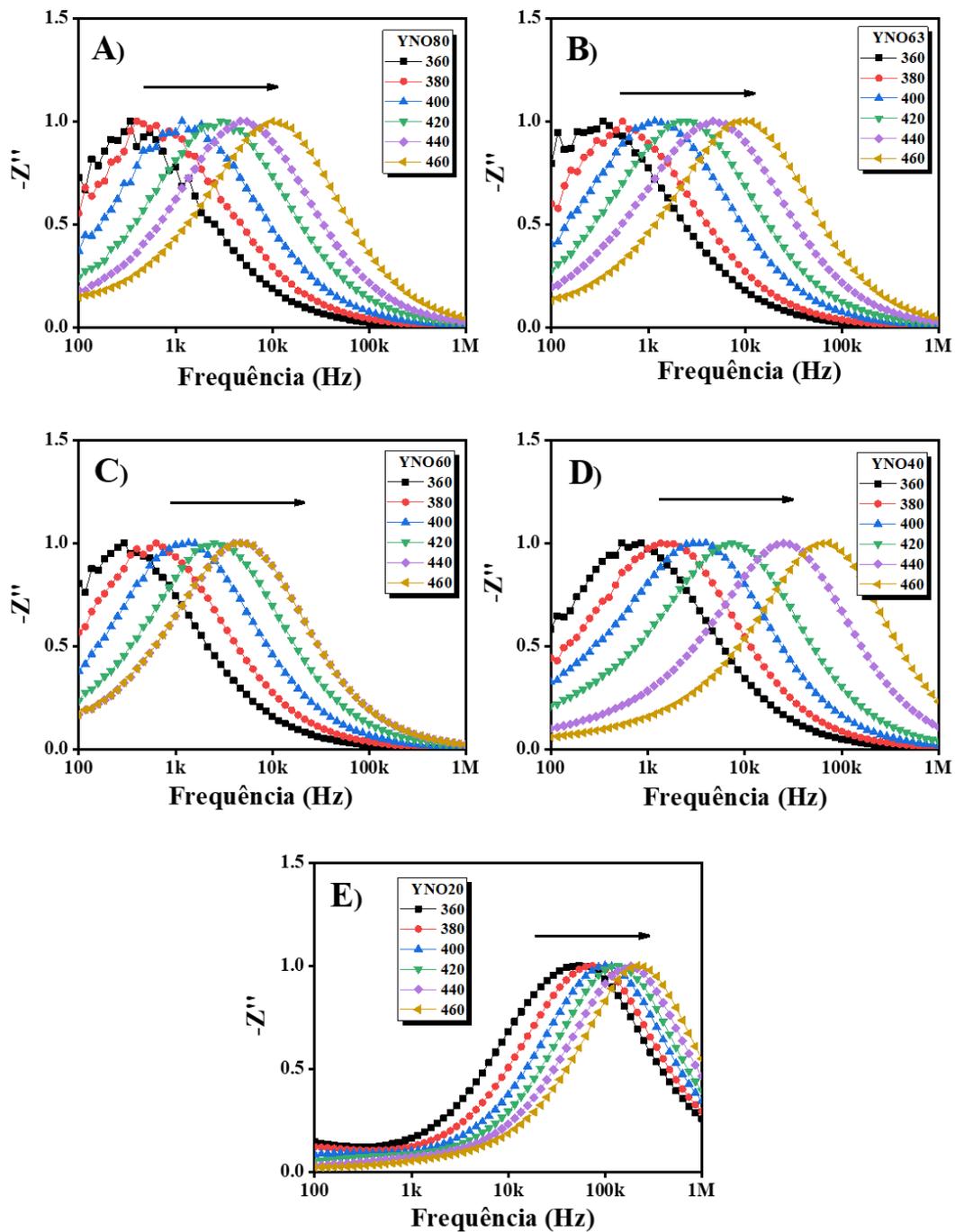
**Figura 25** -  $Z''$  em função da frequência (normalizado) e temperatura para o YNO (A) e YNT (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da análise da Figura 25, podemos observar picos de relaxação que se deslocam para maiores frequências com o aumento da temperatura em ambas as matrizes (DASH *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2019). Estes picos sugerem o número de processos de relaxação envolvidos em cada curva de temperatura, indicando um processo termicamente ativado (NASCIMENTO, 2019; SALES, 2016). Para o sistema  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$ , a Figura 26 demonstra as curvas de relaxação para todas as composições.

**Figura 26** -  $Z''$  em função da frequência e temperatura (normalizado) para os compósitos, A) YNO80, B) YNO63, C) YNO60, D) YNO40 e E) YNO20.



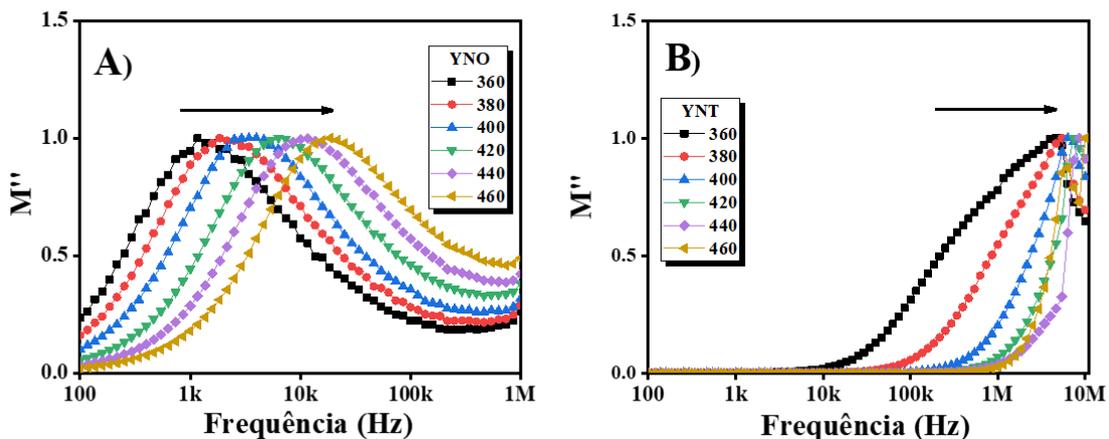
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação aos compósitos, observa-se o mesmo comportamento da matriz pura YNO, onde os picos de relaxação deslocam-se para maiores frequências com o aumento da temperatura, além disso, observa-se que com o aumento da adição de  $\text{TiO}_2$ , esses processos termicamente ativados, tendem a deslocar-se ainda mais para maiores frequências, fenômeno

esse observado na Figura 26 em (D -E). Os gráficos referentes a  $Z''$  não normalizados, para todas as amostras, encontram-se disponíveis no Apêndice B.

Com relação ao módulo imaginário ( $M''$ ) em função da frequência, são apresentados na Figura 27 para YNO (A) e YNT (B) e Figura 28 (A-D) para os compósitos. Os padrões de picos da parte imaginária do módulo fornecem uma variedade de informações relativas ao processo de transporte dos portadores de carga (SALES, 2016). Novamente, para melhor visualização, todas as curvas foram normalizadas e os gráficos de  $M''$  não normalizados encontram-se disponíveis no Apêndice C.

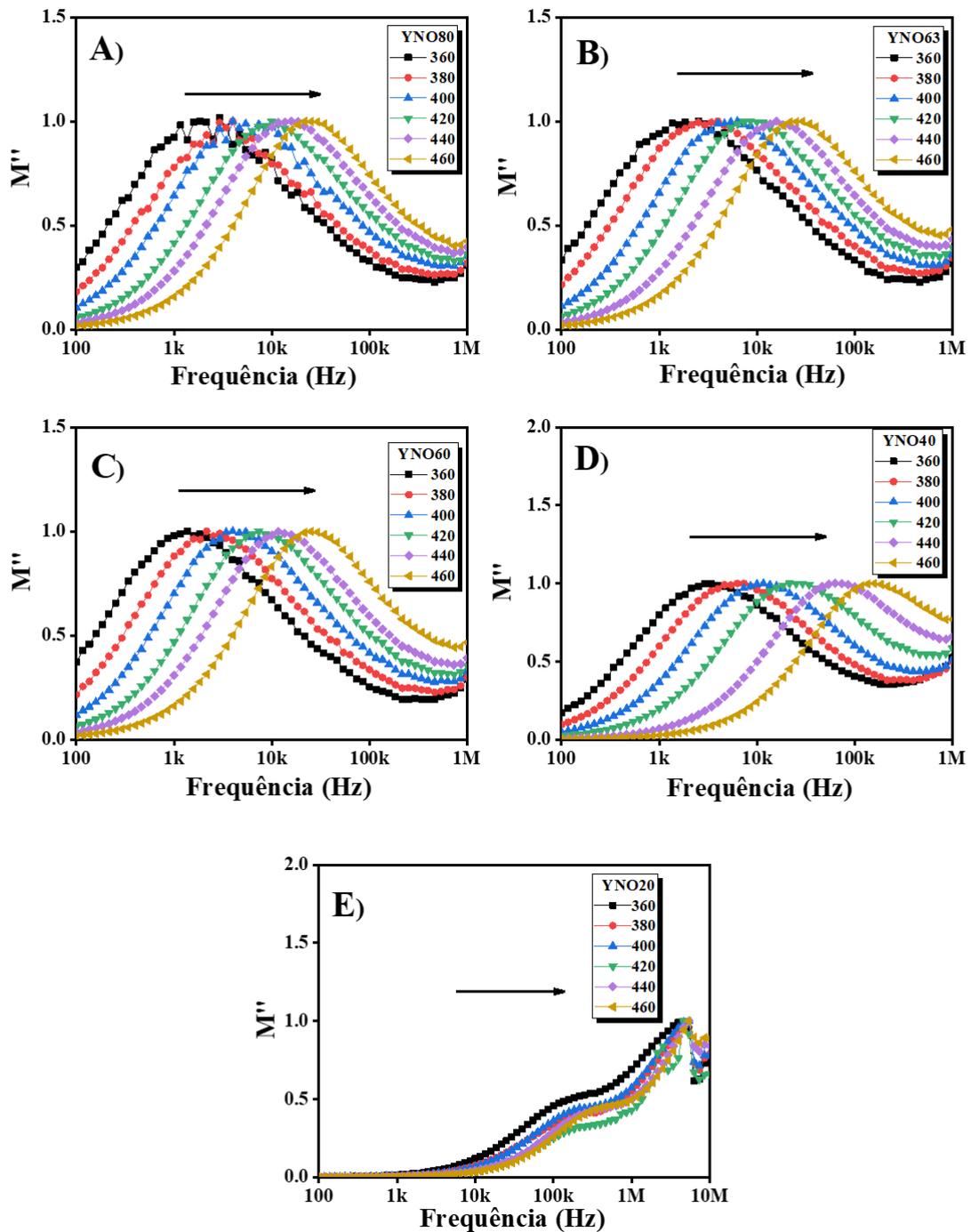
**Figura 27** -  $M''$  em função da frequência (normalizado) e temperatura para o YNO (A) e YNT (B).



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

É possível observar o mesmo comportamento encontrado para a impedância imaginária  $Z''$ , onde os processos de relaxação estão envolvidos. Os picos observados em um máximo de frequência separam duas regiões distintas, o pico de relaxação representa uma área de transição, uma faixa de mobilidade de cargas de longa para curta (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006). Na primeira, (região antes do pico máximo), é onde os portadores de carga podem se mover por longas distâncias e representa o contorno de grão, já a segunda, à direita do pico de frequência máxima, representa a possibilidade de que os portadores de carga estejam espacialmente confinados em poços de potenciais, podendo mover-se somente por curtas distâncias no interior do grão (DASH *et al.*, 2014; LVOVICH, 2012). Somente em (A) é possível observar essas duas regiões bem definidas e em (B) somente a região de grande mobilidade dos portadores de carga, pois a faixa de baixa mobilidade está acima de 10 MHz.

**Figura 28** -  $M''$  em função da frequência e temperatura (normalizado) para os compósitos, A) YNO80, B) YNO63, C) YNO60, D) YNO40 e E) YNO20.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Os compósitos apresentaram o mesmo comportamento de processos termicamente ativados, com seu valor de  $M''$  máximo sendo deslocado para maiores frequências como aumento da temperatura. Para a composição YNO20, observa-se um comportamento atípico, que pode estar relacionado a mais de um processo de relaxação, já que os perfis das curvas

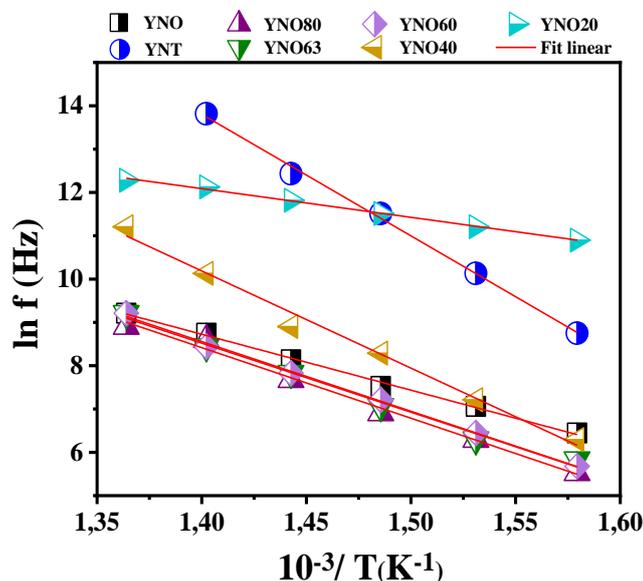
tendem a formação de um novo pico de relaxação por volta de 6 MHz provavelmente influenciado pela fase YNT que apresenta processos de relaxação nessa mesma região de frequência como mostra a Figura 28. Isso ocorre, provavelmente, pois nessa composição (YNO20) a fase YNO apresenta-se em menor proporção, cerca de 38,10% em comparação ao TiO<sub>2</sub> e YNT com 38,32% e 23,57% respectivamente o que pode acarretar em uma sobreposição dos processos de relaxação das fases YNO e YNT.

Como os resultados de  $Z''$  e  $M''$  corroboram para um processo de relaxação termicamente ativado, podemos obter o valor da energia de ativação necessária para que ocorra o processo de condução nos dielétricos analisados. A equação 42 que é derivada da relação de Arrhenius, pode ser utilizada para encontrar o valor da energia de ativação (MIRUSZEWSKI *et al.*, 2019; NASCIMENTO, 2019).

$$f_{m\acute{a}x} = f_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (42)$$

Onde  $f_{m\acute{a}x}$  é a frequência do máximo de  $Z''$ ,  $f_0$  é um fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação para o processo termicamente ativado,  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura absoluta. A Figura 29 apresenta o gráfico da variação da  $f_{m\acute{a}x}$  (frequência de pico de  $Z''$ )  $\times 10^{-3}/T$  para todas as amostras com uma variação de 360 °C à 460 °C. A Tabela 13 apresenta os resultados de  $E_a$  para todas as amostras.

Figura 29 –  $f_{m\acute{a}x}(Z'') \times 10^{-3}/T$  para todas as amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A energia de ativação é de 1,13 eV para a matriz pura YNO. Para todas as composições, com exceção do YNO20, apresentam valores de  $E_a$  maiores do que a matriz, o que indica um caráter mais isolante para as composições. O aumento do caráter isolante na maioria das composições do sistema  $(\text{YNO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$  se dá possivelmente pelo surgimento da fase YNT, que apresenta uma  $E_a$  muito alta em comparação as demais amostras, cerca de 2,31 eV, com exceção da composição YNO20 que apresentou um valor bem menor do que as demais. A Tabela 13 mostra os resultados de  $E_a$  obtidos através da impedância imaginária.

**Tabela 13** - Valores obtidos para a Energia de ativação para todas as amostras.

Amostras	Energia de ativação (eV)
	$Z''$
YNO	1,13
YNT	2,31
YNO80	1,40
YNO63	1,26
YNO60	1,39
YNO40	1,93
YNO20	0,57

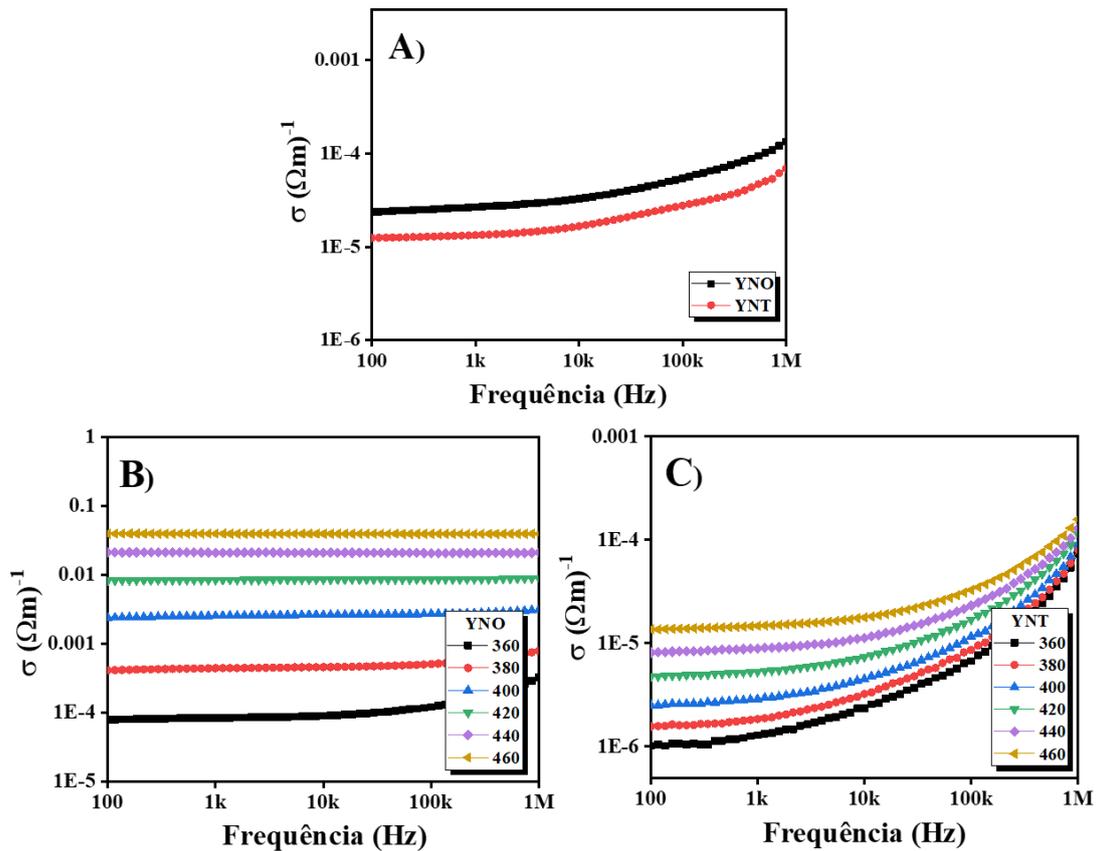
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O baixo valor de energia de ativação para a composição YNO20 que é destoante das demais composições se dá, provavelmente, pelo alto percentual de  $\text{TiO}_2$  nessa composição, o que afeta a  $E_a$  do YNO20, já que este, apresenta o maior percentual de  $\text{TiO}_2$ . Segundo Silva, Oliveira e Sombra (2019), o  $\text{TiO}_2$ , apresenta um baixo valor de  $E_a$ , com cerca de 0,72 eV.

### 5.5.3 Análise da condutividade ( $\sigma_{ac}$ )

A Figura 30 mostra a variação da condutividade AC ( $\sigma_{ac}$ ), em função da frequência em temperatura ambiente (30 °C), (30 - A) para o YNO e YNT e com variação de temperatura para na faixa de 360 °C à 460 °C (30-B e C).

**Figura 30** -  $\sigma_{ac}$  para as fases YNO e YNT em A) temperatura ambiente, B) YNO com variação de temperatura e C) YNT com variação de temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tanto em temperatura ambiente, quanto com variação de temperatura, o YNO apresentou uma condutividade maior em relação ao YNT. Além de fatores extrínsecos, como densificação do material (RANGEL, 2011), onde o YNO apresentou uma maior densificação de 67,3% e o YNT com 58,14%, fatores intrínsecos relacionados a portadores de carga eletrônica ou iônica (GERHARDT, 1994; SINCLAIR; WEST, 1989) contribuem para uma maior dispersão e distorção (inclinação acentuada em altas frequências nas curvas de condutividade), favorecendo assim um caráter mais isolante ao sistema e consequentemente, aumentando sua energia de ativação, como observado para o YNT (Figura 30-C), (ZHENG *et al.*, 2013).

#### 5.5.4 Diagramas de Nyquist

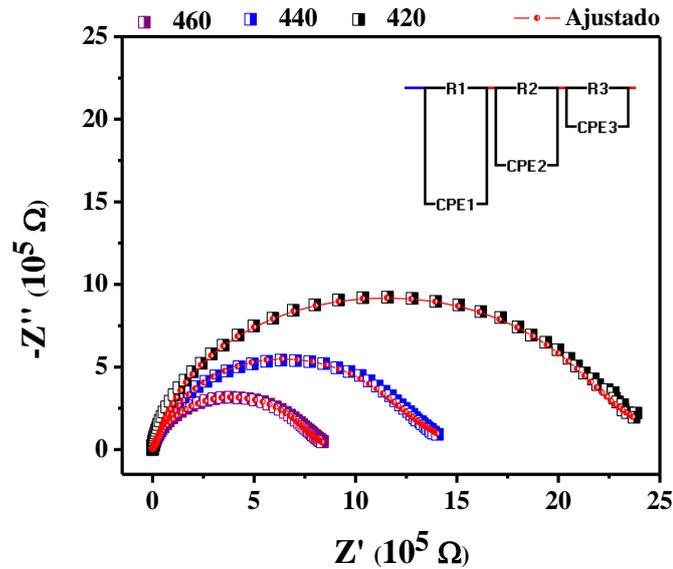
Através do estudo dos diagramas de Nyquist  $Z'$  versus  $Z''$ , podemos montar circuitos equivalentes compostos por resistores e capacitores. Com isso, podemos entender melhor o comportamento de grão, contorno de grão e efeito de eletrodo para a matriz YNO e seus compósitos com  $\text{TiO}_2$ . Ressalta-se que, para a fase YNT não foi possível a obtenção dos dados relacionados ao circuito equivalente, pois na faixa de temperatura estudada (420 °C à 460 °C), não houve a formação de um semicírculo. Através da Figura 31 podemos identificar que para o sistema YNO, ocorre o processo de relaxação do tipo não-Debye, já que não ocorre a formação de um semicírculo perfeito (CHEN *et al.*, 2016; NASCIMENTO, 2019).

Processos do tipo não-Debye podem ser estimados como um circuito equivalente com resistências em série, paralelas a um elemento que substitui um capacitor, um elemento de fase constante (CPE). O cálculo da impedância de um elemento CPE pode ser obtido pela expressão:

$$Z_{CPE}(\omega) = P^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (43)$$

Onde P é o fator de proporcionalidade e n é expoente do CPE que caracteriza a mudança de fase, sendo que n igual a 1 representa um comportamento capacitivo; enquanto se n igual a 0 indica um comportamento resistivo (LVOVICH, 2012). O *Software Electrochemical Impedance Spectroscopy Spectrum Analyser* (EISSA), foi utilizado para validar os experimentos que demonstraram uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo teórico proposto, como mostra a Figura 31.

**Figura 31** - Diagrama de Nyquist obtido para o YNO experimental e simulados em 420 °C, 440 °C e 460 °C.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Através desse tipo de gráfico é possível classificar os efeitos de grão e contorno de grão que são relacionados a regiões de alta e baixa frequência respectivamente, além do contorno de grão ser associado a fenômenos de condução. Os valores obtidos através do *fit* para o par ( $R_1$ - $CPE_1$ ), ( $R_2$ - $CPE_2$ ) e ( $R_3$ - $CPE_3$ ), foram atribuídos a resistência do grão ( $R_g$ ), contorno de grão ( $R_{cg}$ ) e efeito de eletrodo ( $R_e$ ), respectivamente. Os valores relacionados à capacitância, foram substituídos pela constante P, relacionada a constante de proporcionalidade do CPE. A Tabela 14, demonstras os valores obtidos para o circuito equivalente para a matriz YNO.

**Tabela 14** - Parâmetros obtidos do circuito equivalente para YNO.

T(°C)	Grão			Contorno de Grão			Efeito de eletrodo		
	$R_g$ (kΩ)	$P_g$	$n_g$	$R_{cg}$ (kΩ)	$P_{cg}$	$n_{cg}$	$R_e$ (kΩ)	$P_e$	$n_e$
420	1000	$3,57 \times 10^{-11}$	1	1000	$8,25 \times 10^{-11}$	0,92	605	$3,74 \times 10^{-8}$	0,53
440	724	$4,65 \times 10^{-11}$	0,96	979	$2,47 \times 10^{-10}$	0,81	659	$2,11 \times 10^{-7}$	0,65
460	384	$9,14 \times 10^{-11}$	0,85	749	$9,06 \times 10^{-11}$	0,87	150	$1,54 \times 10^{-7}$	0,53

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

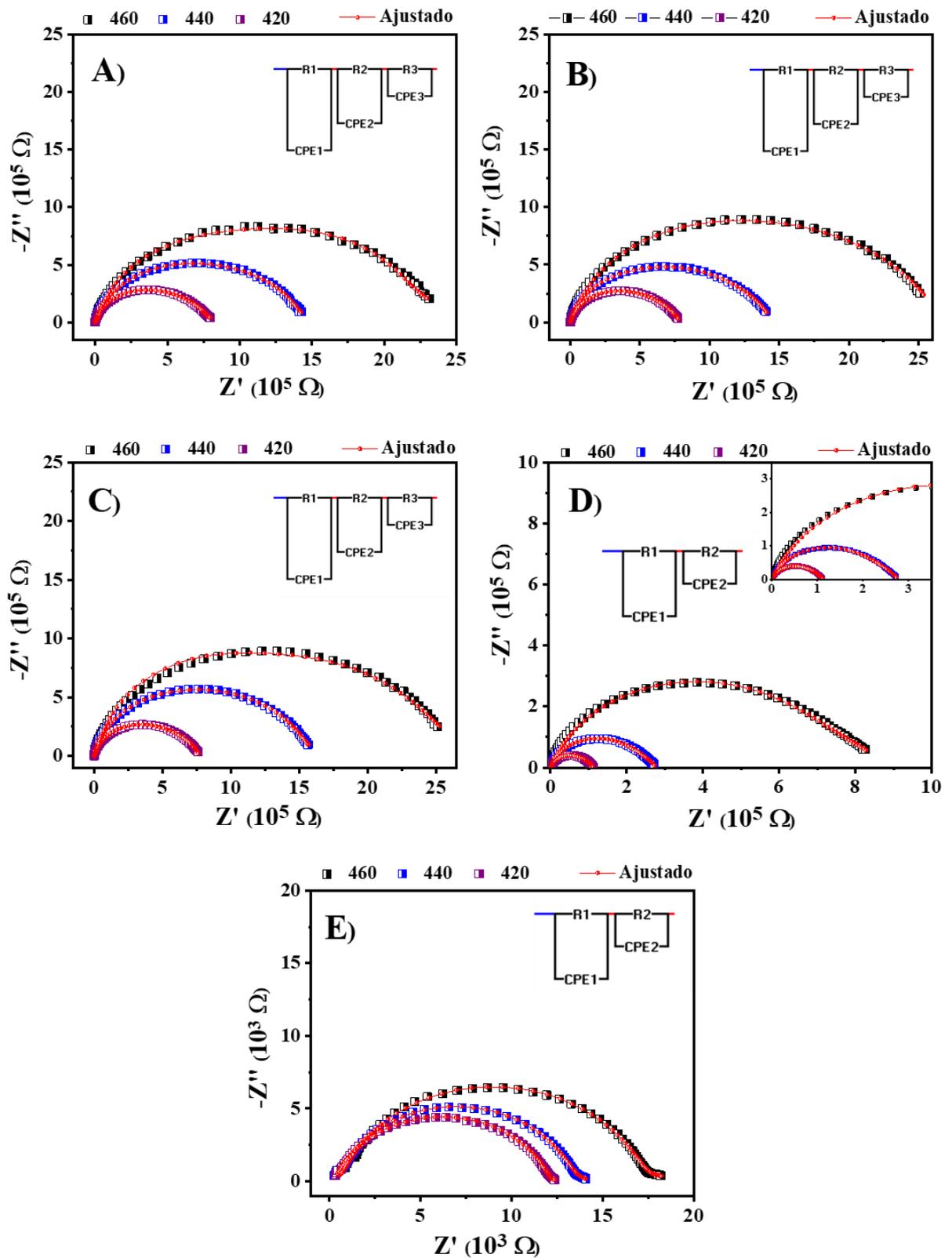
A análise e identificação de ( $R_x$ - $CPE_x$ ) se deu pelos resultados de tempo de relaxação ( $\tau$ ) (Apêndice D), que relaciona-se por:  $\tau = R \times C$ , onde R representa uma resistência e C, uma capacitância aqui substituída pelos valores do CPE (BARSOUKOV; MACDONALD,

2018). Para a região de grão ( $R_g$ ), que é relacionada com a alta frequência, apresentou-se tempos de relaxação variando de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  s, para resistência de contorno de grão ( $R_{cg}$ ) com valores de tempo de relaxação de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  s e efeito de eletrodo ( $R_e$ ) com valores variando de  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  s.

Observa-se com a Tabela 14 que grão e contorno de grão fornecem um alto valor de resistência, na ordem de  $10^5 \Omega$  e com aumento de temperatura nota-se uma diminuição da resistência já que o aumento da temperatura favorece o aumento da condutividade do material. Ainda para a região de grão, podemos ver que o CPE possui um comportamento capacitivo, já que apresenta valores de (n) na faixa de  $0,8 \leq n \leq 1$  o mesmo comportamento é observado nos valores relacionados ao contorno de grão (OLIVEIRA, 2019).

Foram adotados o mesmo modelo teórico de ( $R_1$ -CPE<sub>1</sub>), ( $R_2$ -CPE<sub>2</sub>) e ( $R_3$ -CPE<sub>3</sub>) para validação dos valores experimentais para os compósitos YNO80, YNO63 e YNO60. Já para os compósitos YNO40 e YNO20 o modelo adotado foi de ( $R_1$ -CPE<sub>1</sub>), ( $R_2$ -CPE<sub>2</sub>), pois foi o que melhor se adequou a esses sistemas. A Figura 32 mostra os diagramas de Nyquist ajustados para todas as composições.

**Figura 32** - Diagrama de Nyquist obtido para os compósitos, A) YNO80, B) YNO63, C) YNO60, D) YNO40 e E) YNO20 à 420 °C, 440 °C e 460 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros de grão, contorno de grão e efeito de eletrodo para os compósitos YNO80, YNO63 e YNO60 e grão e contorno de grão para os compósitos YNO40 e YNO20 encontram-se no Apêndice E.

Para a maioria das composições, é possível observar que com o aumento da temperatura, ocorre a diminuição na resistência do grão e contorno de grão, com exceção das composições YNO63 e YNO20, onde em ambas as composições ocorre o aumento da resistência no contorno de grão, para YNO63 em 440 °C de 245,80 kΩ e 460 °C 512,30 kΩ e para o YNO20, em 440 °C de 2,4 kΩ e 460 °C 11,59 kΩ, respectivamente.

As composições YNO80, YNO63 e YNB60 apresentaram um caráter capacitivo com valores de “n” na faixa de  $0,8 \leq n \leq 1$  para o efeito de grão e contorno de grão, já as composições YNO40 e YNO20 apresentaram valores na faixa de  $0,15 \leq n \leq 0,85$  com um caráter mais resistivo com alguns desvios da segunda Lei de Flick. Com relação aos efeitos associados ao tipo de circuito equivalente, além das composições YNO40 e YNO20 apresentarem um circuito equivalente diferente das demais, com  $(R_1-CPE_1)$ ,  $(R_2-CPE_2)$ , apresentaram também os menores valores de  $Z'$  o que provavelmente está associado ao aumento da condutividade AC, já que apresentam baixos valores de resistência nos efeitos de grão e contorno de grão (HOFFART *et al.*, 1996; KUMAR *et al.*, 2006).

### **5.5.5 Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC)**

Semelhantemente ao coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) o TCC é uma análise importante que verifica as mudanças nas propriedades dielétricas diante das variações térmicas em uma aplicação real em dispositivos eletrônicos.

A medida da capacitância em função da frequência foi realizada nas fases YNO e YNT, bem como nos compósitos do sistema  $(YNO)_{1-x} - (TiO_2)_x$ , na faixa de 10 Hz à 1 MHz, como mostra a Tabela 15. Os resultados foram calculados entre 30 °C e 100 °C.

**Tabela 15** - Valores de TCC para todas as amostras.

Frequência (Hz)	Amostras						
	YNO	YNT	YNO80	YNO63	YNO60	YNO40	YNO20
10	-12441	-8464,29	-1506,48	-1787,74	1601,47	-13426,61	-12051,49
100	-11148,42	-1987,19	723,72	-860,14	1507,08	-12162,09	-7542,53
1 k	-7714,16	-4326,77	663,82	-1412,18	-53,28	-9293,55	-7129,33
10 k	-5559,63	-4459,29	89,46	-1109,40	-568,42	-5022,68	-5759,53
100 k	-2285,30	-1166,14	47,26	-49,99	11,13	-1275,78	-1867,41
1 M	71,68	174,37	292,61	423,26	307,01	-82,84	-444,03

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O ideal é que o valor de TCC seja mais próximo possível do valor nulo ( $TCC = 0$ ), para assim, os efeitos da temperatura serem minimizados (FECHINE, 2008; OLIVEIRA, 2019). De acordo com a Tabela 15 as amostras YNO, YNT e YNO63 apresentam valores negativos de TCC com o aumento da frequência para 1 MHz os valores tornaram-se positivos. Isso pode indicar que em uma determinada frequência, pode-se alcançar um TCC igual a zero.

## 6. CONCLUSÃO

---

Pode-se observar pelos resultados obtidos neste trabalho, que a síntese da matriz cerâmica YNO e seus compósitos com  $\text{TiO}_2$  foram realizadas com sucesso. Através dos resultados de difração de raios X e do refinamento de Rietveld foi possível identificar a presença e formação de uma terceira fase, o YNT, presente em todas as composições.

Através da picnometria, observou-se que os compósitos sofreram influências com as adições de  $\text{TiO}_2$ , o que causou uma diminuição na densificação dos mesmos, além disso, a presença do YNT favoreceu a diminuição da densificação dos compósitos, já que o YNT necessita de uma maior temperatura de sinterização, em torno de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Com isso as peças cerâmicas obtiveram valores de densificação abaixo de 70%. Entretanto ressalta-se que, mesmo com baixa densificação, os materiais apresentaram-se rígidos e não quebradiços.

Com relação as propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas, observou-se uma variação da constante dielétrica desses materiais de 9,04 (YNO) a 19,08 (YNO20), além de apresentarem baixas perdas dielétricas da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$ . Quanto a estabilidade térmica, o YNO apresentou um  $\tau_f = -53,42\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  e, com a adição de  $\text{TiO}_2$  para a composição YNO63 foi possível atingir a estabilidade térmica com  $\tau_f = -8,96\text{ ppm}/^\circ\text{C}$  o que indica sua possível aplicação em sistemas ou dispositivos de micro-ondas e antenas.

Com relação a utilização desses materiais como uma DRA, todas as antenas obtiveram resultados satisfatórios relacionados aos parâmetros de antena, com destaque novamente para o YNO63 que possui os melhores valores de ganho (5,768 dB) e eficiência (99,39 %).

Já para a faixa de radiofrequência, as análises de espectroscopia de impedância revelam que o aumento da temperatura promove uma maior mobilidade aos portadores de carga no interior das amostras, fenômeno esse, podendo ser observado através dos picos de relaxação obtidos através de  $Z''$  e  $M''$  o que comprova a existência de processos termicamente ativados. Com relação a Energia de ativação, os valores obtidos, indicam que a adição de  $\text{TiO}_2$  favorece o aumento de  $E_a$  com a formação da fase YNT além de, aumentar o caráter isolante para todas as composições, com exceção do YNO20.

Além disso, as amostras YNO, YNT e YNO63 demonstraram que podem apresentar estabilidade térmica em radiofrequência na faixa de 100 kHz a 1 MHz como mostra a análise do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC).

## REFERÊNCIAS

- ABHUSAN PANDA, Ribhu; DEO, Bhavani; IQBAL, Md. Danish; SWETHA, K. Maha; MISHRA, Debasis. Perturbed cylindrical DRA with aperture feed for 5G communication. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], vol. 26, p. 439–443, jan. 2020. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.078. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.078>. Acesso: 12 ago. 2019.
- BAGLIO, J.A.; SOVERS, O.J. Crystal structures of the rare-earth orthovanadates. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.], vol. 3, no. 3, p. 458–465, Ago. 1971. DOI: 10.1016/0022-4596(71)90085-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022459671900855>. Acesso em: 24 fev 2019.
- BALANIS, Constantine A. **Antenna Theory: Analysis and Design**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2016. pdf. Disponível em: <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/ep.1982.0113>. Acesso em: 13 fev 2020.
- BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J. Ross. **Impedance Spectroscopy**. 3. ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018. pdf. DOI: 10.1002/9781119381860. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119381860>. Acesso em: 13 abr. 2019.
- BARTNIKAS. Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Measurement Techniques. [S. l.], **American Society for Testing and Materials**, 1987(ASTM STP 926). Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=c9qqPOK7eNwC>. Acesso em: 26 abr. 2019.
- BLASSE, G. Luminescence processes in niobates with fergusonite structure. **Journal of Luminescence**, [S. l.], vol. 14, no. 3, p. 231–233, Jan. 1976. DOI: 10.1016/S0022-2313(76)90792-4. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231376907924>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- BONANOS, Nikolaos; PISSIS, Polycarpos; MACDONALD, J. Ross. Impedance Spectroscopy of Dielectrics and Electronic Conductors. **Characterization of Materials**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. p. 1–14. DOI: 10.1002/0471266965.com121. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471266965.com121>. Acesso em: 12 ago. 2019.
- BRENIER, Alain; JIA, Guohua; TU, Chaoyang. Raman lasers at 1.171 and 1.517  $\mu\text{m}$  with self-frequency conversion in SrWO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> crystal. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S. l.], vol. 16, no. 49, p. 9103–9108, Dec. 2004. DOI: 10.1088/0953-8984/16/49/025. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/16/49/025>. Acesso em: 16 dec. 2019.
- CALLISTER, W D; RETHWISCH, D G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. 5. ed. [S. l.], 2016. pdf. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=obl2CwAAQBAJ>. Acesso em: 18 maio 2019.
- CHEN, Yan; XU, Jianxun; CUI, Yimin; SHANG, Guangyi; QIAN, Jianqiang;
- YAO, Jun-en. Improvements of dielectric properties of Cu doped LaTiO<sub>3</sub>+ $\delta$ . **Progress in Natural Science: Materials International**, [S. l.], vol. 26, no. 2, p. 158–162, Abr. 2016. DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.03.001. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002007116300016>. Acesso em: 12 maio 2019.

CHOI, Geun-Kyu; KIM, Jeong-Ryeol; YOON, Sung Hun; HONG, Kug Sun. Microwave dielectric properties of scheelite (A=Ca, Sr, Ba) and wolframite (A=Mg, Zn, Mn) AMoO<sub>4</sub> compounds. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], vol. 27, no. 8–9, p. 3063–3067, Jan. 2007. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.037. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221906006649>. Acesso em: 23 out. 2019.

COLE, Kenneth S.; COLE, Robert H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], vol. 9, no. 4, p. 341–351, Apr. 1941. DOI: 10.1063/1.1750906. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1750906>. Acesso em: 15 abr. 2020.

COURTNEY, W.E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, [S. l.], vol. 18, no. 8, p. 476–485, Aug. 1970. DOI: 10.1109/TMTT.1970.1127271. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1127271/>. Acesso em: 23 out. 2019.

DASH, Umasankar; SAHOO, Subhanarayan; PARASHAR, S. K. S.; CHAUDHURI, Paritosh. Effect of Li<sup>+</sup> ion mobility on the grain boundary conductivity of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> nanoceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, [S. l.], vol. 3, no. 2, p. 98–108, 1 Jun. 2014. DOI: 10.1007/s40145-014-0098-9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s40145-014-0098-9>. Acesso em: 23 out. 2019.

DAVID, B; KOLB, Ute; SHANKLAND, Kenneth; STEPHENS, P. W.; MCCUSKER, Lynne; CERNY, Radovan; WHITFIELD, Pamela S.; GOZZO, Fabia; CHAPON, Laurent; FITCH, A.; PULHAM, Colin. 44th Course The Power of Powder Diffraction. no. June, 2011. DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], vol. 19, no. 12, p. 1484–1490, Dec. 1951. DOI: 10.1063/1.1748105. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1748105>. Acesso em: 28 nov. 2019.

DEPERO, Laura E.; SANGALETTI, Luigi. Cation Sublattice and Coordination Polyhedra in ABO<sub>4</sub> Type of Structures. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], vol. 129, no. 1, p. 82–91, Feb. 1997. DOI: 10.1006/jssc.1996.7234. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459696972345>. Acesso em: 23 out. 2019.

DINNEBIER, Robert E; LEINEWEBER, Andreas; EVANS, John S O. Preface. **Rietveld Refinement**. Berlin, Boston: De Gruyter, 2018. p. 331. DOI: 10.1515/9783110461381-201. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/books/9783110461381/9783110461381-201/9783110461381-201.xml>. Acesso em: 17 jul. 2020.

DO CARMO, Felipe F.; DO NASCIMENTO, João P.C.; FAÇANHA, Marcello X.; SALES, T.O.; SANTOS, W.Q.; GOUVEIA-NETO, Artur S.; JACINTO, Carlos; SOMBRA, Antonio S.B. White light upconversion emission and color tunability in Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> tri-doped YNbO<sub>4</sub> phosphor. **Journal of Luminescence**, [S. l.], vol. 204, p. 676–684, Dec. 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.08.079. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.079>. Acesso em: 23 mar. 2019.

DONG, Xiangxiang; CHEN, Hongwei; WEI, Meng; WU, Kaituo; ZHANG, Jihua. Structure, dielectric and energy storage properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with YNbO<sub>4</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], vol. 744, p. 721–727, May 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.276. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.276>. Acesso em: 23 out. 2019.

DUBE, Denesh C.; ZURMUHLEN, Rudolf; BELL, Andrew; SETTER, Nava; WERSING, Wolfram. Dielectric Measurements on High-Q Ceramics in the Microwave Region. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], vol. 80, no. 5, p. 1095–1100, 21 Jan. 2005. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02951.x. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02951.x>. Acesso em: 23 jan. 2020.

DWIVEDI, Abhishek; MISHRA, Kavita; RAI, S. B. Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> activated ANbO<sub>4</sub> (A = Y, Gd, La) phosphors: a comparative study of optical properties (downshifting and upconversion emission) and laser induced heating effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S. l.], vol. 50, no. 4, p. 045602, 2 Feb. 2017. DOI: 10.1088/1361-6463/aa5065. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0022-3727/50/i=4/a=045602?key=crossref.7026a7914d2820e0b1fd00160116563c>. Acesso em: 23 jan. 2020.

DE MORAIS, J. E. V.; OLIVEIRA, R G M; BESSA, V L; FREITAS, D. B.; SALES, J. C.; DO CARMO, F. F.; GOUVEIA, D. X.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Effects of TiO<sub>2</sub> Addition on the Radio-Frequency Properties of the Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> Matrix. **Journal of Electronic Materials**, [S. l.], vol. 49, no. 3, p. 2211–2221, 3 Mar. 2020. DOI: 10.1007/s11664-019-07918-9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-019-07918-9>. Acesso em: 19 jan. 2020.

FECHINE, Pierre Basílio Almeida. Estudo estrutural e dielétrico. *In*: FECHINE, Pierre Basílio Almeida. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas GdIGXYIG1-X e suas aplicações em componentes de micro-ondas**. 2008. 135 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. P. 55 – 88. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/9605>. Acesso em: 30 maio. 2020.

GARG, Alka B.; ERRANDONEA, Daniel; POPESCU, Catalin; MARTINEZ-GARCÍA, Domingo; PELLICER-PORRES, Julio; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, Placida; MUÑOZ, Alfonso; BOTELLA, Pablo; CUENCA-GOTOR, Vanesa P.; SANS, Juan Angel. Pressure-Driven Isostructural Phase Transition in InNbO<sub>4</sub>: In Situ Experimental and Theoretical Investigations. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], vol. 56, no. 9, p. 5420–5430, 19 May 2017. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00437. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.7b00437>. Acesso em: 28 jun. 2019.

GAS, Piotr. Optimization of multi-slot coaxial antennas for microwave thermotherapy based on the S11-parameter analysis. **Biocybernetics and Biomedical Engineering**, [S. l.], vol. 37, no. 1, p. 78–93, 2017. DOI: 10.1016/j.bbe.2016.10.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbe.2016.10.001>. Acesso em: 30 maio. 2020.

GERHARDT, R. Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S. l.], vol. 55, no. 12, p. 1491–1506, Dec. 1994. DOI: 10.1016/0022-3697(94)90575-4.

Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022369794905754>. Acesso em: 21 dez. 2020.

GRACA, M P F. **Electrical Measurements: Introduction, Concepts and Applications.**

Ilustrada. Avero - Portugal: Nova Science Publishers, Incorporated, 2018 (Electrical engineering developments). Disponível em:

<https://books.google.com.br/books?id=vPFbswEACAAJ>. Acesso em: 24 dez. 2020.

HAKKI, B.W.; COLEMAN, P.D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, [S. l.], vol. 8, no. 4, p. 402–410, Jul. 1960. DOI: 10.1109/TMTT.1960.1124749. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1124749/>. Acesso em: 12 nov. 2019.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, [S. l.], vol. 8, no. C, p. 161–210, Jan. 1967. DOI: 10.1016/0032-3861(67)90021-3. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386167900213>. Acesso em: 10 out. 2019.

HOFFART, L.; HEIDER, U.; HUGGINS, R. A.; WITSCHERL, W.; JOOSS, R.; LENTZ, A. Crystal growth and conductivity investigations on BiVO<sub>4</sub> single crystals. **Ionics**, [S. l.], vol. 2, no. 1, p. 34–38, Jan. 1996. DOI: 10.1007/BF02375866. Disponível em:

<http://link.springer.com/10.1007/BF02375866>. Acesso em: 10 maio. 2019.

HUANG, Cheng-liang; SU, Chia-hui; CHANG, Chung-min. Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Y(Nb<sub>1-x</sub>Tax)O<sub>6</sub>. **Asia-Pacific Microwave Conference 2011**, [S. l.], vol. 6, no. 1, p. 1374–1377, 2011. Disponível em: Microstructure and microwave dielectric properties of Y(Nb<sub>1-x</sub>Tax)O<sub>6</sub> (x = 0.02–0.1) ceramics (infona.pl). Acesso em: 12 out. 2019.

JING, Xiping; GIBBONS, Carol; NICHOLAS, David; SILVER, Jack; VECHT, Aron; FRAMPTON, Christopher S. Blue luminescence in yttrium and gadolinium niobates caused by bismuth. The importance of non-bonding ns<sup>2</sup> valence orbital electrons. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], vol. 9, no. 11, p. 2913–2918, 1999. DOI: 10.1039/a905724b. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a905724b>. Acesso em: 18 out. 2019.

JONSCHER, Andrew K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S. l.], vol. 32, no. 14, p. R57–R70, 21 Jul. 1999. DOI: 10.1088/0022-3727/32/14/201. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/32/14/201>. Acesso em: 22 out. 2019.

KAO, Kwan Chi. **Dielectric Phenomena in Solids**. [S. l.]. Elsevier Science, 2004. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=53iDBqayjMYC>. Acesso em: 16 out. 2020.

KARSU, E.C.; POPOVICI, E.J.; EGE, A.; MORAR, M.; INDREA, E.; KARALI, T.; CAN, N. Luminescence study of some yttrium tantalate-based phosphors. **Journal of Luminescence**, [S. l.], vol. 131, no. 5, p. 1052–1057, May 2011. DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.01.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.01.021>. Acesso em: 19 set. 2020.

KIM, Dong-Wan; KWON, Do-Kyun; YOON, Sung Hun; HONG, Kug Sun. Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Ortho-Niobates with Ferroelasticity. **Journal of the**

**American Ceramic Society**, [S. l.], vol. 89, no. 12, p. 3861–3864, Dec. 2006. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01302.x. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2006.01302.x>. Acesso em: 22 set. 2020.

KOBAYASHI, Yoshio; TANAKA, Shuzo. Resonant Modes of a Dielectric Rod Resonator Short-Circuited at Both Ends by Parallel Conducting Plates. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, [S. l.], vol. 28, no. 10, p. 1077–1085, Oct. 1980. DOI: 10.1109/TMTT.1980.1130228. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1130228/>. Acesso em: 14 nov. 2020.

KUMAR, Ashok; SINGH, B.P.; CHOUDHARY, R.N.P.; THAKUR, Awalendra K. Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO<sub>3</sub> using impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], vol. 99, no. 1, p. 150–159, Sep. 2006. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.09.086. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058405007388>. Acesso em: 22 set. 2020.

LI, Cheng; PRAMANA, Stevin S.; SKINNER, Stephen J. Room temperature structure and transport properties of the incommensurate modulated LaNb<sub>0.88</sub>W<sub>0.12</sub>O<sub>4.06</sub>. **Dalton Transactions**, [S. l.], vol. 48, no. 5, p. 1633–1646, 2019. DOI: 10.1039/C8DT03958E. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8DT03958E>. Acesso em: 22 jan. 2020.

LIFSHIN, Eric. **X-ray Characterization of Materials WILEYVCH**. 1. ed. New York: [S. n.], 1999. Acesso em: 22 set. 2020.

LOPES, Flávia Cavalcante S.M.R.; DA ROCHA, Maria da Graça C.; BARGIELA, Pascal; SOUSA FERREIRA, Hadma; PIRES, Carlos Augusto De M. Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst immobilized onto modified natural fibers for photodegradation of anthracene. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], vol. 16, p. 115939, Jul. 2020. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115939. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115939>. Acesso em: 13 set. 2020.

LUK, K M; LEUNG, K W. **Dielectric Resonator Antennas**. [S. l.], Research Studies Press, 2003 (Antennas S). Disponível em: [https://books.google.com.br/books?id=\\_nhbkgeACAAJ](https://books.google.com.br/books?id=_nhbkgeACAAJ). Acesso em: 22 ago. 2020.

LVOVICH, Vadim F. **Impedance Spectroscopy**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. pdf. DOI: 10.1002/9781118164075. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118164075>.

MACHIDA, Masato; MURAKAMI, Shunsuke; KIJIMA, Tsuyoshi; MATSUSHIMA, Shigenori; ARAI, Masao. Photocatalytic Property and Electronic Structure of Lanthanide Tantalates, LnTaO<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd, and Sm). **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], vol. 105, no. 16, p. 3289–3294, 1 Apr. 2001. DOI: 10.1021/jp004297z. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp004297z>. Acesso em: 19 ago. 2020.

MARTINS, Vitor Carvalho. Estudo das propriedades dielétricas. *In*: MARTINS, Vitor Carvalho. **Alta estabilidade térmica da matriz Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> com adições de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas regiões de radiofrequência e micro-ondas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018. p. 31-69. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/34887>. Acesso em: 30 abr. 2019.

MIRUSZEWSKI, T.; WINIARZ, P.; DZIERZGOWSKI, K.; WICIAK, K.; ZAGÓRSKI, K.; MORAWSKI, A.; MIELEWCZYK-GRYŃ, A.; WACHOWSKI, S.; STRYCHALSKA-NOWAK, J.; SAWCZAK, M.; GAZDA, M. Synthesis, microstructure and electrical properties of nanocrystalline calcium doped lanthanum orthoniobate. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], vol. 270, no. November 2018, p. 601–607, Feb. 2019. DOI:

10.1016/j.jssc.2018.12.034. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459618305759>. Acesso em: 11 abr. 2019.

MORAIS, José Eduardo Vasconcelos de. Estudo das propriedades dielétricas. *In*: MORAIS, José Eduardo Vasconcelos de. **Estudo experimental e numérico de antena ressoadora dielétrica (DRA) baseada em Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub>**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. p. 32-54. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10843>. Acesso em: 02 mai. 2019.

MOULSON, A J; HERBERT, J M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. 2. ed. [S. l.]: Wiley, 2003. pdf. Disponível em:

<https://books.google.com.br/books?id=FbMfaqSgOxsC>. Acesso em: 02 mai. 2019.

NASCIMENTO, João Paulo Costa do. Estudo elétrico e óptico. *In*: NASCIMENTO, João Paulo Costa do. **Análise das características elétricas e fluorescentes da matriz cerâmica ortoniobato de lantânio (LaNbO<sub>4</sub>) co-dopada com íons terras raras praseodímio e itérbio**. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019. p. 24-41. Disponível em:

<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/43373>. Acesso em: 30 abr. 2019.

OKAWA, Takashi; IMAEDA, Masaki; OHSATO, Hitoshi. Site occupancy of Bi ions and microwave dielectric properties in Ba<sub>6-3x</sub>Nd<sub>8+2x</sub>Ti<sub>18</sub>O<sub>54</sub> solid solutions. **Materials Science and Engineering: B**, [S. l.], vol. 88, no. 1, p. 58–61, Jan. 2002. DOI: 10.1016/S0921-5107(01)00748-6. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510701007486>. Acesso em: 28 abr. 2019.

OLIVEIRA, Paulo Willyam Simão de. Estudo das propriedades dielétricas. *In*: OLIVEIRA, Paulo Willyam Simão de. **Estudo das propriedades dielétricas em micro-ondas das matrizes MgTiO<sub>3</sub> (MTO) - CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) e BiNbO<sub>4</sub> - CuO<sub>4</sub> e sua estabilidade térmica para o uso em sistemas de comunicação**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015. p. 12-54. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/14729>. Acesso em: 24 abr. 2019.

OLIVEIRA, Ronaldo Glauber Maia de. Estudo das propriedades dielétricas. *In*: OLIVEIRA, Ronaldo Glauber Maia de. **Estudo das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica BiVO<sub>4</sub> e os efeitos da adição de TiO<sub>2</sub> e CaTiO<sub>3</sub> para aplicações em engenharia de micro-ondas**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019. p. 35-74. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/40034>. Acesso em: 30 abr. 2019.

OLIVEIRA, R.G.M.; DE MORAIS, J.E.V.; BATISTA, G.S.; SILVA, M.A.S.; GOES, J.C.; SOMBRA, A.S.B. Dielectric characterization of BiVO<sub>4</sub> -TiO<sub>2</sub> composites and applications in microwave range. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], vol. 775, p. 889–895, Feb.

2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.018. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838818336843>. Acesso em: 10 fev. 2020.

PADMASREE, K; KANCHAN, D; KULKARNI, A. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system  $20\text{CdI}_2-80[x\text{Ag}_2\text{O}-y(0.7\text{V}_2\text{O}_5-0.3\text{B}_2\text{O}_3)]$ , where  $1 \leq x/y \leq 3$ . **Solid State Ionics**, [S. l.], vol. 177, no. 5–6, p. 475–482, Feb. 2006. DOI:

10.1016/j.ssi.2005.12.019. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273805006272>. Acesso em: 09 mar. 2020.

PAJKOSSY, Tamás; JURCZAKOWSKI, Rafal. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. **Current Opinion in Electrochemistry**, [S. l.], vol. 1, no. 1, p. 53–58, Feb. 2017. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.01.006. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S245191031630031X>. Acesso em: 09 mar. 2020.

PEI, H.; SU, L. M.; CAI, G. M.; JIN, Z. P. Modification of  $\text{YNbO}_4$  and  $\text{YNbTiO}_6$  photoluminescence by nitrogen doping. **AIP Advances**, [S. l.], vol. 8, no. 4, p. 045107, Apr. 2018. DOI: 10.1063/1.5012071. Disponível em:

<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5012071>. Acesso em: 19 out. 2020.

PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Universidade de Michigan: Artech House, 2007 (Artech House antennas and propagation library).pdf. Disponível em:

<https://books.google.com.br/books?id=mQ9TAAAAMAAJ>. Acesso em: 15 fev. 2021.

POZAR, D M. **Microwave Engineering**. India: Wiley India, 2012. pdf. Disponível em:

Microwave\_Engineering\_David\_M\_Pozar\_4ed\_Wiley\_2012- By EasyEngineering.net.pdf - Google Drive. Acesso em: 15 fev. 2021.

Prytz, Øystein. Formação da fase  $\text{LaNbO}_4$ . In: Prytz, Øystein. **Phase separation, transformation and domain formation in  $\text{LaNbO}_4$  supersaturated with Sr A TEM study**. 2003. 67 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, University of Oslo, 2003. p. 45 – 63. Disponível em: Phase separation, transformation and domain formation in  $\text{LaNbO}_4$  supersaturated with Sr (core.ac.uk). Acesso em: 22 jan. 2020.

QUAN, Bin; LIANG, Xiaohui; JI, Guangbin; CHENG, Yan; LIU, Wei; MA, Jianna; ZHANG, Yanan; LI, Daoran; XU, Guoyue. Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], vol. 728, p. 1065–1075, Dec. 2017. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.09.082. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.082>. Acesso em: 12 ago. 2019.

RANGEL, Elizete Gonçalves Lopes. Estudo das Propriedades Dielétricas em Micro-Ondas.

In: Rangel, Elizete Gonçalves Lopes. **Estudo das Propriedades Dielétricas em Micro-Ondas de Cerâmicas do Sistema  $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  para Aplicações em Comunicações Espaciais**. 2011. 209 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais /Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. 54 – 126. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3AFKJGB>. Acesso em: 18 jan. 2020.

REZAEI, Abbas; YAHYA, Salah I.; JAMALUDDIN, Mohd H. A novel microstrip diplexer with compact size and high isolation for GSM applications. **AEU - International Journal of Electronics and Communications**, [S. l.], vol. 114, p. 153018, 2020. DOI:

10.1016/j.aeue.2019.153018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2019.153018>.

Acesso em: 25 ago. 2019.

RIEDEL, R; CHEN, I W. **Ceramics Science and Technology, Volume 1: Structures**. [S. l.]: Wiley, 2011a (Ceramics Science and Technology (VCH)). pdf. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=HvVD9pk-b2oC>. Acesso em: 12 ago. 2019.

RIEDEL, R; CHEN, I W. **Ceramics Science and Technology, Volume 2: Materials and Properties**, [S. l.], Wiley, 2011b (Ceramics Science and Technology (VCH)). pdf. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=hOJtv7CKWUIC>. Acesso em: 12 ago. 2019.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, [S. l.], vol. 22, no. 1, p. 151–152, 1 Jan. 1967. DOI: 10.1107/S0365110X67000234. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X67000234>. Acesso em: 30 ago. 2019.

SALES, Antonio Jefferson Manguiera. Estudo das propriedades dielétricas. *In*: SALES, Antonio Jefferson Manguiera. **Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do composto  $(\text{BiNbO}_4)_x - (\text{CaTiO}_3)_{1-x}$  para aplicações em comunicações**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. p. 35-74. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/18953>. Acesso em: 30 abr. 2019.

SARIN, Pankaj; HUGHES, Robert W.; LOWRY, Daniel R.; APOSTOLOV, Zlatomir D.; KRIVEN, Waltraud M. High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates ( $\text{LnNbO}_4$ ). **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], vol. 97, no. 10, p. 3307–3319, Oct. 2014. DOI: 10.1111/jace.13095. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.13095>. Acesso em: 02 set. 2019.

SASAKI, JOSÉ MARCOS; BLEICHER, Lucas. **Introdução à Difração de Raios - X em Cristais**. 2. ed. Fortaleza: [S. n.], 2000.pdf. Acesso em: 11 set. 2019.

SCHEIBE, G. Polar Molecules by P. Debye, Ph. D., Professor of Physics and Direktor of the Physical Institute in the University of Leipzig, Germany. – Book Department. The Chemical Catalog Company Inc. 419 Fourth Avenue at 29th Street, New York (U.S.A.) 1929. 172 Seit. **Zeitschrift für Angewandte Chemie**, [S. l.], vol. 42, no. 41, p. 995–995, 12 Oct. 1929. DOI: 10.1002/ange.19290424112. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.19290424112>. Acesso em: 22 ago. 2020.

SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. **Microwave Materials and Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2017 (Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications). Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=rthCDgAAQBAJ>. Acesso em: 11 dez. 2020.

SEBASTIAN, Mailadil T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. San Diego - USA: Elsevier Science, 2010 (Dielectric Materials for Wireless Communication).pdf. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?id=eShDR4\\_YyM8C](https://books.google.com.br/books?id=eShDR4_YyM8C). Acesso em: 11 out. 2020.

SEBASTIAN, Mailadil T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. San Diego - USA, 2008. pdf. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045330-9.X0001-5>. Acesso em: 11 out. 2020.

SEBASTIAN, Mailadil T.; SOLOMON, Sam; RATHEESH, Ravindran; GEORGE, Jacob; MOHANAN, Pezholil. Preparation, Characterization, and Microwave Properties of  $\text{RETiNbO}_6$  (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, and Yb) Dielectric Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], vol. 84, no. 7, p. 1487–1489, 20 Dec. 2004. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00865.x. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00865.x>. Acesso em: 22 jun. 2020.

SEKIYA, N. Design of high-order HTS dual-band bandpass filters with receiver subsystem for future mobile communication systems. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, [S. l.], vol. 527, p. 91–97, Aug. 2016. DOI: 10.1016/j.physc.2016.06.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2016.06.008>. Acesso em: 22 jun. 2020.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). **Journal of Applied Physics**, [S. l.], vol. 112, no. 7, p. 074106, Oct. 2012. DOI: 10.1063/1.4755799. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4755799>. Acesso em: 23 jun. 2020.

SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting  $\text{BaTiO}_3$  showing positive temperature coefficient of resistance. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], vol. 66, no. 8, p. 3850–3856, 15 Oct. 1989. DOI: 10.1063/1.344049. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.344049>. Acesso em: 14 jun. 2020.

SIQUEIRA, Kisla Prislén Félix. Estudo elétrico e óptico. *In*: SIQUEIRA, Kisla Prislén Félix. **Processamento e estudo de ortoniobatos de terras raras e ortotungstos de metais alcalinos terrosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010. p. 31-69. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2772>. Acesso em: 30 jan. 2020.

SNITZER, E. Cylindrical Dielectric Waveguide Modes. **Journal of the Optical Society of America**, [S. l.], vol. 51, no. 5, p. 491, 1 May 1961. DOI: 10.1364/JOSA.51.000491. Disponível em: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-51-5-491>. Acesso em: 13 mar. 2019.

TAN, Zhenyu; LIN, Huixing; SONG, Kaixin; DANG, Mingzhao; YAO, Xiaogang; REN, Haishen; XIE, Tianyi; PENG, Haiyi. Effects of  $\text{TiO}_2$  additive on ultra-low-loss  $\text{MgO-LiF}$  microwave dielectric ceramics. **Ceramics International**, [S. l.], vol. 46, no. 5, p. 5753–5756, Apr. 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027288421933202X>. Acesso em: 28 fev. 2020.

TELLER, Raymond G. Modern powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], vol. 86, no. 2, p. 340, Jun. 1990. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90153-O. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002245969090153O>. Acesso em: 28 fev. 2020.

TERUYA, Márcia. Estudo de espectroscopia de Impedância em soluções. *In*: TERUYA, Márcia. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água**. 2008. 83 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Presidente Prudente 2008. p. 26 – 47. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/100907>. Acesso em: 18 jan. 2020.

TILLEY, Richard J. D. **Crystals and Crystals Structures**. England: Wiley Editorial, 2006.

pdf. Disponível em: Crystals and Crystal Structures Richard J. D. Tilley | download (br1lib.org).

TOBY, Brian H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, [S. l.], vol. 21, no. 1, p. 67–70, 1 Mar. 2006. DOI: 10.1154/1.2179804. Disponível em: [https://www.cambridge.org/core/product/identifiier/S0885715600003250/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifiier/S0885715600003250/type/journal_article). Acesso em: 26 mar. 2020.

USHAKOV, S V; HELEAN, K B; NAVROTSKY, A; BOATNER, L. A. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. **Journal of Materials Research**, [S. l.], vol. 16, no. 9, p. 2623–2633, Sep. 2001. DOI: 10.1557/JMR.2001.0361. Disponível em: [https://www.cambridge.org/core/product/identifiier/S0884291400059586/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifiier/S0884291400059586/type/journal_article). Acesso em: 15 mar. 2020.

VLADIKOVA, Daria; STOYNOV, Zdravko; Differential Impedance Analysis. Sofia, Bulgaria: **Academician Evgeni Budevski Institute of Electrochemistry and Energy Systems Bulgarian Academy of Sciences**, 2015. pdf. Disponível em: (PDF) The technique of the differential impedance analysis Part I: Basics of the impedance spectroscopy (researchgate.net). Acesso em: 15 abr. 2020.

WANG, Xianwei; ZHANG, Bihui; XU, Linhai; WANG, Xiaoer; HU, Yanchun; SHEN, Gaochang; SUN, Lingyun. Dielectric properties of Y and Nb co-doped TiO<sub>2</sub> ceramics. **Scientific Reports**, [S. l.], vol. 7, no. 1, p. 8517, 17 Dec. 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-09141-0. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-09141-0>. Acesso em: 12 fev. 2020.

WASEDA, Yoshio; MATSUBARA, Eiichiro; SHINODA, Kozo. **X-Ray Diffraction Crystallography**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. pdf. DOI: 10.1007/978-3-642-16635-8. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-16635-8>. Acesso em: 12 fev. 2020.

YAHYA, Salah I.; REZAEI, Abbas; NOURI, Leila. Design and fabrication of a high-performance microstrip multiplexer using computational intelligence for multi-band RF wireless communications systems. **AEU - International Journal of Electronics and Communications**, [S. l.], vol. 120, p. 153190, Jun. 2020. DOI: 10.1016/j.aeue.2020.153190. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2020.153190>. Acesso em: 12 fev. 2020.

YANG, Yan; LI, Jie; ZHANG, Huaiwu; WANG, Gang; RAO, Yiheng; GAN, Gongwen. Journal of Magnetism and Magnetic Materials TiO<sub>2</sub> tailored low loss NiCuZn ferrite ceramics having equivalent permeability and permittivity for miniaturized antenna. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S. l.], vol. 487, no. May, p. 165318, 2019. DOI:10.1016/j.jmmm.2019.165318. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165318>. Acesso em: 12 fev. 2020.

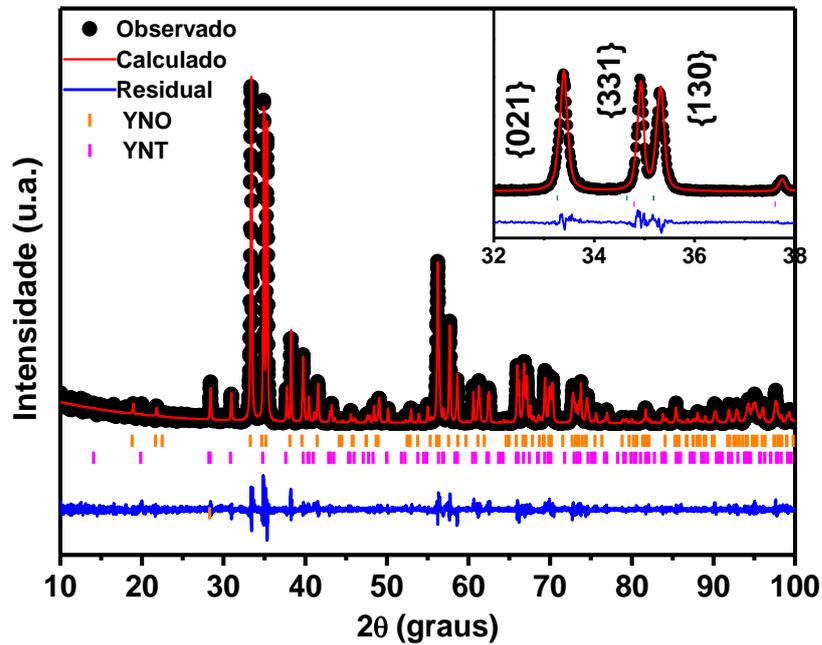
ZHANG, Zhi Li; XU, Chun; LIU, Qiu Ping. Microwave Dielectric Properties of RENbO<sub>4</sub> (RE=Y, Yb,Ce) Ceramics. **Key Engineering Materials**, [S. l.], vol. 434–435, p. 217–220, Mar. 2010. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.217. Disponível em: <https://www.scientific.net/KEM.434-435.217>. Acesso em: 12 fev. 2020.

ZHENG, Mupeng; HOU, Yudong; FU, Jing; FAN, Xinwei; ZHU, Mankang; YAN, Hui.

Effects of cobalt doping on the microstructure, complex impedance and activation energy in 0.2PZN–0.8PZT ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], vol. 138, no. 1, p. 358–365, Feb. 2013. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.068. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.068>. Acesso em: 12 fev. 2020.

## APÊNDICE A – DIFRATOGRAMAS PARA OS COMPÓSITOS $\text{YNO}_{(1-x)} - \text{TiO}_2(x)$

**Figura A1** – Refinamento de Rietveld para o composto  $\text{YNO}_{80}$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ , onde as reflexões de Bragg são: (■)  $\text{YNO}$  e (■)  $\text{YNT}$ .



**Figura A2** – Refinamento de Rietveld para o composto  $\text{YNO}_{63}$  sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ , onde as reflexões de Bragg são: (■)  $\text{YNO}$ , (■)  $\text{TiO}_2$  e (■)  $\text{YNT}$ .

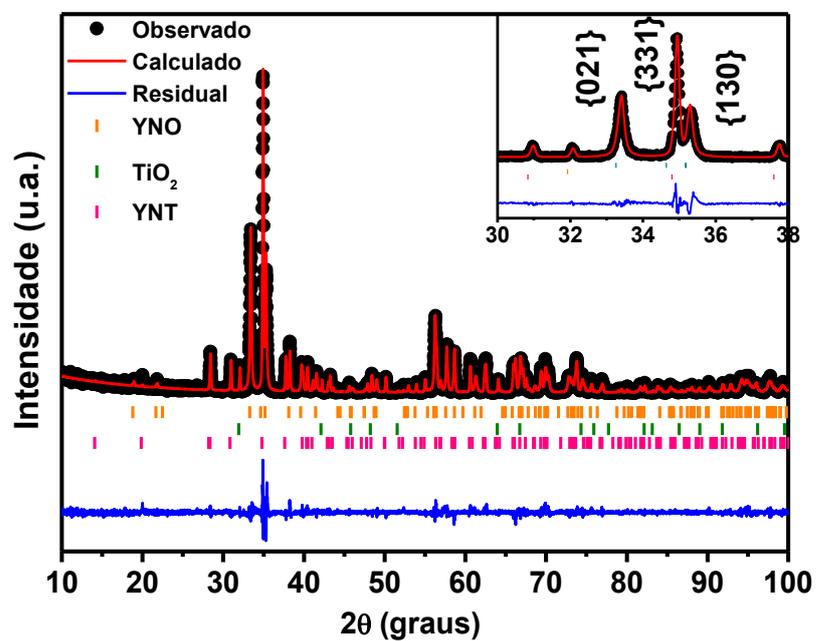


Figura A3 – Refinamento de Rietveld para o composto YNO60 sinterizado a 1200°C, onde as reflexões de Bragg são: (■) YNO, (■) TiO<sub>2</sub> e (■) YNT.

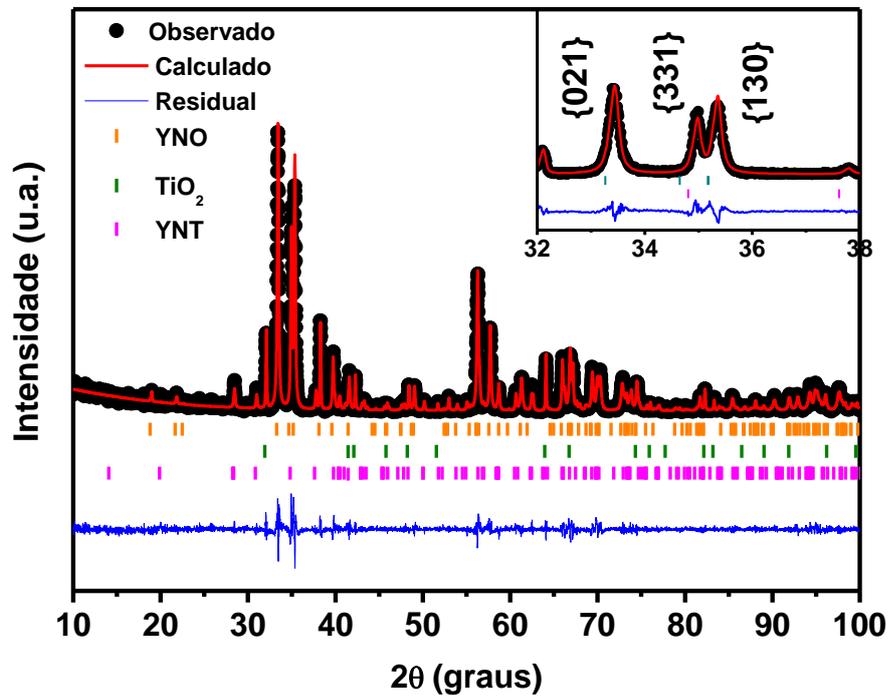


Figura A4 – Refinamento de Rietveld para o composto YNO40 sinterizado a 1200°C, onde as reflexões de Bragg são: (■) YNO, (■) TiO<sub>2</sub> e (■) YNT.

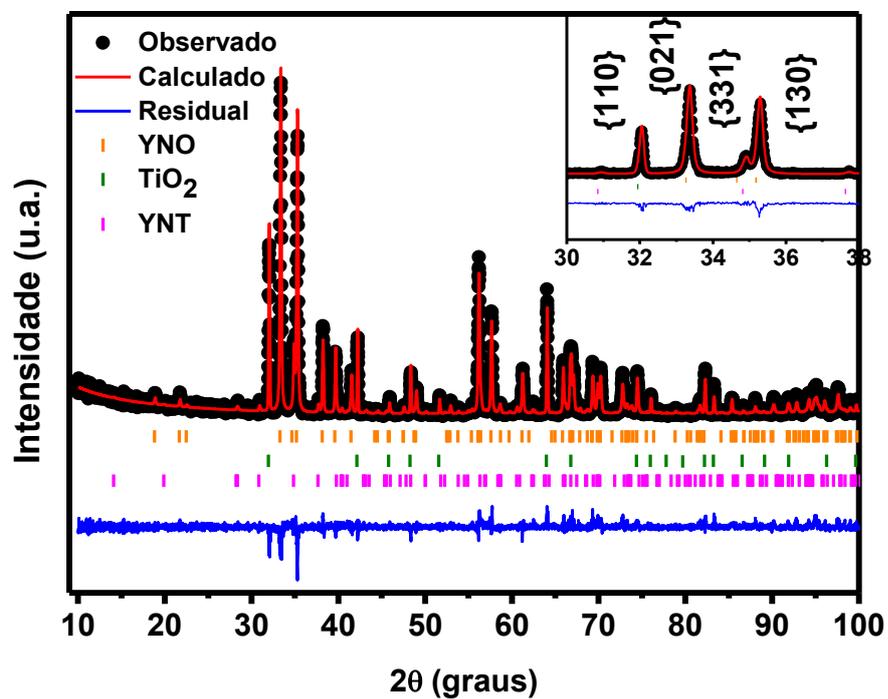
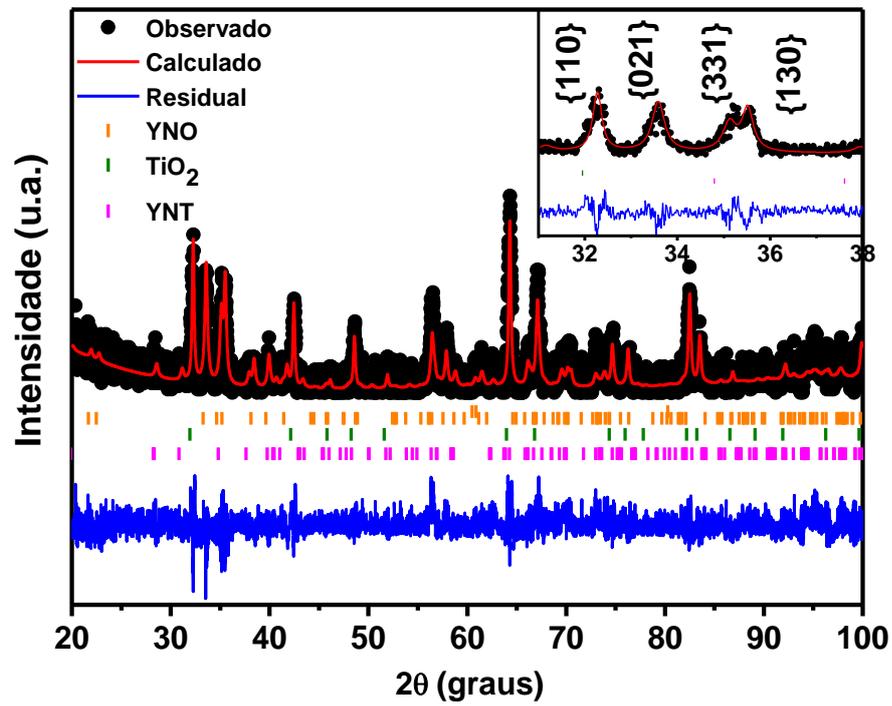


Figura A5 – Refinamento de Rietveld para o composto YNO20 sinterizado a 1200°C, onde as reflexões de Bragg são: (■) YNO, (■) TiO<sub>2</sub> e (■) YNT.



APÊNDICE B – IMPEDÂNCIA IMAGINÁRIA PARA AS FASES YNO E YNT E OS  
COMPÓSITOS  $\text{YNO}_{(1-x)} - \text{TiO}_{2(x)}$

Figura B1 –  $Z''$  para a matriz YNO.

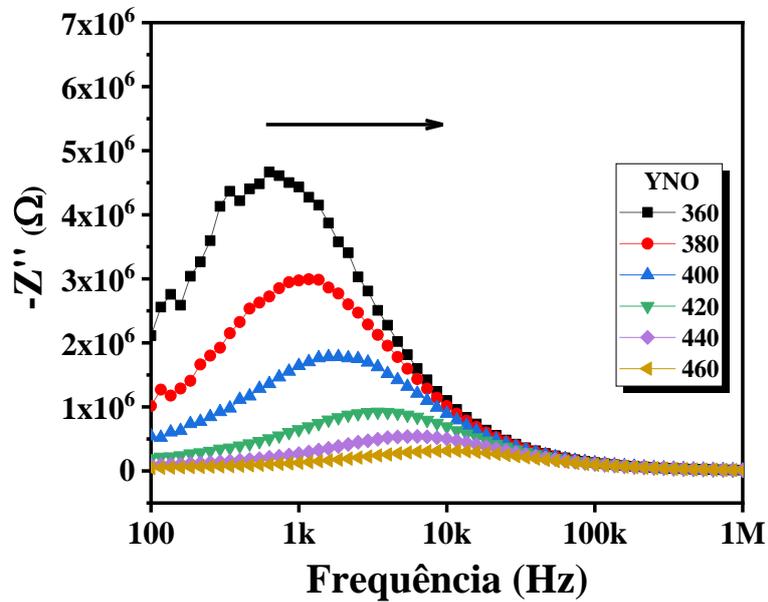


Figura B2 –  $Z''$  para a matriz YNT.

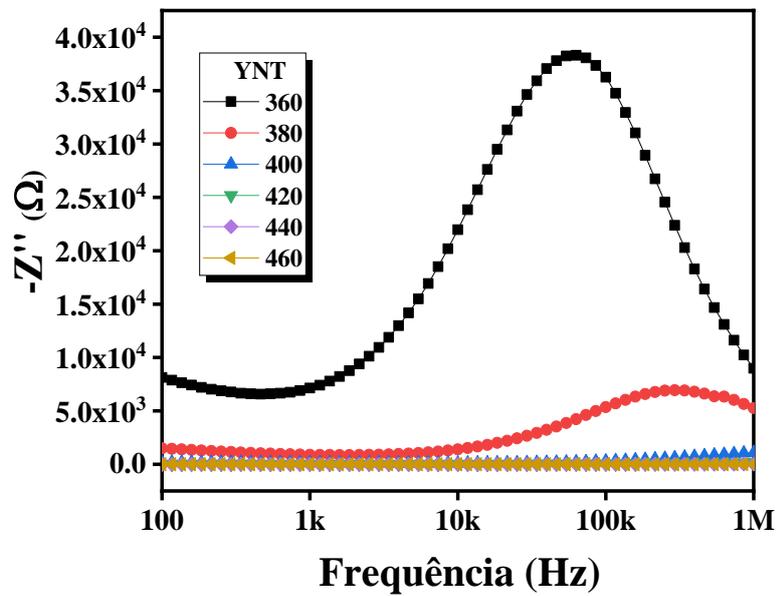


Figura B3 –  $Z''$  para o compósito YNO80.

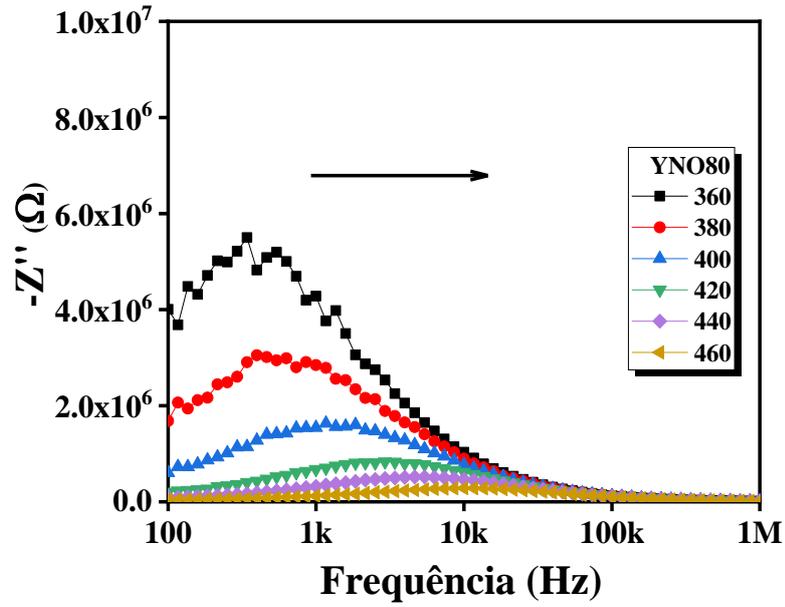


Figura B4  $Z''$  para o compósito YNO63.

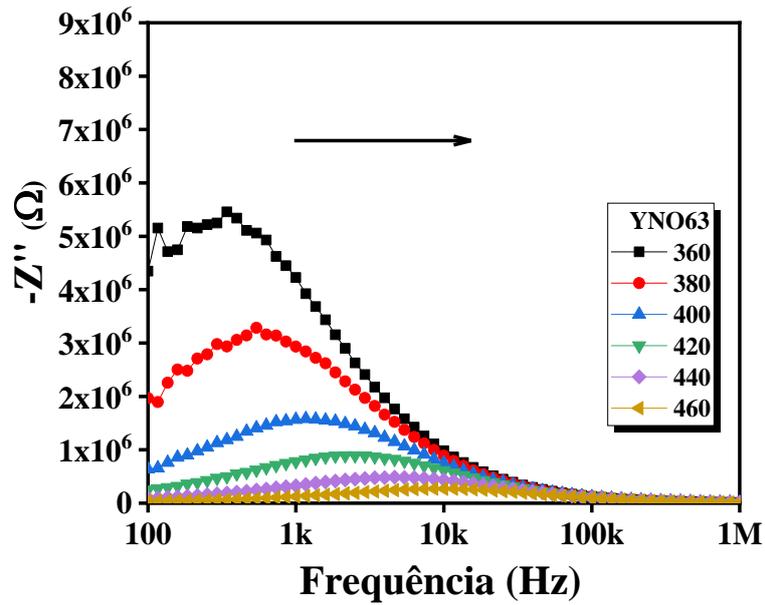


Figura B5 –  $Z''$  para o compósito YNO60.

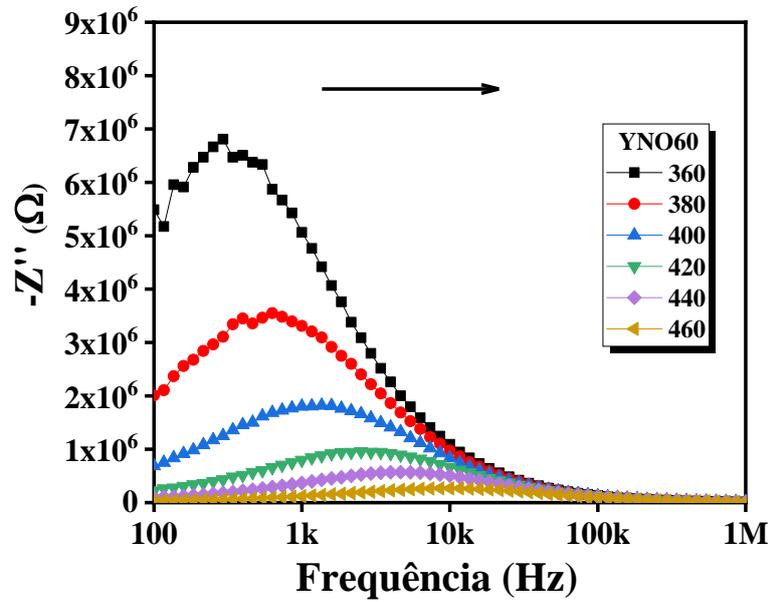


Figura B6 –  $Z''$  para o compósito YNO40.

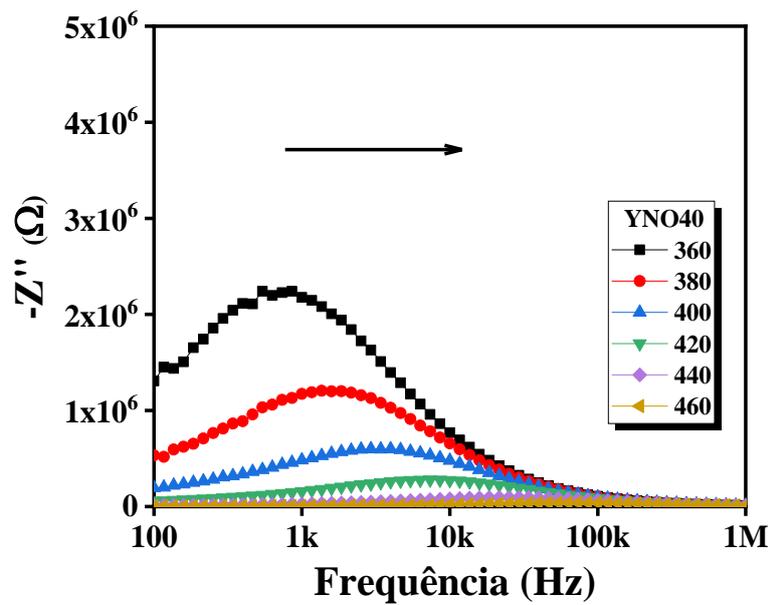
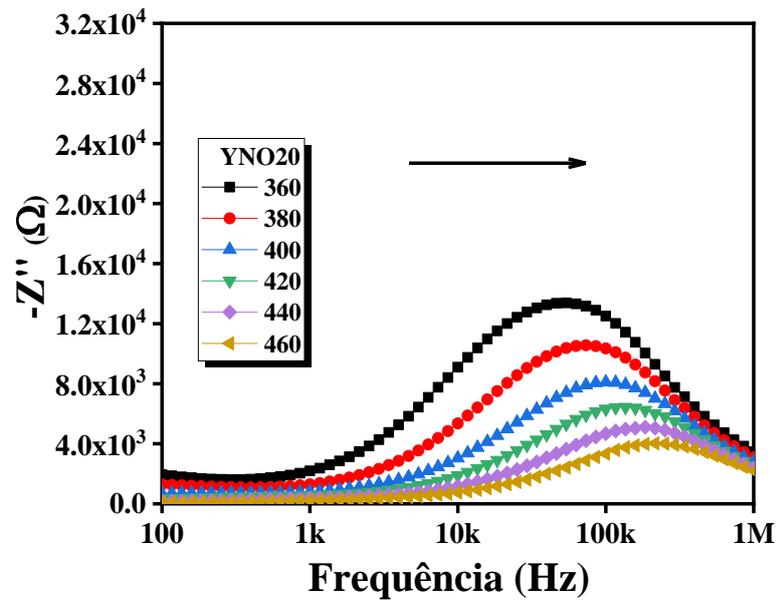


Figura B7 –  $Z''$  para o compósito YNO20.

APÊNDICE C – MÓDULO IMAGINÁRIA PARA AS FASES YNO E YNT E OS  
COMPÓSITOS  $\text{YNO}_{(1-x)} - \text{TiO}_{2(x)}$

Figura C1 –  $M''$  para a matriz YNO.

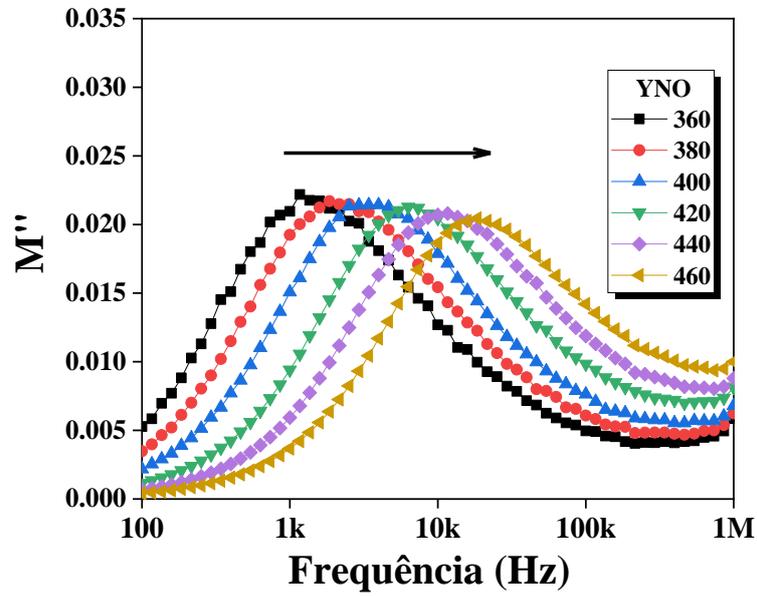


Figura C2 –  $M''$  para a matriz YNT.

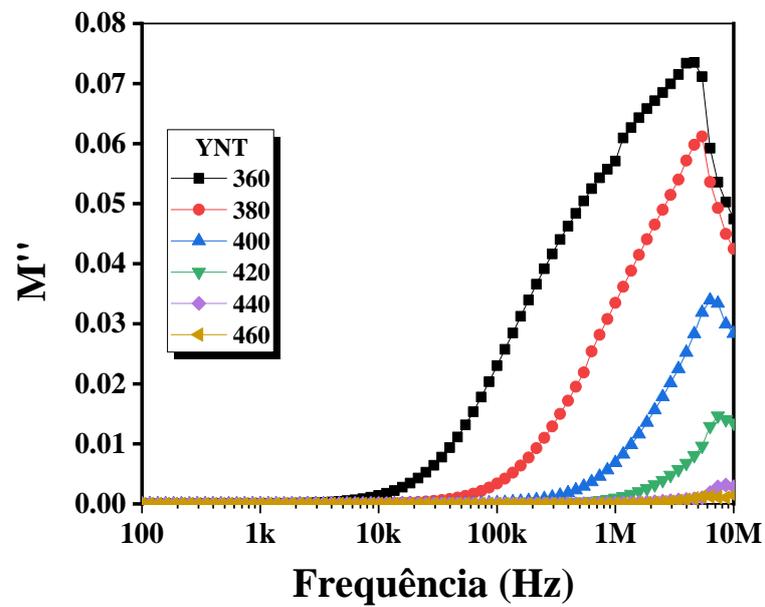


Figura C3 –  $M''$  para o compósito YNO80.

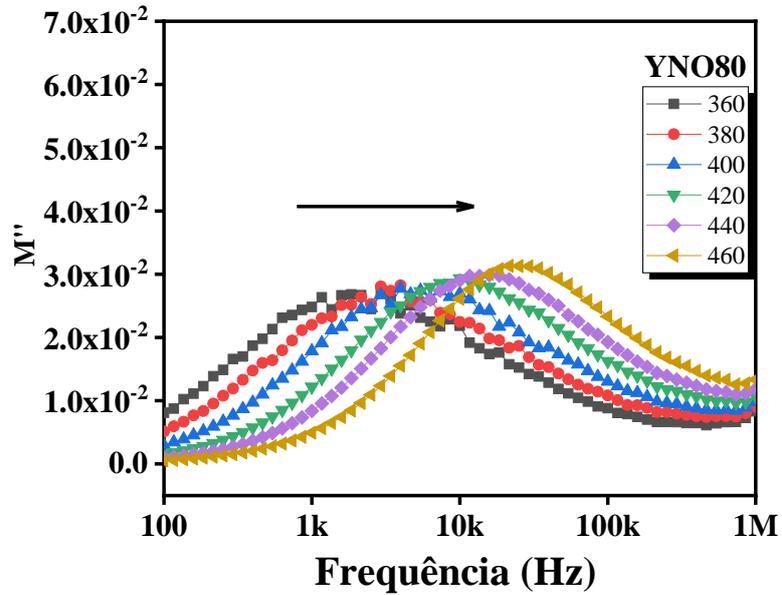


Figura C4 –  $M''$  para o compósito YNO63.

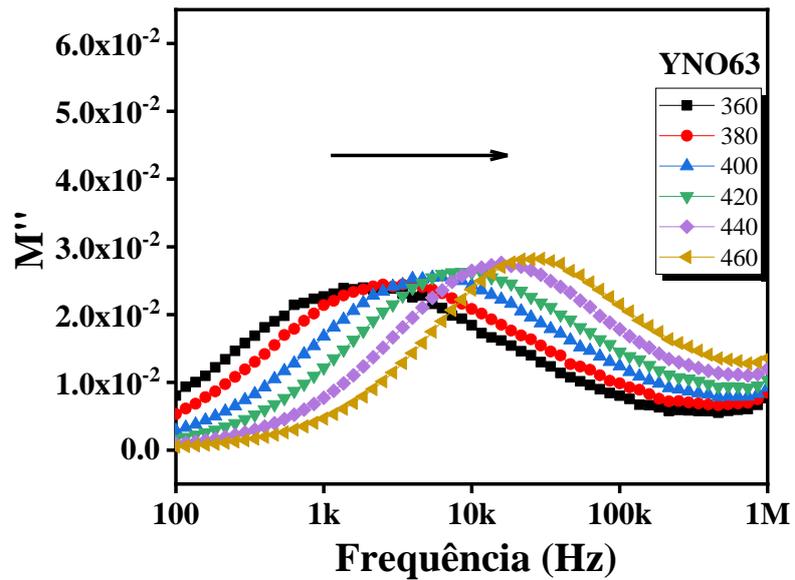


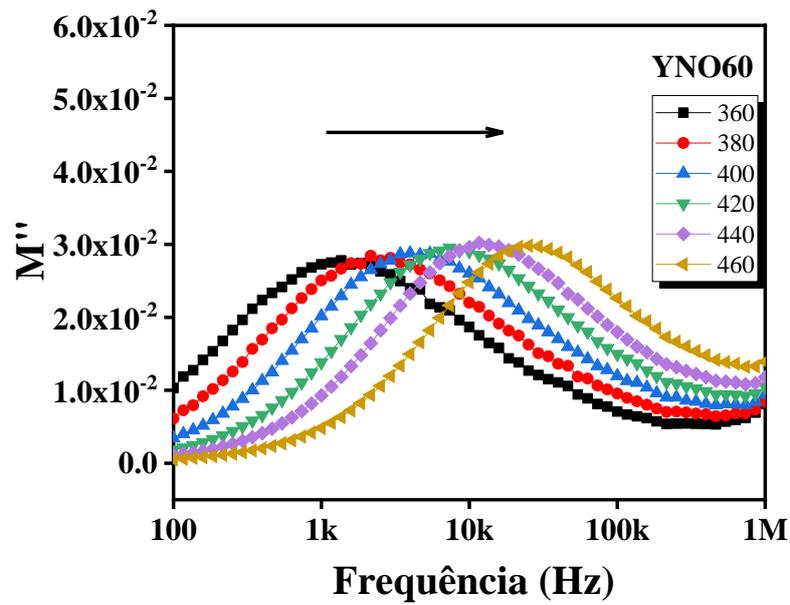
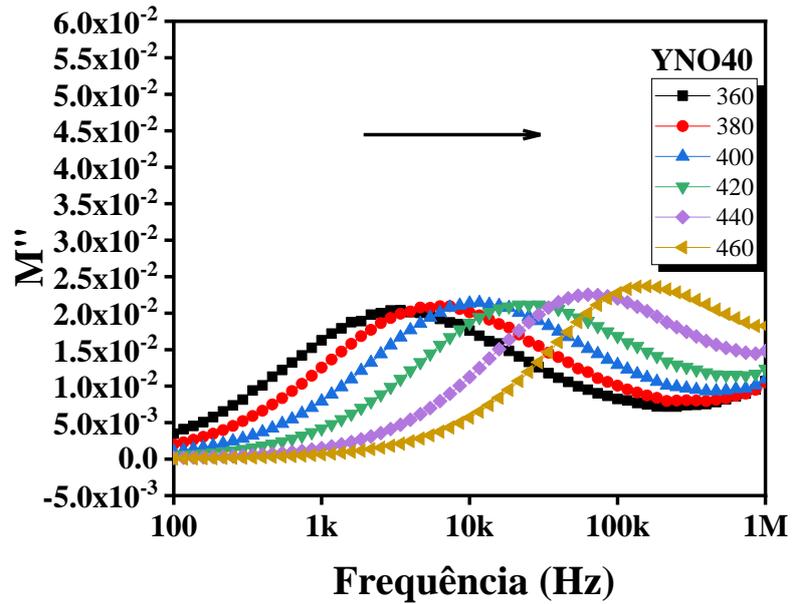
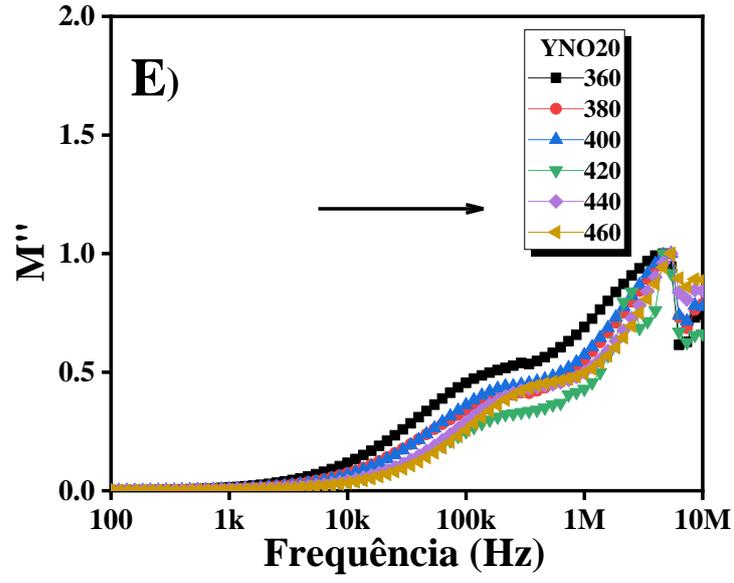
Figura C5 –  $M''$  para o compósito YNO60.Figura C6 –  $M''$  para o compósito YNO40.

Figura C7 –  $M''$  para o compósito YNO20.



**APÊNDICE D – TABELAS COM AJUSTES PARA OS CIRCUITOS EQUIVALENTES RELACIONADOS AOS DIAGRAMAS DE NYQUIST PARA OS COMPÓSITOS YNO<sub>(1-x)</sub> – TiO<sub>2(x)</sub>**

**Tabela D1-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para à matriz YNO à 420°C.

YNO	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	N	Erro(%)	τ (s)
R1	605	2,69	3,74x10 <sup>-8</sup>	5,05	0,53	1,21	0,22
R2	1000	0,76	3,57x10 <sup>-11</sup>	2,71	1	0,26	3,57x10 <sup>-5</sup>
R3	1000	0,83	8,25x <sup>-11</sup>	2,74	0,92	0,27	8,25x10 <sup>-5</sup>
r <sup>2</sup>	0,33						

**Tabela D2-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para à matriz YNO à 440°C.

YNO	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	N	Erro(%)	τ (s)
R1	979	0,52	2,47x10 <sup>-10</sup>	1,37	0,81	0,16	2,42x10 <sup>-4</sup>
R2	724	1,09	4,65x10 <sup>-11</sup>	3,21	0,96	0,28	3,37x10 <sup>-5</sup>
R3	659	1,31	2,11x10 <sup>-7</sup>	13,62	0,65	2,39	0,139
r <sup>2</sup>	0,14						

**Tabela D3-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para à matriz YNO à 460°C.

YNO	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P (F)	Erro(%)	N	Erro(%)	τ (s)
R1	749	0,52	9,06x10 <sup>-11</sup>	1,92	0,87	0,19	6,78x10 <sup>-5</sup>
R2	384	3,94	9,14x10 <sup>-11</sup>	1,55	0,85	0,16	3,51x10 <sup>-5</sup>
R3	150	6,88	1,54x10 <sup>-7</sup>	10,65	0,53	2,43	0,023
r <sup>2</sup>	0,13						

**Tabela D4-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o composto YNO80 à 420°C.

YNO80	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	1000	0,97	4,01x10 <sup>-11</sup>	3,44	0,95	0,33	4,01x10 <sup>-5</sup>
R2	733	2,54	8,27x10 <sup>-8</sup>	5,62	0,43	1,54	0,061
R3	935	1,16	1,13x10 <sup>-10</sup>	3,58	1	0,37	1,06x10 <sup>-4</sup>
r <sup>2</sup>	0,17						

Tabela D5- Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO80 à 440°C.

YNO80	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	1000	0,42	$9,39 \times 10^{-11}$	1,29	0,86	0,14	$9,39 \times 10^{-5}$
R2	409	3,54	$5,84 \times 10^{-7}$	14,97	0,55	3,63	0,276
R3	472	1,27	$6,65 \times 10^{-10}$	3,16	0,88	0,37	$2,72 \times 10^{-4}$
r <sup>2</sup>	0,14						

Tabela D6- Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO80 à 460°C.

YNO80	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	272	0,77	$1,05 \times 10^{-9}$	1,96	0,82	0,23	$2,86 \times 10^{-4}$
R2	508	0,32	$7,29 \times 10^{-11}$	1,01	0,89	0,09	$3,70 \times 10^{-5}$
R3	184	7,08	$4,99 \times 10^{-7}$	11,28	0,63	2,24	0,092
r <sup>2</sup>	0,09						

Tabela D7- Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO63 à 420°C.

YNO63	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	999	1,34	$6,83 \times 10^{-10}$	3,67	0,78	0,49	$6,82 \times 10^{-4}$
R2	668	1,62	$7,54 \times 10^{-11}$	5,27	0,95	0,51	$5,04 \times 10^{-5}$
R3	999	1,53	$1,59 \times 10^{-9}$	3,91	0,73	0,56	$1,59 \times 10^{-3}$
r <sup>2</sup>	0,32						

Tabela D8- Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO63 à 440°C.

YNO63	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	321,71	1,11	$4,53 \times 10^{-11}$	3,76	0,98	0,32	$1,45 \times 10^{-5}$
R2	245,8	1,63	$1,4 \times 10^{-10}$	4,57	1,00	0,45	$3,45 \times 10^{-5}$
R3	886,26	0,59	$1,07 \times 10^{-9}$	1,52	0,73	0,20	$9,47 \times 10^{-4}$
r <sup>2</sup>	0,21						

Tabela D9- Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO63 à 460°C.

YNO63	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	51,19	6,43	$8,51 \times 10^{-7}$	1,23	0,68	2,54	0,044
R2	259,53	0,24	$9,34 \times 10^{-11}$	1,04	0,88	0,10	$4,78 \times 10^{-5}$
R3	512,30	0,54	$1,61 \times 10^{-9}$	2,13	0,79	0,27	$4,18 \times 10^{-4}$
r <sup>2</sup>	0,07						

**Tabela D10-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO60 à 420°C.

YNO60	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	740,52	5,41	$6,25 \times 10^{-10}$	1,46	0,82	1,77	$4,63 \times 10^{-4}$
R2	1000	4,76	$1,61 \times 10^{-9}$	1,13	0,72	1,59	$1,61 \times 10^{-3}$
R3	999,82	3,32	$7,69 \times 10^{-11}$	1,03	0,92	1,02	$7,69 \times 10^{-5}$
r <sup>2</sup>	0,37						

**Tabela D11-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO60 à 440°C.

YNO60	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	844,35	0,46	$3,73 \times 10^{-10}$	1,06	0,84	0,13	$3,15 \times 10^{-4}$
R2	244,09	4,18	$7,44 \times 10^{-8}$	3,59	0,44	2,98	0,02
R3	689,55	0,44	$6,86 \times 10^{-9}$	1,26	0,91	0,12	$4,73 \times 10^{-3}$
r <sup>2</sup>	0,19						

**Tabela D12-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO60 à 460°C.

YNO60	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	301,63	1,02	$2,11 \times 10^{-9}$	2,37	0,74	0,31	$6,38 \times 10^{-4}$
R2	408,57	5,24	$1,93 \times 10^{-5}$	4,87	0,83	2,45	7,89
R3	407,86	0,47	$8,91 \times 10^{-11}$	1,44	0,89	0,14	$4,19 \times 10^{-5}$
r <sup>2</sup>	0,13						

**Tabela D13-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO40 à 420°C.

YNO40	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	191,29	2,94	$1,58 \times 10^{-8}$	4,24	0,69	0,66	$3,02 \times 10^{-3}$
R2	671,95	0,39	$1,79 \times 10^{-10}$	1,1	0,83	0,12	$1,20 \times 10^{-4}$
r <sup>2</sup>	0,15						

**Tabela D14-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO40 à 440°C.

YNO40	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	61,48	2,19	$2,52 \times 10^{-8}$	4,72	0,66	0,69	$1,55 \times 10^{-3}$
R2	216,06	0,38	$1,49 \times 10^{-10}$	1,27	0,85	0,12	$3,24 \times 10^{-5}$
r <sup>2</sup>	0,07						

**Tabela D15-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO40 à 460°C.

YNO40	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	20,05	2,68	$4,24 \times 10^{-8}$	4,05	0,65	1,43	$8,50 \times 10^{-4}$
R2	92,73	0,39	$1,50 \times 10^{-10}$	1,43	0,86	0,13	$1,39 \times 10^{-5}$
r <sup>2</sup>	0,04						

**Tabela D16-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO20 à 420°C.

YNO20	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	15,86	0,32	$5,79 \times 10^{-10}$	1,22	0,85	0,10	$9,18 \times 10^{-6}$
R2	5,01	5,37	$7,24 \times 10^{-5}$	3,93	0,17	2,01	0,362
r <sup>2</sup>	0,02						

**Tabela D17-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO20 à 440°C.

YNO20	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	12,09	0,20	$4,89 \times 10^{-10}$	0,79	0,87	0,06	$5,92 \times 10^{-6}$
R2	2,44	2,23	$1,91 \times 10^{-5}$	3,43	0,26	1,04	0,046
r <sup>2</sup>	0,006						

**Tabela D18-** Parâmetros obtidos do ajuste do circuito equivalente para o compósito YNO20 à 460°C.

YNO20	Parâmetros						
	R(kΩ)	Erro(%)	P(F)	Erro(%)	n	Erro(%)	τ (s)
R1	9,36	5,20	$1,92 \times 10^{-8}$	3,84	0,16	5,41	$1,79 \times 10^{-5}$
R2	11,59	0,22	$8,09 \times 10^{-7}$	0,89	0,82	0,01	$9,46 \times 10^{-3}$
r <sup>2</sup>	0,004						

**APÊNDICE E – PARÂMETROS DE CIRCUITOS EQUIVALENTE PARA OS YNO<sub>(1-x)</sub> – TiO<sub>2(x)</sub>**

**Tabela E1** – Parâmetros obtidos do circuito equivalente para YNO80.

T(°C)	Grão			Contorno de Grão			Efeito de eletrodo		
	R <sub>g</sub> (kΩ)	P <sub>g</sub>	n <sub>g</sub>	R <sub>cg</sub> (kΩ)	P <sub>cg</sub>	n <sub>cg</sub>	R <sub>e</sub> (kΩ)	P <sub>e</sub>	n <sub>e</sub>
420	1000	4,01x10 <sup>-11</sup>	0,95	935	1,13x10 <sup>-10</sup>	1	733	8,27x10 <sup>-8</sup>	0,43
440	1000	9,39x10 <sup>-11</sup>	0,86	472	6,65x10 <sup>-10</sup>	0,88	409	5,84x10 <sup>-7</sup>	0,55
460	508	7,29x10 <sup>-11</sup>	0,89	272	1,05x10 <sup>-9</sup>	0,82	184	4,99x10 <sup>-7</sup>	0,63

**Tabela E2** – Parâmetros obtidos do circuito equivalente para YNO63.

T(°C)	Grão			Contorno de Grão			Efeito de eletrodo		
	R <sub>g</sub> (kΩ)	P <sub>g</sub>	n <sub>g</sub>	R <sub>cg</sub> (kΩ)	P <sub>cg</sub>	n <sub>cg</sub>	R <sub>e</sub> (kΩ)	P <sub>e</sub>	n <sub>e</sub>
420	668	7,54x10 <sup>-11</sup>	0,95	999	6,83x10 <sup>-10</sup>	0,78	999	1,59 x10 <sup>-9</sup>	0,73
440	321,71	4,53x10 <sup>-11</sup>	0,98	245,80	1,40x10 <sup>-10</sup>	1,00	886,26	1,07x10 <sup>-9</sup>	0,73
460	259,53	9,34x10 <sup>-11</sup>	0,88	512,30	1,61x10 <sup>-9</sup>	0,79	51,19	8,51x10 <sup>-7</sup>	0,68

**Tabela E3** – Parâmetros obtidos do circuito equivalente para YNO60.

T(°C)	Grão			Contorno de Grão			Efeito de eletrodo		
	R <sub>g</sub> (kΩ)	P <sub>g</sub>	n <sub>g</sub>	R <sub>cg</sub> (kΩ)	P <sub>cg</sub>	n <sub>cg</sub>	R <sub>e</sub> (kΩ)	P <sub>e</sub>	n <sub>e</sub>
420	999,82	7,69x10 <sup>-11</sup>	0,92	740,52	6,25x10 <sup>-10</sup>	0,82	1000	1,61x10 <sup>-9</sup>	0,72
440	844,35	3,73x10 <sup>-10</sup>	0,84	689,55	6,86x10 <sup>-9</sup>	0,91	244,09	7,44x10 <sup>-8</sup>	0,44
460	407,86	8,91x10 <sup>-11</sup>	0,89	301,63	2,11x10 <sup>-9</sup>	0,74	408,57	1,93x10 <sup>-5</sup>	0,83

**Tabela E4** – Parâmetros obtidos do circuito equivalente para YNO40.

T(°C)	Grão			Contorno de Grão		
	R <sub>g</sub> (kΩ)	P <sub>g</sub>	n <sub>g</sub>	R <sub>cg</sub> (kΩ)	P <sub>cg</sub>	n <sub>cg</sub>
420	671,95	1,79x10 <sup>-10</sup>	0,83	191,29	1,58x10 <sup>-8</sup>	0,69
440	216,06	1,49x10 <sup>-10</sup>	0,85	61,48	2,52x10 <sup>-8</sup>	0,66
460	92,73	1,50x10 <sup>-10</sup>	0,86	20,05	4,24x10 <sup>-8</sup>	0,65

**Tabela E5** – Parâmetros obtidos do circuito equivalente para YNO20.

T(°C)	Grão			Contorno de Grão		
	R <sub>g</sub> (kΩ)	P <sub>g</sub>	n <sub>g</sub>	R <sub>cg</sub> (kΩ)	P <sub>cg</sub>	n <sub>cg</sub>
420	15,86	5,79x10 <sup>-10</sup>	0,85	5,01	7,24x10 <sup>-5</sup>	0,17
440	12,09	4,89x10 <sup>-10</sup>	0,87	2,44	1,91x10 <sup>-5</sup>	0,26
460	9,36	1,92x10 <sup>-8</sup>	0,16	11,59	8,09x10 <sup>-7</sup>	0,82

## APÊNDICE F – PRODUÇÕES CIÊNTÍFICAS

### Trabalhos Decorrentes da Dissertação

#### Artigo Submetido em Periódico Científico

ABREU, T. O.; ABREU, R.F.; DO CARMO, F. F.; REIS, W. V. L.; BARROS, H. O.; DE MORAIS, J. E. V.; NASCIMENTO, J. P. C.; SILVA, M.A.S.; TRUKHANOV, S.; TRUKHANOV, A.; PANINIA, L.; SINGH, G.; SOMBRA, A.S.B.. A novel ceramic matrix composite based on  $\text{YNbO}_4\text{-TiO}_2$  for microwave applications. **CERAMICS INTERNATIONAL**, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.108>

#### Patentes

ABREU, T.O.; DO CARMO, F. F.; REIS, W. V. L.; NASCIMENTO, J. P. C.; BARROS, H. O.; SILVA, M.A.S.; SOMBRA, A.S.B. Um novo compósito de niobato de ítrio ( $\text{YNbO}_4$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com coeficiente de temperatura da frequência de ressonante (tf) próximo de zero para aplicações em Engenharia de micro-ondas. 2019, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020190249145, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 26/11/2019.

### OUTROS TRABALHOS

BEZERRA JUNIOR, M. H. ; ABREU, T. O. ; DO CARMO, F. F. ; DE MORAIS, J. E. V. ; OLIVEIRA, R. G. M. ; SILVA, M. A. S. ; DE ANDRADE, H. D. ; QUEIROZ JUNIOR, I. S. ; MOTA, J. C. M. ; SOMBRA, A. S. B. . Impedance spectroscopy analysis of an  $\text{FeNbO}_4$  matrix with different additions of  $\text{TiO}_2$  and the effects of temperature variation. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS**, (2021). DOI: 10.1007/s10854-021-05314-w

ABREU, R.F.; ABREU, T. O.; COLARES, D. M.; SATURNO, S.O.; NASCIMENTO, J. P. C.; NOBREGA, F. A. C.; GHOSH, A.; VASCONCELOS, S.J.T.; SALES, J.C. ANDRADE, H.D.; QUEIROZ JUNIOR, I. S.; SOMBRA, A.S.B.. Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) for microwave applications. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS**, (2021). DOI: 10.1007/s10854-021-05414-7

## Patentes

BARROS, H. O.; ABREU, T.O.; OLIVEIRA, R. G. M.; MORAIS, J. E. V.; DO CARMO, F. F.; REIS, W. V. L.; SILVA, M.A.S.; SOMBRA, A.S.B. Novo compósito  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  (ZNO)- $\text{CaTiO}_3$  (CTO) com alta estabilidade térmica e coeficiente de temperatura de frequência ressonante obtido na faixa de  $\pm 10$  ppm/ $^\circ\text{C}$  para aplicações em circuitos de micro-ondas. 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020200062875, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 27/03/2020.

REIS, W. V. L.; ABREU, T.O.; BARROS, H. O.; DO CARMO, F. F.; NASCIMENTO, J. P. C.; VASCONCELOS, S. J. T.; NOBREGA, F. A. C.; SOMBRA, A.S.B. Obtenção do compósito cerâmico  $\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$  com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (tf) na faixa de  $\pm 10$  ppm/ $^\circ\text{C}$  para aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas. 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020200137468, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 03/07/2020.

NOBREGA, F. A. C.; ABREU, T.O.; FREITAS, D. B.; REIS, W. V. L.; NASCIMENTO, J. P. C.; SILVA, M.A.S.; DO CARMO, F. F.; SOMBRA, A.S.B. Grande estabilidade térmica para operação na região de micro-ondas do compósito formado por  $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ . 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020200140302, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 09/07/2020.

MACHADO, Y. L. ; BESSA, V. L. ; ABREU, T. O.; COLARES, D. M. ; SILVA, A. J. O. ; FREIRE, F. N. A. ; DO NASCIMENTO, J.P.C ; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A.S.B. Síntese e Caracterização do compósito de vanadato de lantânio  $\text{LaVO}_4$  (LVO) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) com coeficiente de temperatura da frequência de ressonante (tf) próximo de zero visando a sua aplicação em Engenharia de micro-ondas. 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020200206362, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 07/10/2020.

NOBREGA, F. A. C.; ABREU, T.O.; ABREU, R.F.; MARTINS. V.C.; NASCIMENTO, J. P. C.; SILVA, M.A.S.; DO CARMO, F. F.; SOMBRA, A.S.B. Aumento da Estabilidade térmica da Matriz (0,80) BaMoO<sub>4</sub> – (0,20)CaTiO<sub>3</sub> para operação em componentes na região de micro-ondas. 2020, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020200267035, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 24/12/2020.