



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EDUARDO VIANA DE ARAUJO

**MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA EM
RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS DA CERÂMICA $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$**

FORTALEZA

2019

EDUARDO VIANA DE ARAUJO

MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA EM RADIOFREQUÊNCIA
E MICRO-ONDAS DA CERÂMICA $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine.

Co-orientador: Dr. Marcelo Antônio Santos da
Silva

FORTALEZA

2019

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)

A688m Araújo, Eduardo Viana de.

Microestrutura e caracterização dielétrica em radiofrequência e micro-ondas da cerâmica $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. /
Eduardo Viana de Araújo. – 2019.
68 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientação: Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva.

1. LTCC. 2. Espectroscopia de impedância. 3. Radiofrequência. 4. Micro-ondas. I. Título.

CDD 540

EDUARDO VIANA DE ARAUJO

MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA EM RADIOFREQUÊNCIA
E MICRO-ONDAS DA CERÂMICA $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovado em: 29/01/2019

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Aos meus pais, Epitácio e Francisca por todo amor, carinho, apoio e confiança que em mim depositaram.

Aos amigos e familiares que sempre estiveram presentes nas horas mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Eptácio e Francisca pelos seus esforços que fizeram para que eu e meu irmão pudéssemos chegar cada vez mais longe.

Aos familiares, pelo carinho, pelos momentos de união e descontração, pelo apoio emocional e psicológico.

Aos meus amigos que sempre estão presentes para dar apoio e pelos momentos de descontração.

À Universidade Federal do Ceará, pelo crescimento acadêmico que obtive ao longo destes anos e pela oportunidade de cursar uma pós-graduação.

À CAPES pelo apoio financeiro pessoal e do trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Ao Prof. Dr. Pierre por me receber em no Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat) e pela confiança no desenvolvimento deste e demais trabalhos.

Aos amigos do GQMat por todo o conhecimento que foi compartilhado e pelos momentos de descontração que tornam a rotina bem mais agradável.

Agradeço ao Dr. Marcelo por toda sua disponibilidade para acompanhar e auxiliar o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) e ao Prof. Dr. Sérgio Sombra por permitir a utilização das suas instalações para a realização de todas as medidas dielétricas em radiofrequência e micro-ondas.

Ao Tecg°. Dr. César Barreto e ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) pelas medidas de difração de raios-X, Raman e infravermelho.

À Central Analítica da UFC pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

RESUMO

As eletrocerâmicas surgiram como uma alternativa para a integração e miniaturização de circuitos eletrônicos, tornando os sistemas cada vez menores e mais eficientes, podendo ser aplicadas como antenas ressoadoras dielétricas, capacitores, entre outros. O grande desafio na integração dessas cerâmicas é devido a sua alta temperatura de sinterização, que acaba dificultando a integração com componentes metálicos presentes no circuito, devido a fusão desse metal durante o processo. Após alguns testes, descobriu-se que a adição de óxidos de baixa temperatura de fusão, ou algumas fases vítreas poderiam ser utilizadas para diminuir a temperatura de sinterização da cerâmica. As *LTCC* (*Low Temperature Cofired Ceramics*), são materiais que possuem temperaturas de sinterização mais baixas que a temperatura de fusão dos metais mais utilizados em circuitos. Dentre elas, a classe dos molibdatos é amplamente explorada, onde sua eficiência já se encontra reportada em alguns trabalhos. Apesar de ser bastante explorado e difundido, o molibdato de ferro III ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), também é uma *LTCC* e ainda não teve o seu comportamento dielétrico devidamente explorado. O $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foi sintetizado pela rota do estado sólido e caracterizado pelas técnicas de difração de raios-x (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos por essas técnicas mostraram que a síntese foi bastante eficiente para a formação da fase desejada. Para a determinação das propriedades dielétricas em função da temperatura, as amostras com diferentes concentrações de uma mistura fundente compostas por Bi_2O_3 - B_2O_3 foram avaliadas. A energia de ativação (E_a) para cada composição apresentou uma dependência com a concentração de fundente em que os valores variam de 0,650 a 0,952 eV. As propriedades em micro-ondas foram estudadas, sendo as peças FMO e FMO 7,5% as que apresentaram menores valores de coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) de -6,55 e 4,35 ppm/°C respectivamente. Os valores de constantes dielétricas (ϵ_r) ficaram em torno de 9,3 e 9,8 para todas as composições e tangentes de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) na ordem de grandeza de 10^{-4} para todas as amostras, sendo $9,452 \times 10^{-4}$ a maior delas correspondente a amostra FMO.

Palavras-chave: LTCC; espectroscopia de impedância; radiofrequência; micro-ondas.

ABSTRACT

The electroceramics emerged as an option to integration and miniaturization of electronic circuits, making the smaller and more efficient systems, which can be applied as dielectric resonator antenna, capacitors, among others. The great challenge on its integration is due to its high sintering temperature, that hinders the integration of these metallic components in circuit due to the metal melting on process. After some tests, it was discovered that the addition of low melting oxides, or some glassy phases could be used to decrease the sintering temperature of ceramic. The LTCC (*Low Temperature Cofired Ceramics*), are materials which show sintering temperatures lower than melting temperature of some metals used in circuits. Among them, the molybdates are widely explored and its efficiency were reported in some works. Although they are widely explored and widespread, the iron molybdate III ($\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) is a LTCC too and its dielectric behavior wasn't properly explored. The $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ was synthesized by solid state route and characterized by x-ray diffraction, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and scanning electronic microscopy (SEM) techniques. These techniques' results showed the great efficiency to reach desirable phase. To determine dielectric properties with temperature, the samples were prepared with different concentrations of sintering aid based in Bi_2O_3 - B_2O_3 mix. The activation energy (E_a) for each composition showed a sintering aid concentration dependency, which values are between 0.650 and 0.952 eV. The microwave properties were studied; FMO and FMO 7.5% were the pellets, which presented lower values of temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) of -6.55 and -4.35 ppm/°C respectively. The values of dielectric constant were within 9.3 and 9.8 for all compositions while the dielectric loss ($\tan \delta$) are in 10^{-4} of magnitude order for all samples, which 9.452×10^{-4} was the higher for all pellets corresponding to FMO sample.

Keywords: LTCC; impedance spectroscopy; radiofrequency; microwave.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Células unitárias do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	16
Figura 2 - Prensagem a seco para modelagem de peças cerâmicas.....	17
Figura 3 - Capacitor de placas paralelas.....	20
Figura 4 - Circuito R-C em paralelo alimentado por uma tensão alternada senoidal.....	21
Figura 5 - Resistor Ôhmico.	22
Figura 6 - Comportamento de um resistor em um circuito de corrente alternada.	23
Figura 7 - Comportamento de um capacitor em um circuito de corrente alternada.	23
Figura 8 - Diagrama de Nyquist.	24
Figura 9 - Circuito R-C equivalente.	25
Figura 10 - Difractogramas das cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	31
Figura 11 - Espectro Raman para as cerâmicas baseadas em $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	34
Figura 12 - Espectro Raman para as cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com deslocamento Raman na região de (a) 700 a 900 cm^{-1} e (b) de 900 a 1200 cm^{-1}	35
Figura 13 - Espectros Mössbauer para as cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	37
Figura 14 - Micrografia superficial da peça cilíndrica de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (FMO) sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 3000x, (b) magnificação de 10000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico na superfície.....	39
Figura 15 - Mapeamento da secção transversal da peça cilíndrica FMO utilizando a técnica de EDS.....	40
Figura 16 - Micrografia da superfície da peça cilíndrica de FMO 2,5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico na superfície.....	41
Figura 17 - Micrografia da superfície da peça cilíndrica FMO 5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico na superfície.....	41
Figura 18 - Micrografia da superfície da peça cilíndrica FMO 7,5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico na superfície.....	42

Figura 19 - Micrografia do interior da peça cilíndrica de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (FMO) sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico.	43
Figura 20 - Micrografia do interior da peça cilíndrica FMO 2,5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico.	43
Figura 21 - Micrografia do interior da peça cilíndrica FMO 5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico.	44
Figura 22 - Micrografia do interior da peça cilíndrica FMO 7,5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico.	44
Figura 23 - Gráfico de Z' versus f para o (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5% de 220 a 260 °C.	46
Figura 24 - Gráfico de $-Z''$ versus f para o (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5% de 220 a 260 °C.	47
Figura 25 - Gráfico de $-Z''$ versus f normalizados para o (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5% de 220 a 260 °C.	48
Figura 26 - Gráficos de σ_{ac}' versus f para as cerâmicas (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5% de 220 a 260 °C.	49
Figura 27 - Energia de ativação pelos formalismos $\ln \sigma'_{ac}$ versus $1000T$ e $\ln f_{M\acute{a}x}$ versus $1000T$ para (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5%.	50
Figura 28 - Gráficos de σ_{ac}' versus f para as amostras (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5%.	51
Figura 29 - Gráfico de s versus T para o FMO, FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5%.	52
Figura 30 - Gráfico de $-Z''$ versus Z' para o FMO de 224 °C a 254 °C.	53
Figura 31 - Gráfico de $-Z''$ versus Z' para o FMO 2,5% de 220 °C a 260 °C.	54
Figura 32 - Gráfico de $-Z''$ versus Z' para o FMO 5% de 220 °C a 260 °C.	55
Figura 33 - Gráfico de $-Z''$ versus Z' para o FMO 7,5% de 220 °C a 260 °C.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de moldagem para componentes cerâmicos.....	17
Tabela 2 - Parâmetros de refinamento para as cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	32
Tabela 3 - Correlação entre os modos vibracionais e as bandas do espectro Raman das cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	36
Tabela 4 - Parâmetros hiperfinos para as cerâmicas a base $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	38
Tabela 5 - Ajuste dos parâmetros elétricos para o FMO.....	53
Tabela 6 - Ajuste dos parâmetros elétricos para o FMO 2,5%.....	55
Tabela 7 - Ajuste dos parâmetros elétricos para o FMO 5%.....	56
Tabela 8 - Ajuste dos parâmetros elétricos para o FMO 7,5%.....	57
Tabela 9 - Coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) para FMO, FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5%.....	57
Tabela 10 - Propriedades dielétricas das peças cerâmicas a FMO, FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5% em micro-ondas determinadas pela técnica Hakki-Coleman.....	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Cerâmicas	15
3.1.1	<i>Cerâmicas de baixa temperatura de sinterização (LTCC)</i>	15
3.1.1.1	<i>Molibdato de ferro III ($Fe_2Mo_3O_{12}$)</i>	16
3.1.2	<i>Moldagem e produção</i>	16
3.1.2.1	<i>Prensagem a seco</i>	17
3.2	Agentes fundentes	18
3.3	Dielétricos	18
3.4	Componentes eletrônicos	19
3.4.1	<i>Capacitores</i>	19
3.4.2	<i>Resistores.</i>	21
3.5	Espectroscopia de Impedância	22
3.6	Dispositivos que operam micro-ondas	25
4	METODOLOGIA	27
4.1	Síntese do FMO	27
4.2	Preparo do fundente	27
4.3	Sinterização das peças cilíndricas	27
4.4	Disposição dos eletrodos	28
4.5	Caracterização estrutural e morfológica	28
4.5.1	<i>Difração de raios-x</i>	28
4.5.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	28

4.5.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	29
4.5.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	29
4.6	Espectroscopia de impedância	29
4.7	Medidas em micro-ondas	29
4.7.1	<i>Medida do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)</i>	29
4.7.2	<i>Método Hakki-Coleman (cavidade ressonante)</i>	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Difração de raios-x	30
5.2	Espectroscopia Raman	33
5.3	Espectroscopia Mössbauer	36
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	38
5.5	Medidas dielétricas em radiofrequência	45
5.6	Medidas dielétricas em micro-ondas	58
6	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas surgiram a mais de 7000 anos. As primeiras foram encontradas em civilizações antigas e eram utilizadas apenas como forma de decoração e para confecção de adornos para cultos religiosos. Com o avanço da civilização humana, as cerâmicas foram sendo utilizadas como utensílios de cozinha, jarros e até mesmo para construção de casas (Rice, 1999). Como passar do tempo, descobriu-se que as cerâmicas possuíam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas. Com o crescente estudo desse tipo de material, o rigor e cuidado quanto a sua composição e produção aumentou de forma bastante acentuada (Carter e Norton, 2007).

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos utilizando técnicas mais avançadas de produção (Chen *et al.*, 2017; Ouyang *et al.*, 2019; Reed, 1995), controle da composição química, utilizando reagentes de alta pureza permitiu a obtenção de cerâmicas avançadas com excelentes propriedades dielétricas. Essas cerâmicas foram então aplicadas em circuitos eletrônicos com o objetivo de torna-los cada vez mais eficientes. Devido a sua elevada permissividade dielétrica, estabilidade térmica e química, as cerâmicas ainda possibilitaram a miniaturização de circuitos, tornando-os cada vez menores e mais leves.

Os materiais cerâmicos são preparados em sua grande maioria pela rota do estado sólido (Carter e Norton, 2007). Nessa rota sintética os materiais são colocados em contato no estado sólido, misturados até ficarem homogêneos e posteriormente aquecidos. O aumento da temperatura acelera o processo de difusão iônico. Os íons presentes nos reagentes começam a penetrar a estrutura cristalina do reagente que está na vizinhança, dando origem ao material de interesse. Nesse processo é bastante importante que a granulometria dos reagentes seja de pequenas dimensões para facilitar a difusão, além de facilitar o contato das partículas dos reagentes para que tenham maior interação (Carter e Norton, 2007).

Apesar de serem bastante utilizados, os materiais cerâmicos necessitam passar por um processo de sinterização, que é um processo no qual ocorre o crescimento de grão para a formação de um sólido único e denso e para isso são necessárias elevadas temperaturas (Sebastian *et al.*, 2016) (>1250 °C). Muitas vezes essa elevada temperatura impossibilita que o material possa ser utilizado em conjunto com um eletrodo metálico, pois no processo de sinterização a temperatura de fusão da maioria dos eletrodos são menores do que a temperatura de sinterização do material. A partir disto, vários trabalhos sobre cerâmicas de baixa temperatura de sinterização foram realizados. Alguns pesquisadores descobriram que a adição

de pequenas quantidades de óxidos de baixa temperatura de fusão (como o Bi_2O_3 , TeO_2 , B_2O_3 , entre outros) (Valant e Suvorov, 2001) funcionam como agentes fundentes, diminuindo significativamente a temperatura do processo de sinterização ($<950\text{ }^\circ\text{C}$) (Sebastian e Jantunen, 2008).

Os molibdatos estão entre essas cerâmicas de baixa temperatura de sinterização. São materiais compostos por cátions ligados aos ânions molibdatos MoO_4^{2-} (Greenwood e Earnshaw, 1997). O $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (FMO) faz parte da família de composto do tipo $\text{A}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, em que A é um cátion trivalente (Fe^{3+} , Al^{3+} , entre outros). Esses compostos foram relatados anteriormente como materiais que possuem coeficiente de dilatação térmica próximas de zero e de valores negativos em uma restrita faixa de temperatura (Fang *et al.*, 2015; Mary e Sleight, 1999; Prisco *et al.*, 2016; Romao *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2014; Varga *et al.*, 2007). Alguns trabalhos já relatam as excelentes propriedades dielétricas dos molibdatos em micro-ondas. Dhanya *et al* apresentaram em seu trabalho as propriedades do $\text{Na}_2\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_6$, uma cerâmica de baixa temperatura de sinterização, em torno de $590\text{ }^\circ\text{C}$ e fator de qualidade $Q \times f$ de 35800 GHz. Di *et al* estudaram o NaAgMoO_4 , obtendo um material denso em uma baixa temperatura de sinterização de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e permissividade dielétrica ϵ_r de 7,9 em micro-ondas e fator qualidade $Q \times f$ de 33000 GHz.

Apesar de os molibdatos já serem bastante avaliados, o FMO é amplamente utilizado na área de catálise (Suresh *et al.*, 2015; Suresh *et al.*, 2015) mas ainda não foi explorado em relação as suas propriedades dielétricas em radiofrequência e em micro-ondas. Por ser um molibdato, apresentar baixa temperatura de sinterização e baixo coeficiente de dilatação térmica, o FMO é um candidato em potencial para aplicações em radiofrequência e em micro-ondas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar as propriedades dielétricas do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para propor uma possível aplicação como dispositivo eletrônico.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pela rota do estado sólido;
- Caracterizar a estrutura e morfologia do material;
- Investigar as propriedades dielétricas em radiofrequência e em micro-ondas das peças cerâmicas sinterizadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cerâmicas

Cerâmica é o termo utilizado para designar materiais composto por metais e não-metais. É um termo bastante abrangente, englobando vários outros tipos de materiais, como pedra, concreto, isolantes dielétricos, refratários para altas temperaturas, entre outros. Os materiais cerâmicos são cristalinos e formados majoritariamente por ligações iônicas, que são responsáveis por garantir uma elevada estabilidade ao mesmo e também são responsáveis por suas elevadas temperaturas de fusão (Vlack, Van, 1970). As cerâmicas possuem propriedades específicas a elas associadas (Carter e Norton, 2007):

- Cerâmicas geralmente possuem baixa tenacidade devido à grande quantidade de ligações iônicas.
- Apresentam baixa condutividade térmica e elétrica, pois os elétrons de valência estão localizados nas ligações e não estão livres como estão nos metais; a condução térmica depende dos fônons da rede.
- São estáveis, tanto em diferentes ambientes químicos, resistindo a substâncias corrosiva a outros materiais, como em ambientes com variações bruscas de temperatura devido ao seu baixo coeficiente de dilatação térmica.

3.1.1. Cerâmicas de baixa temperatura de sinterização (LTCC)

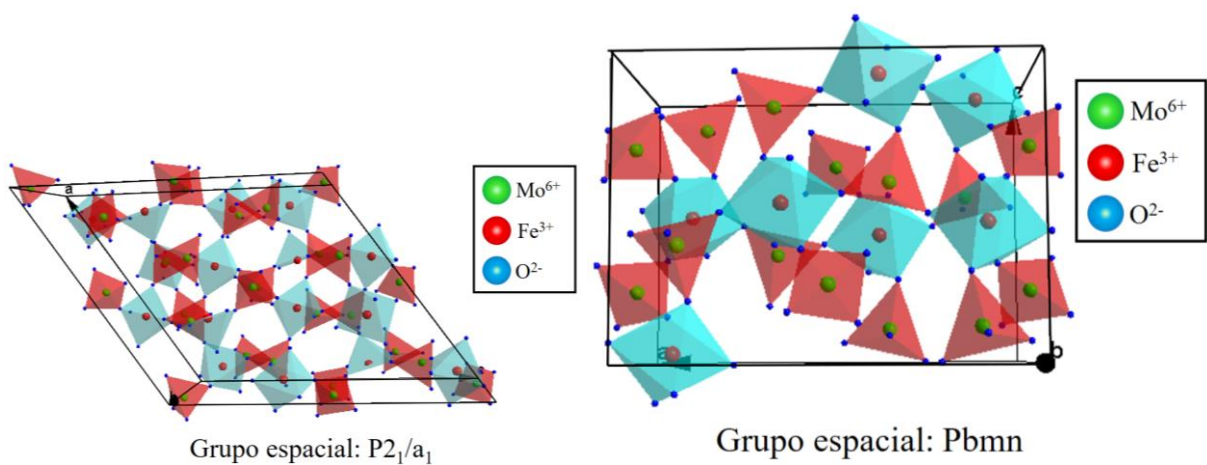
As cerâmicas tradicionais possuem elevadas temperaturas de sinterização, tornando assim mais difícil a integração deste tipo de material com circuitos eletrônicos e eletrodos. Para tornar essa integração possível, deu-se início a busca por cerâmicas de baixa temperatura de sinterização ($< 950\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Sebastian, 2010). Alguns trabalhos relatam que a adição de óxidos de baixa temperatura de fusão, que atuam como fundentes no processo de sinterização, como Bi_2O_3 (Weng *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017), TeO_2 (Masturah *et al.*, 2013), entre outros (Arantes, 2012; Guan *et al.*, 2018; Kim *et al.*, 2018). Além disso, algumas cerâmicas possuem naturalmente baixas temperaturas de sinterização, como os molibdatos (Guo *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2009), teluratos (Chen *et al.*, 2018), vanadatos (Chen *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2017) e tungstatos (Fang *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2015) que são as mais exploradas. A baixa temperatura de sinterização não é o único requisito necessário para integração em um circuito, além disso, é necessária que a cerâmica tenha boa condutividade térmica, boas propriedades mecânicas, coeficiente de dilatação térmico próximo aos dos demais constituintes

do sistema e compatibilidade química com o eletrodo, não podendo sofrer reação com o mesmo e formar fases secundárias (Yu *et al.*, 2015).

3.1.1.1. Molibdato de ferro III ($Fe_2Mo_3O_{12}$)

O $Fe_2Mo_3O_{12}$ (FMO) é classificado como um molibdato pois possui o MoO_4^{2-} como um oxoânion contendo molibdênio no estado de oxidação +6 (Greenwood e Earnshaw, 1997). O FMO faz parte da família de composto do tipo $A_2Mo_3O_{12}$, em que A é um cátion trivalente (como Fe^{3+} , Al^{3+} , entre outros). Esses compostos foram relatados anteriormente como materiais que possuem coeficiente de dilatação térmica próximas de zero e coeficiente de dilatação térmica negativo em uma restrita faixa de temperatura (Fang *et al.*, 2015; Mary e Sleight, 1999; Prisco *et al.*, 2016; Romao *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2014; Varga *et al.*, 2007). O $Fe_2Mo_3O_{12}$ possui estrutura cristalina monoclinica, pertencente ao grupo espacial $P2_1/a_1$ e pode se transformar de forma reversível na estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pbmn$ como apresentada na Figura 1 (Liu *et al.*, 2011).

Figura 1: Células unitárias do $Fe_2Mo_3O_{12}$.



Fonte: Próprio autor.

O $Fe_2Mo_3O_{12}$ é um material bastante utilizado na área de catálise. Já foi avaliado em aplicações fotocatalíticas, como a degradação do carmin índigo (Suresh *et al.*, 2014) sob a luz do sol, degradação da rodamina-B, alaranjado de metila e azul de metileno (Suresh *et al.*, 2015), oxidação do metanol (Liberti *et al.*, 1972), entre outros.

3.1.2. Moldagem e produção

Inicialmente as cerâmicas são geralmente encontradas na forma de pó. Dependendo da empregabilidade desse material, o mesmo deve estar agregado como um corpo sólido único,

denso e resistente (exceto algumas aplicações requerem um material poroso). Para adquirir a geometria e dimensões desejada, a cerâmica deve ser moldada e prensada para que haja a compactação do pó com a finalidade de tornar a peça cerâmica mais densa. Esses processos podem ser realizados a seco ou com a utilização de líquidos para a formação de uma suspensão (por exemplo: a argila molhada para a produção de vasos) (Valant e Suvorov, 2001). Também podem ser utilizados agentes ligantes para prevenir que peças de difícil compactação se quebrem após o processo de conformação. São conhecidos vários métodos para modelagem de peças cerâmicas de diversos tamanhos e formas; os mais conhecidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Métodos de moldagem para componentes cerâmicos.

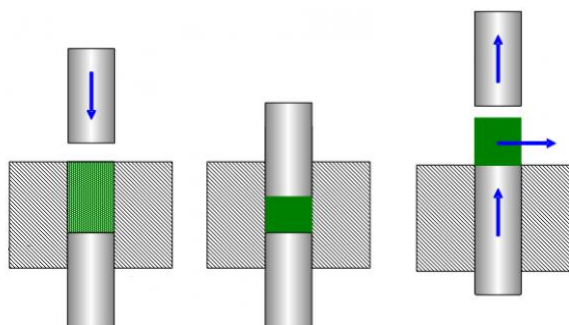
Método de moldagem	Tipo de material	Tipo de forma
Prensagem a seco	Partículas livres	Pequena e simples
Prensagem isostática	Partículas frágeis	Maiores e complexas
Extrusão	Massa plástica utilizando uma solução polimérica viscosa	Alongada e com secção transversal constante
Modelagem por injeção	Ligante orgânico que garante fluidez quando aquecido	Complexa

Fonte: Carter e Norton, 2007.

3.1.2.1. Prensagem a seco

A prensagem a seco é um método bastante útil para a modelagem de peças de geometria simples, como cilindros, paralelepípedos, prismas, entre outros. O pó é colocado em uma prensa hidráulica e prensado de forma uniaxial por um pistão (Figura 2). Para esse processo, é interessante que as partículas não sejam muito pequenas (menores do que 2 μm), pois ocasiona problemas em fluxo de partículas e pode emperrar o pistão (Carter e Norton, 2007).

Figura 2: Prensagem a seco para modelagem de peças cerâmicas.



Fonte: Carter e Norton, 2007.

3.2 – Agentes fundentes

Fundentes são substâncias ou mistura de substâncias que auxiliam o processo de sinterização, favorecendo o crescimento do grão e uma maior densificação da peça cerâmica. Os fundentes têm baixo ponto de fusão e durante a etapa de sinterização os mesmos sofrem fusão. A fusão do fundente é de grande importância, pois o aumento da quantidade de fase líquida durante o processo favorece o processo de difusão entre os grãos, permitindo uma maior agregação entre os mesmos a partir da interface dos grãos (Carter e Norton, 2007). Os principais fundentes utilizados são fases vítreas, pois as mesmas possuem baixo ponto de fusão (Khalf e Hall, 2018; Li *et al.*, 2018; Shu *et al.*, 2018). Apesar de serem excelentes agentes fundentes, os vidros afetam as propriedades dielétricas das cerâmicas, pois possuem baixas constantes dielétricas e aumentam as perdas dielétricas (Yu *et al.*, 2015). Além de fases vítreas, também são utilizados óxidos de baixas temperaturas de fusão, como Bi_2O_3 (Weng *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017), TeO_2 (Masturah *et al.*, 2013), V_2O_5 (Li *et al.*, 2018), além de outros óxidos e mistura de óxidos. A mistura Bi_2O_3 - B_2O_3 é uma mistura que é utilizada como agente fundente, a fase líquida do Bi_2O_3 auxilia na densificação do grão durante o processo de sinterização (Le *et al.*, 2013; Tohidifar, 2018), enquanto o B_2O_3 é utilizado para auxiliar no fluxo da fase líquida (Pan *et al.*, 2016).

3.3. Dielétricos

Os materiais dielétricos são geralmente chamados de isolantes. A grande maioria deles são formados por ligações iônicas proveniente das atrações eletrostáticas entre os íons, o que acaba dificultando o processo de condução elétrica, pois os elétrons não se encontram livremente distribuídos como nos metais. Além disso, um dielétrico se polariza na presença de um campo elétrico exterior. Em estruturas cristalinas, os íons estão bem compactados e não têm grande mobilidade, logo, na presença de um campo elétrico externo esses íons se deslocam pouco em relação a sua posição de equilíbrio. Essa polarizabilidade está relacionada com a distância (d) entre os cátions e ânions, a carga do cátion (q_+), a carga do ânion (q_-) e o número de dipolos envolvidos (N) de acordo com a equação 1:

$$P = Nqd = N\mu \quad (1)$$

A polarizabilidade de um material também é dependente do vetor campo elétrico externo E_{ext} como é apresentado a seguir:

$$P = \chi\epsilon_0 E_{\text{ext}} \quad (2)$$

Em que ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) e χ é a razão entre as cargas não livres e as cargas livres e varia de acordo com o material (Carter e Norton, 2007).

Os dielétricos ainda são divididos em diferentes classes de acordo com suas propriedades, que são: piezoelétricos, piroelétricos, ferroelétricos e os que não se enquadram em nenhuma das três anteriores.

- Piezoelétricos possuem células unitárias que não possuem centro de simetria, ou seja, permitindo a formação de dipolos permanentes no interior da estrutura. Quando esse cristal é tensionado (ou comprimido), a distância entre as cargas positivas e negativas varia, fazendo com que haja uma diferença de potencial entre as faces do cristal. O efeito inverso também acontece na presença de um campo elétrico externo, a distância entre as cargas positivas e negativas irão se alterar, e conseqüentemente provocará deformações nas dimensões do cristal (Ashby *et al*, 2018).
- Piroelétricos têm sua capacidade de se polarizar fortemente influenciada pela temperatura. Materiais piroelétricos podem sofrer grande alteração em sua capacidade de se polarizar, mesmo com uma pequena variação de temperatura. Isso ocorre devido as deformações na rede cristalina, que conseqüentemente altera a configuração dos dipolos no interior da estrutura (Carter e Norton, 2007).
- Ferroelétricos são materiais naturalmente polarizados, mesmo na ausência de um campo elétrico. Esse fenômeno também está relacionado a ausência de um centro de simetria na estrutura cristalina do material.

3.4. Componentes eletrônicos

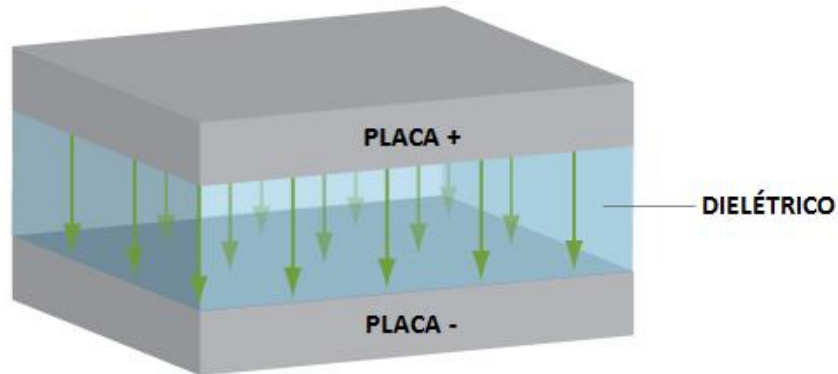
Os dispositivos eletrônicos conhecidos atualmente vêm sofrendo contínuas mudanças e atualizações para sistemas cada vez mais otimizados e leves. Esses avanços só são possíveis devido o desenvolvimento de novas tecnologias de software e hardware. Na parte de desenvolvimento de hardware, entra o desenvolvimento de novos chips e processadores que utilizam eletrocerâmicas como substratos ou constituintes de componentes eletrônicos como: resistores, capacitores, transistores, antenas ressoadoras dielétricas, entre outros.

3.4.1. Capacitores

São componentes de um circuito eletrônico com capacidade de armazenar cargas elétricas. Dentre eles, o mais comum é o capacitor de placas paralelas, que basicamente é

constituído por duas placas condutoras de área A e separadas por uma distância d e contendo um material dielétrico entre eles (Halliday *et al*, 2003), como é apresentado na Figura 3.

Figura 3: Capacitor de placas paralelas.



Fonte: Eletrônica Didática, 2018.

Capacitância é a medida da quantidade de carga que um capacitor pode armazenar e a mesma é medida em Farad (F), que equivale a $1 \text{ Coulomb.Volt}^{-1}$ (equação 3).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3)$$

A quantidade de carga que pode ser armazenada por um capacitor depende da área (A) das placas condutoras, da distância (d) que as separam e da permissividade dielétrica (ϵ_r) do material entre elas, de acordo com a equação 4:

$$C = \epsilon \frac{A}{d} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4)$$

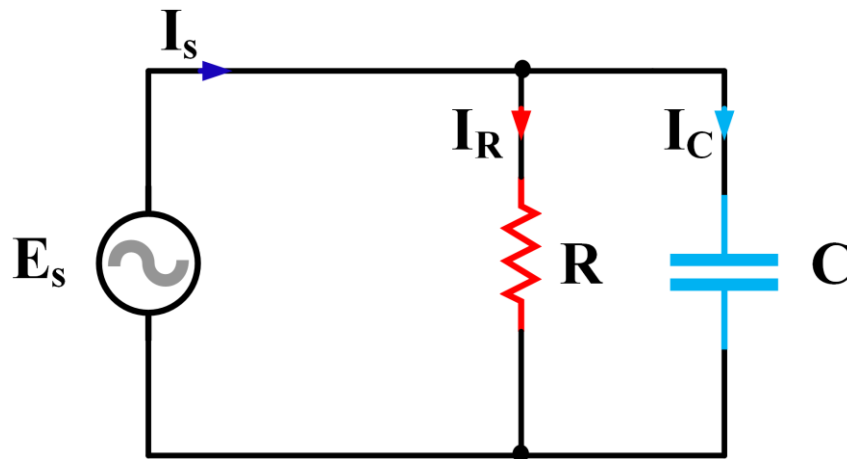
Em que ϵ é a permissividade do material entre as placas condutoras e ϵ_r é a permissividade relativa do material em relação ao vácuo (ou comumente chamada de constante dielétrica) e é intrínseca para cada material.

A capacitância de um capacitor em corrente contínua é constante para uma mesma temperatura, mas quando está sobre a ação de uma corrente alternada senoidal, a capacitância varia com a frequência de oscilação da corrente.

$$C = \frac{Q}{V e^{j\omega t}} \quad (5)$$

Sendo Q a quantidade de carga, V a tensão, ω é a frequência de oscilação da tensão (ou da corrente) e t é o tempo. Um circuito contendo um capacitor em paralelo com um resistor alimentado por uma fonte alternada senoidal gera uma corrente alternada (Figura 4).

Figura 4: Circuito R-C em paralelo alimentado por uma tensão alternada senoidal.



Fonte: Electrical Academia, 2019.

Essa corrente é composta por dois componentes principais, a componente I_C está relacionada com a corrente capacitiva proporcional ao armazenamento de carga do capacitor e a componente I_R está relacionada com a corrente que está relacionada ao caráter resistivo do circuito e as dissipações de energia do mesmo. A razão entre essas duas componentes é comumente chamada de tangente de perda dielétrica (ou simplesmente perda dielétrica) e traz informações importantes sobre as dissipações de energia do material (Schmidt, 1979).

$$D = \operatorname{tg}\delta_E = \left| \frac{I_R}{I_C} \right| \quad (6)$$

3.4.2. Resistores

Resistores são componentes de um circuito eletrônico que apresenta uma resistência a condução de corrente elétrica (Halliday *et al*, 2003). Um resistor Ôhmico (Figura 5) é aquele que segue a lei de Ôhm descrita na equação 7:

$$R = \frac{V}{i} \quad (7)$$

Figura 5: Resistor Ôhmico.



Fonte: Instructables, 2016

Em que R é a resistência do material em Ôhms (Ω), V é a diferença de potencial entre os terminais do circuito e i é a corrente que passa pelo resistor (Halliday *et al*, 2003). Além disso a resistência de um resistor depende diretamente do material que o constitui e de suas dimensões, como pode ser descrito pela equação 8:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (8)$$

Em que ρ é a resistividade do material em $\Omega \cdot m^{-1}$, L é o comprimento do resistor em m e A é a área do resistor em m^2 (Halliday *et al*, 2003). A resistividade (e conseqüentemente a resistência) de um resistor é constante para uma mesma temperatura em corrente contínua. Em um circuito com corrente alternada a resistência também é constante e não depende da frequência do campo elétrico, diferente do capacitor, logo a impedância de um resistor é numericamente igual a sua resistência (Giancoli, 2008).

$$Z = R = \frac{V}{i} \quad (9)$$

3.5. Espectroscopia de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância é utilizada para avaliar o comportamento de um determinado material sob a ação de um campo elétrico alternado (Garcia-Sánchez *et al*, 2003). A técnica pode também avaliar o efeito da frequência do campo elétrico ao qual está sendo aplicado sobre o material, para estudo de processos de polarização e relaxações. Alguns equipamentos podem varrer de 0,1 mHz até 32 MHz (Moulson e Herbert, 2003).

Em um circuito com corrente alternada, a tensão e a corrente podem ser descritas por uma função cosseno (Giancoli, 2008).

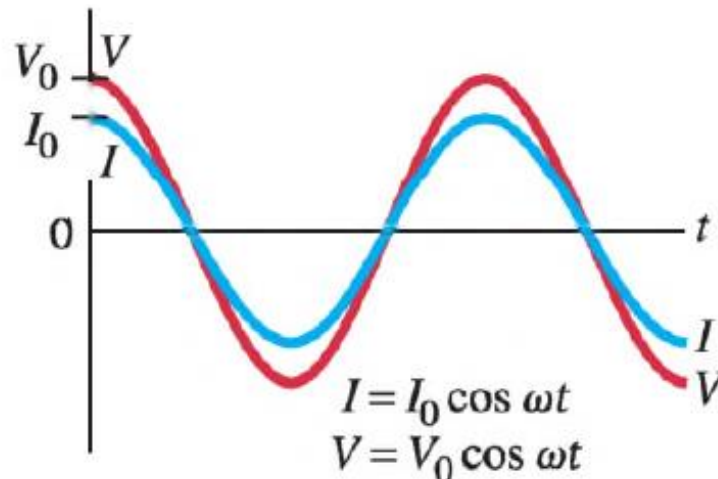
$$V = V_o \cdot \cos(\omega t) \quad (10)$$

$$(11)$$

$$I = I_0 \cdot \cos(\omega t)$$

Em V e I são respectivamente a tensão e a corrente em instantâneos, ω é a frequência angular da tensão ou da corrente e t é o tempo. Para um sistema puramente resistivo, V e I se encontram em fase, como é apresentada na Figura 6.

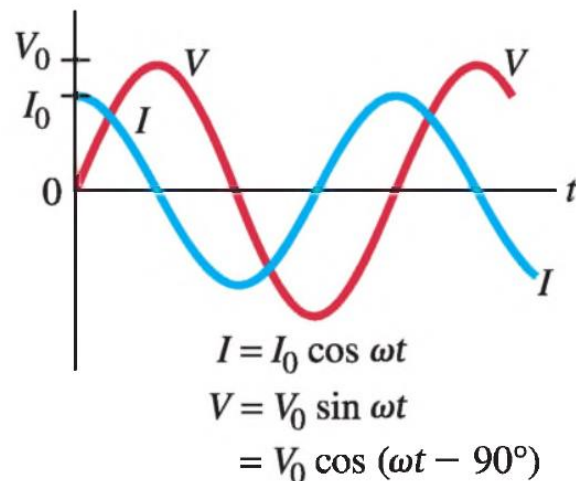
Figura 6: Comportamento de um resistor em um circuito de corrente alternada.



Fonte: Giancoli, 2008

Para um sistema puramente capacitivo, V e I estão fora de fase em 90° de diferença. Quando o sentido da corrente inverte, o capacitor também irá inverter sua polaridade, fazendo com que haja condução através das placas do capacitor (Giancoli, 2008). Quando a tensão atinge o valor máximo, as placas do capacitor estão completamente carregadas e nenhuma carga flui pelo capacitor. Quando a tensão é revertida, o capacitor irá inverter a sua polaridade e a corrente será máxima quando a tensão for zero (Figura 7).

Figura 7: Comportamento de um capacitor em um circuito de corrente alternada.

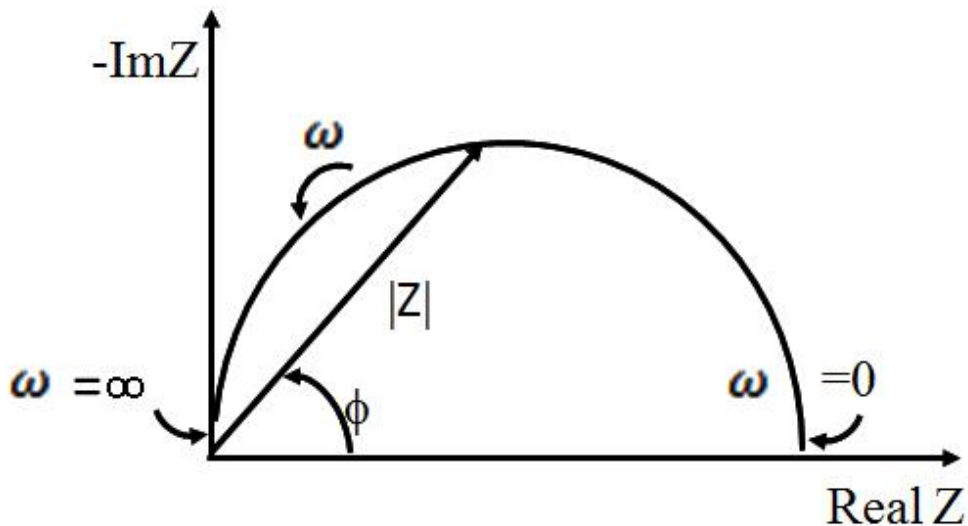


Fonte: Giancoli, 2008.

Um material cerâmico pode apresentar características de um resistor, quanto de um capacitor em um circuito de corrente alternada. Um material cerâmico na presença de um campo elétrico alternado irá levar a uma diferença de fase entre a tensão e a corrente para cada frequência.

A análise de um material cerâmico pela espectroscopia de impedância revela algumas informações importantes através do diagrama de Nyquist (Figura 8), que traz informações de sobre contribuições capacitivas e resistivas do material, além de informações de perdas dielétricas (Macdonald e Barsoukov, 2005).

Figura 8: Diagrama de Nyquist.

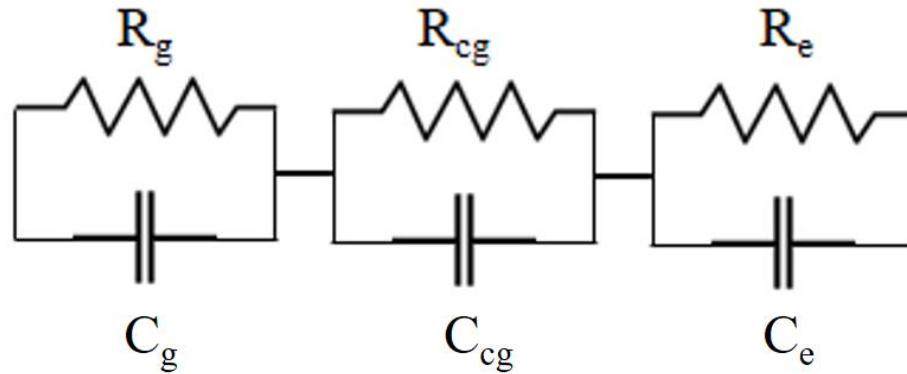


Fonte: Research Gate, 2013.

A parte real é apresentada no eixo horizontal e está relacionada com a parte resistiva do material, já a parte imaginária está relacionada com a parte reativa do material (reatância capacitiva e reatância indutiva) (Macdonald e Barsoukov, 2005). Os valores de impedância em menores frequências aparecem na parte mais à direita do diagrama, enquanto os valores de impedância em maiores frequências aparecem mais à esquerda.

Devido as contribuições resistivas e capacitivas, as cerâmicas podem ter seu comportamento elétrico descrito por circuito elétrico equivalente. Esse circuito é composto por resistores e capacitores em paralelo, que informam as contribuições do grão, do contorno de grão e em alguns casos do efeito de eletrodo (Figura 9), que está associado com a interface eletrodo-cerâmica (Garcia-Sánchez et al, 2003).

Figura 9: Circuito R-C equivalente.



Fonte: Próprio autor.

3.6. Dispositivos que operam micro-ondas

Os dispositivos que operam em micro-ondas ganharam bastante notoriedade nos últimos anos devido ao desenvolvimento de tecnologia para comunicação sem fio, incluindo telefones celulares e satélites (Ubic *et al.*, 2015). Dentre esses dispositivos, alguns possuem maior destaque, como por exemplo os materiais absorvedores de micro-ondas. Os mesmos desempenham papel importante absorvendo radiação micro-ondas que possam chegar a um determinado aparelho e causar interferência no mesmo. A maioria dos absorvedores de micro-ondas são materiais nanoestruturados, como o relatado por Liu e seus colaboradores, que utilizou uma nano estrutura tridimensional de carbono decorada com nanopartículas de Fe_3O_4 e capaz de atuar sobre uma ampla faixa de frequência de 11,2 a 17,15 GHz (Liu *et al.*, 2019). Já Nikmanesh e seus coladores estudaram hexaferritas do tipo $\text{BaCo}_x\text{Cu}_x\text{Zr}_{2x}\text{Fe}_{12-4x}\text{O}_{19}$, com x variando de 0 a 0,5, produzindo um material com elevada magnetização e operando em ampla faixa de frequência de 12 a 18 GHz (Nikmanesh *et al.*, 2019). Outro dispositivo bastante utilizado em dispositivos que operam em micro-ondas são as antenas ressoadores dielétricas. Atualmente materiais eletrocerâmicos estão sendo utilizados para essa finalidade, como relatado por Paiva e seus colabores, ao utilizar um compósito a base de CaTiO_3 e $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e obtendo eficiência em torno de 90% para algumas composições (Paiva *et al.*, 2019). Oliveira e seus colaboradores relataram a potencialidade do compósito $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ para essa finalidade, obtendo antenas com eficiência maiores do que 90% par todas as composições (Oliveira *et al.*, 2019). Além disso, substratos cerâmicos podem ser utilizados para aumentar a largura da banda de operação de uma antena, como abordado por Zhou e seus colaboradores ao utilizar o

$\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, uma cerâmica de baixa temperatura de sinterização como substrato de uma antena (Zhou *et al.*, 2018). Algumas propriedades devem ser exploradas antes de se aplicar um determinado material em um dispositivo micro-ondas, como o fator qualidade $Q \times f$, o coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) e a constante dielétrica (ϵ_r).

- O $Q \times f$ é geralmente associado a ressoadores que operam em micro-ondas. É a medida da perda de potência de um sistema que opera em micro-ondas. Em ressoadores micro-ondas essas perdas podem ser ocasionadas por contribuições dielétricas, condutivas, radiativas ou externas (Sebastian e Jantunen, 2008).
- O τ_f indica o quanto a frequência de ressonância de um dispositivo micro-ondas varia com a temperatura. Para sistemas de comunicação que possuem frequências de operação já bem estabelecidas, o ideal é que o valor do coeficiente seja mais próximo de 0 para esse material. Já para sensores de temperatura sem fio é ideal que esse coeficiente seja o maior possível (seja positivo ou negativo).
- A ϵ_r está relacionada com a quantidade de carga/energia que esse material pode armazenar. Altas constante dielétricas permitem a miniaturização de componentes eletrônicos. Quando uma onda eletromagnética de comprimento de onda λ_o incide sobre um material com constante dielétrica ϵ_r , a onda irá emergir com comprimento de onda diferente de acordo com a equação 10:

$$\lambda = \frac{\lambda_o}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (10)$$

Quanto maior a ϵ_r do material, menor será o comprimento de onda emergente, logo materiais com a alta ϵ_r são desejados para aplicação em comunicação sem fio, pois emitem ondas de menores comprimentos de onda, permitindo que as mesmas percorram maiores distâncias.

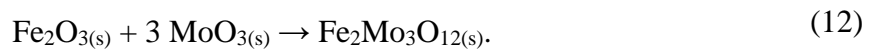
Entretanto, ϵ_r dielétricas provocam atrasos na propagação das ondas, o que acaba tornando esse aspecto indesejável para esse tipo de aplicação. Para esse tipo de aplicação são requeridos materiais de baixa ϵ_r , pois permitem a propagação rápida de sinal com pouco atraso em relação ao sinal recebido. O tempo de atraso é diretamente proporcional a raiz quadrada de ϵ_r , como descrito na equação 11:

$$T_{PD} = \frac{\sqrt{\epsilon_r}}{c} \quad (11)$$

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese do FMO

A síntese do material ocorreu pela rota do estado sólido utilizando os óxidos Fe_2O_3 (99%, Sigma Aldrich) e MoO_3 (99%, Sigma Aldrich). Estes foram pesados de forma estequiométrica, e então colocados juntos em um almofariz e homogeneizado manualmente. Após essa etapa, a mistura foi prensada em peças cilíndricas com o auxílio de um molde e uma prensa hidráulica uniaxial sob pressão de 180 MPa. Estas foram levadas ao forno mufla com temperatura inicial de 30 °C e aquecida até 650 °C por 16 horas sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/min para que houvesse a formação do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ segundo a reação apresentada pela equação 12:



Decorrido o tempo de aquecimento, as peças cilíndricas foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente. Depois as peças foram quebradas e maceradas para a posterior caracterização por difração de raios-x em pó, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura. O material restante foi prensado novamente e sinterizado para a realização das medidas dielétricas em radiofrequência e micro-ondas.

4.2. Preparo do fundente

O fundente foi preparado a partir da mistura dos óxidos Bi_2O_3 (99%, Sigma Aldrich) e B_2O_3 (99%, Sigma Aldrich) na proporção 1:1 em mol. Os óxidos foram misturados em um moinho planetário utilizando recipientes e esferas de aço inox, seguindo a proporção de 17 g de esfera para cada 2 g da mistura fundente. A mistura passou 10 horas no moinho a 370 rotações por minuto.

4.3. Sinterização das peças cilíndricas

Foram preparadas peças cilíndricas utilizando FMO como constituinte principal e a mistura Bi_2O_3 - B_2O_3 como fundente. Quatro diferentes composições foram avaliadas: 0 (FMO), 2,5 (FMO 2,5%), 5 (FMO 5%) e 7,5 % m/m (FMO 7,5%), em que os números percentuais correspondem a adição de fundente na amostra. Para cada constituição foram preparadas duas peças cilíndricas, sendo uma de baixo perfil (2 mm de altura e 14 mm de diâmetro) e a outra de alto perfil (7mm de altura e 14 mm de diâmetro). Para cada grama de material foram acrescentadas 0,1 mL da solução aquosa 10% v/v de álcool polivinílico (PVA) servindo como um agente aglutinante e em seguida essa mistura foi homogeneizada. A mistura foi prensada em moldes cilíndricos sobre uma pressão de 170 MPa durante 5 minutos. Após a prensagem,

as peças foram então colocadas em um forno mufla e aquecidas até 500 °C por 1 hora, a uma taxa de 5 °C/min, para ocorrer a degradação do PVA, em seguida foi elevado até 800 °C durante 6 horas, também sobre uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Após esse processo as peças foram resfriadas lentamente até a temperatura ambiente.

4.4. Disposição dos eletrodos

Para a realização das medidas em radiofrequência, as peças cerâmicas de baixo perfil precisaram ter suas faces superior e inferior cobertas com uma tinta à base de prata, com a finalidade de formar um capacitor (um material dielétrico entre duas placas condutoras). Cada face recebeu duas camadas de tinta através de aplicação manual com o auxílio de um pincel e foram colocadas para secar a temperatura ambiente. Após a secagem em temperatura ambiente, as peças foram colocadas em um forno mufla para passarem por um tratamento térmico a 300 °C por 2 horas sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com o objetivo de retirar o restante do solvente e remover a base polimérica da tinta e deixar que apenas a prata fique aderida às faces das peças.

4.5. Caracterização estrutural e morfológica

As caracterizações estruturais do material foram realizadas utilizando o material na forma de um pó fino, que foi macerado previamente após o processo de calcinação. Para a análise morfológica por microscopia, foram utilizadas peças cilíndricas após o processo de sinterização.

4.5.1. Difração de raios-x

O difratograma foi obtido a partir do PANalytical X'Pert Pro MPD, utilizando tubo de cobalto ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) de 10° a 60° em temperatura ambiente, passo de 0,0013°, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. O difratograma foi analisado com o auxílio do banco de dados ICSD para a identificação das fases e do GSAS/EXPGUI para o refinamento da estrutura.

4.5.2. Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi realizada em temperatura ambiente, utilizando um laser de excitação de He-Ne da marca Witec UHTS 300 emitindo na linha 633 nm. Foi utilizado também um espectrômetro triplo da Jobin-Yvon modelo T 64000, um detector CCD (Charge-Coupled Device) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmera de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca Olympus. As fendas foram ajustadas de modo a se obter uma resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} .

4.5.3. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente. Foi utilizada uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de ródio e montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com varrendo velocidades de -10 mm/s a +10 mm/s. Os dados foram avaliados usando conjuntos de Lorentzianas através de um algoritmo de ajuste por mínimos quadrados. Os deslocamentos isoméricos δ reportados são medidos com relação ao $\alpha\text{-Fe}$ (Santos, dos *et al.*, 2016).

4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura

Foram analisadas o efeito do fundente na morfologia da cerâmica. As peças foram partidas ao meio, uma parte teve sua superfície avaliada e a outra parte teve o seu interior avaliado. Logo após foram recobertas com uma fina camada de ouro e foram visualizadas no microscópio eletrônico de varredura Fei Quanta FEG 450, utilizando feixe de elétrons de 20 kV e ampliações de 1000 e 3000x. Também foi realizada os mapeamentos da superfície utilizando a técnica de energia dispersiva de raios-x (EDS), para a visualização da distribuição dos elementos na superfície do material.

4.6. Espectroscopia de impedância

As peças cilíndricas de baixo perfil, com as faces condutoras com a tinta à base de prata foram introduzidas no espectrômetro de impedância Solartron SI 1260 Impedance Gain/Phase Analyzer. As medidas foram realizadas utilizando uma tensão alternada de 1 V, analisando a faixa de frequência de 0,1 Hz até 10 MHz. Os diagramas de Nyquist ($Z_{\text{im}} \times Z_{\text{real}}$) foram obtidos para a faixa de temperatura de 25°C até 450 °C para cada composição.

4.7. Medidas em micro-onda

4.7.1. Medida do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)

As peças cilíndricas de alto perfil foram analisadas no analisador de rede Agilent PNA N5230A utilizando um forno resistivo para o aquecimento das peças de 30 até 80 °C e um arranjo experimental proposto por Silva e seus colaboradores (Silva *et al.*, 2012).

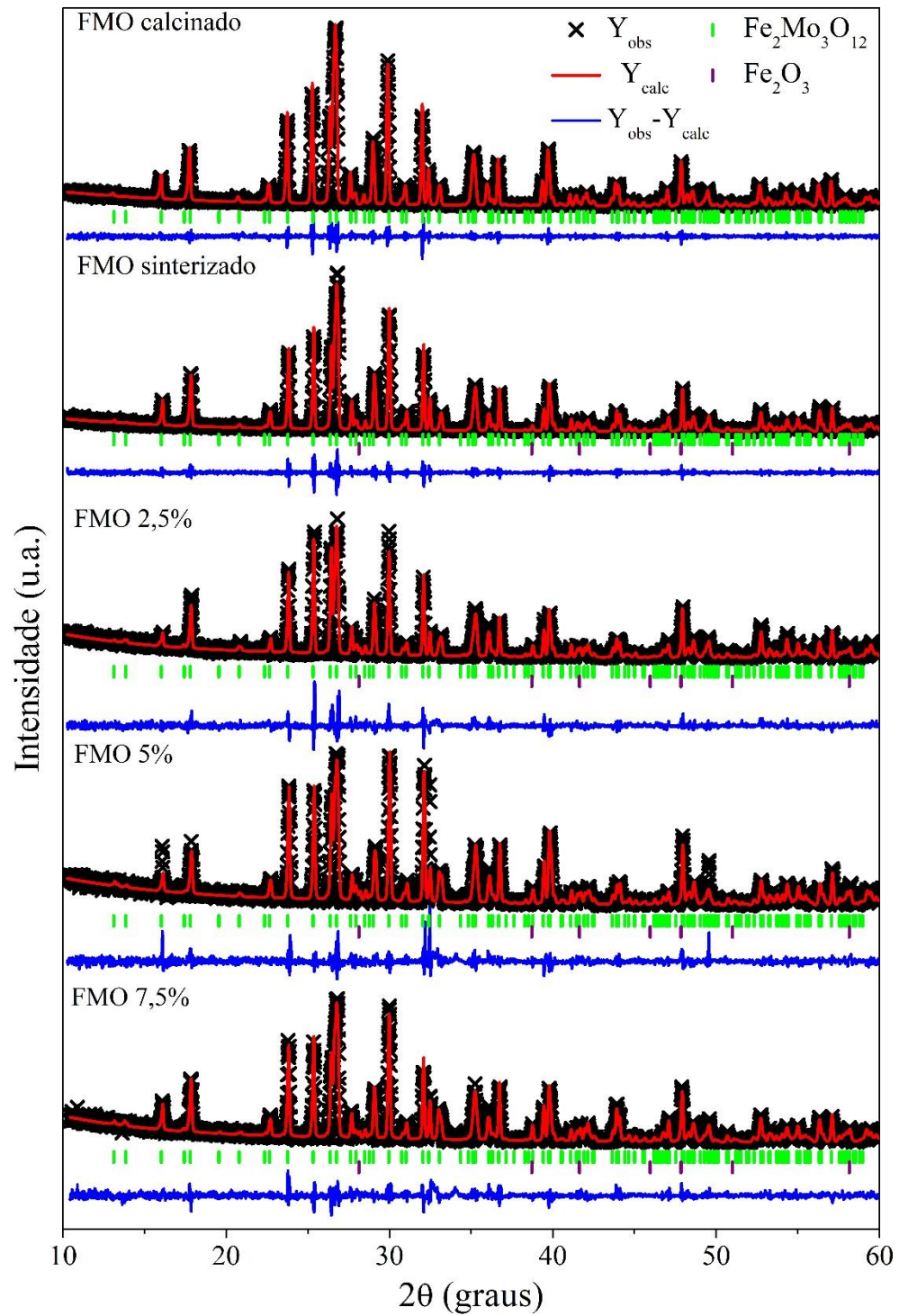
4.7.2. Método Hakki-Coleman (cavidade ressonante)

As peças cilíndricas de alto perfil foram inseridas entre duas placas condutoras recobertas com prata e acopladas a duas sondas de micro-ondas. A análise foi realizada a partir da avaliação da transmissão de energia referente ao modo de ressonância $\text{TE}_{01\delta}$ (Hakki e Coleman, 1960).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração de raios-x

DRX é uma técnica que possibilita a caracterização de estruturas cristalinas a partir da análise do padrão de difração gerado ao se incidir um feixe de raios-x sobre a mesma. Os difratogramas das cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ juntamente com os perfis de refinamentos estão apresentados nas Figura 10. Foi identificado apenas a fase $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ para a amostra FMO calcinado. O refinamento foi realizado utilizando a ficha de código 100606 do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), referente a fase monoclinica do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. O refinamento resultou em valores de R_{WP} menor do que 20% e χ^2 próximos de 1, comprovando a formação da fase desejada e a sua alta similaridade com a amostra padrão (Deng *et al.*, 2015). Já as amostras que passaram pelo processo de sinterização apresentaram hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Segundo Prisco *et al*, 2016 alguns molibdatos se decompõem em temperaturas acima de 700 °C e ocorre a volatilização do óxido de molibdênio (MoO_3). As amostras que passaram pelo processo de sinterização foram então refinadas utilizando as fichas de código 100606 (fase monoclinica do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) e a ficha 154190 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Os índices de concordância e parâmetros de rede de todos refinamentos estão apresentados na Tabela 2.

Figura 10: Difratomogramas das cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Fonte: Próprio autor

Tabela 2: Parâmetros de refinamento para as cerâmicas a base de Fe₂Mo₃O₁₂.

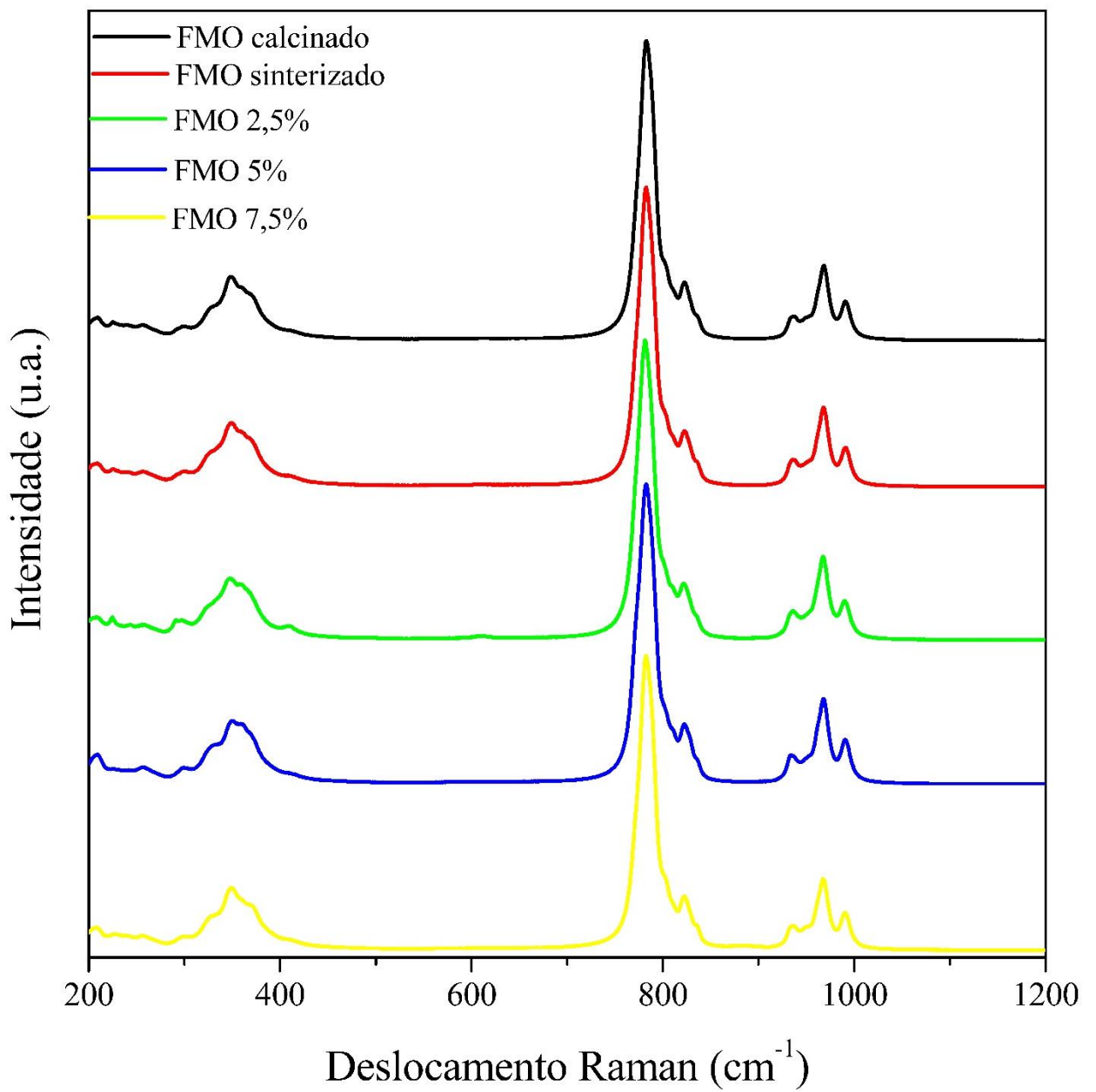
Amostra	Fase	Composição (%)	Parâmetros de rede							<i>R</i> _{WP} (%)	χ^2
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	α (°)	β (°)	γ (°)		
C-FMO	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	100	15,6949(3)	9,2357(1)	18,2226(4)	2157,68(7)	90,0	125,228(1)	90,0	14,68	1,003
FMO	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	97.8	15,6974(2)	9,2367(1)	18,2230(3)	2158,48(5)	90,0	125,222(1)	90,0	15,08	0,973
	Fe ₂ O ₃	2.2	5,4308(7)	5,4308(7)	5,4308(7)	100,73(2)	55,241(6)	55,241(6)	55,241(6)		
FMO-2.5	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	88.9	15,6987(4)	9,2376(1)	18,2228(5)	2158,67(9)	90,0	125,229(1)	90,0	20,67	1,366
	Fe ₂ O ₃	11.1	5,4268(1)	5,4268(1)	5,4268(1)	100,70(3)	55,313(9)	55,313(9)	55,313(9)		
FMO-5.0	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	79.64	15,6992(4)	9,2374(1)	18,2226(5)	2158,96(9)	90,0	125,218(1)	90,0	20,13	1,447
	Fe ₂ O ₃	20.36	5,4292(1)	5,4292(1)	5,4292(1)	100,71(3)	55,266(9)	55,266(9)	55,266(9)		
FMO-7.5	Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	92.9	15,6984(4)	9,2386(1)	18,2272(5)	2159,36(9)	90,0	125,230(2)	90,0	18,89	1,242
	Fe ₂ O ₃	7.1	5,4293(6)	5,4293(6)	5,4293(6)	100,74(2)	55,276(5)	55,276(5)	55,276(5)		

Fonte: Próprio autor.

Em todos os refinamentos, os baixos valores para os índices de concordância mostram que o refinamento foi satisfatório. Outro fator que comprova a eficiência do refinamento é a semelhança entre os parâmetros de rede entre as fichas cristalográficas utilizadas e a amostra de estudo. As amostras FMO 2,5% e FMO 5% foram as que apresentaram maior concentração da fase α -Fe₂O₃, enquanto as amostras FMO e FMO 7,5% apresentaram menores concentrações dessa fase.

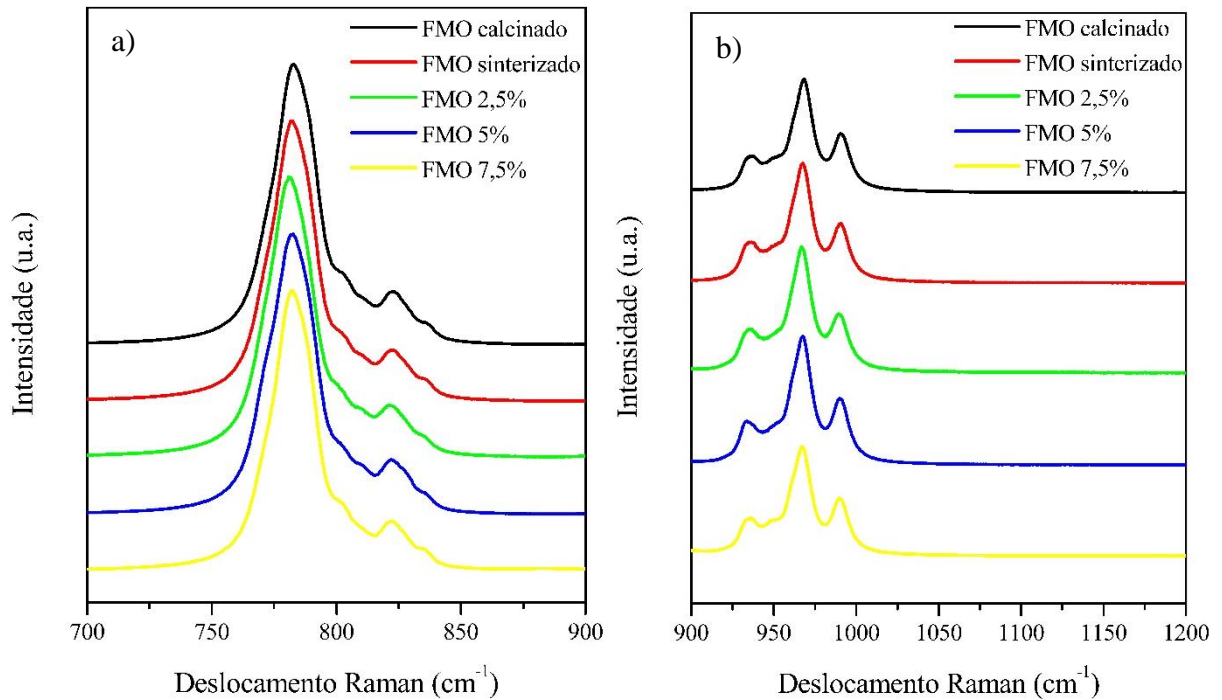
5.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman aliada a técnica de difração de raios-x se torna uma ferramenta bastante importante para a determinação estrutural. Essa técnica apresenta informações sobre os modos vibracionais de uma determinada estrutura. O Fe₂Mo₃O₁₂ pertence ao grupo espacial P1₂/a₁ contendo oito fórmulas moleculares por célula unitária. De acordo com a teoria de grupos, o Fe₂Mo₃O₁₂ possui 405 modos ópticos, sendo 3 modos acústicos na zona central de Brillouin, que podem ser descritos de acordo com a representação irreduzível $\Gamma_{P1_2/a_1} = 102A_g + 102B_g + 101A_u + 100B_g$ sendo apenas os modos A_g e B_g ativos no Raman. Apesar de 204 bandas serem ativas, não é possível observar todas elas no espectro, por dois motivos principais: (i) a sobreposição de bandas devido a divisão do fator de grupo, que se torna de difícil determinação em um espectro não polarizado e (ii) alguns modos são degenerados (Moura *et al.*, 2016). Para a amostra FMO calcinado, os picos característicos do Fe₂Mo₃O₁₂ são observados, reforçando os resultados obtidos a partir da análise dos difratograma. Já as amostras que passaram pelo processo de sinterização apresentaram espectros bem semelhantes a amostra calcinada, não sendo possível observar a presença do α -Fe₂O₃, Bi₂O₃ e B₂O₃ pois são sobrepostas pelas bandas do Fe₂Mo₃O₁₂. Os espectros as amostras FMO calcinado e sinterizado, FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5% estão apresentados na Figura 11. Os espectros Raman são bastante semelhantes para as 5 amostras. Ampliando-se as regiões compreendidas entre 700 a 900 cm⁻¹ e 900 a 1200 cm⁻¹ (Figura 12) é possível observar que o perfil, largura e intensidade do pico e sua intensidade não sofrem grandes alterações.

Figura 11: Espectro Raman para as cerâmicas baseadas em $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Fonte: Próprio autor.

Figura 12: Espectro Raman para as cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com deslocamento Raman na região de (a) 700 a 900 cm^{-1} e (b) de 900 a 1200 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

Analisando essas regiões separadamente observa-se que as posições dos picos sofrem pequenos deslocamentos. Esses deslocamentos para regiões de menor deslocamento Raman podem indicar a substituição dos íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos pelo íon Bi^{3+} , pois o Bi^{3+} possui raio iônico maior do que o Fe^{3+} fazendo com que a energia de ligação com o O^{2-} seja menor e seja deslocado para valores de menor deslocamento Raman (Phan *et al.*, 2017). Os modos vibracionais das cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ foram identificados utilizando os trabalhos (Li, Song e Liang, 2011; Moura *et al.*, 2016) e são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Correlação entre os modos vibracionais e as bandas do espectro Raman das cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Modo vibracional
200-300	T
300-500	δ
783	ν_3
803	ν_3
822	ν_3
936	ν_3
950	ν_1
968	ν_1
990	ν_1

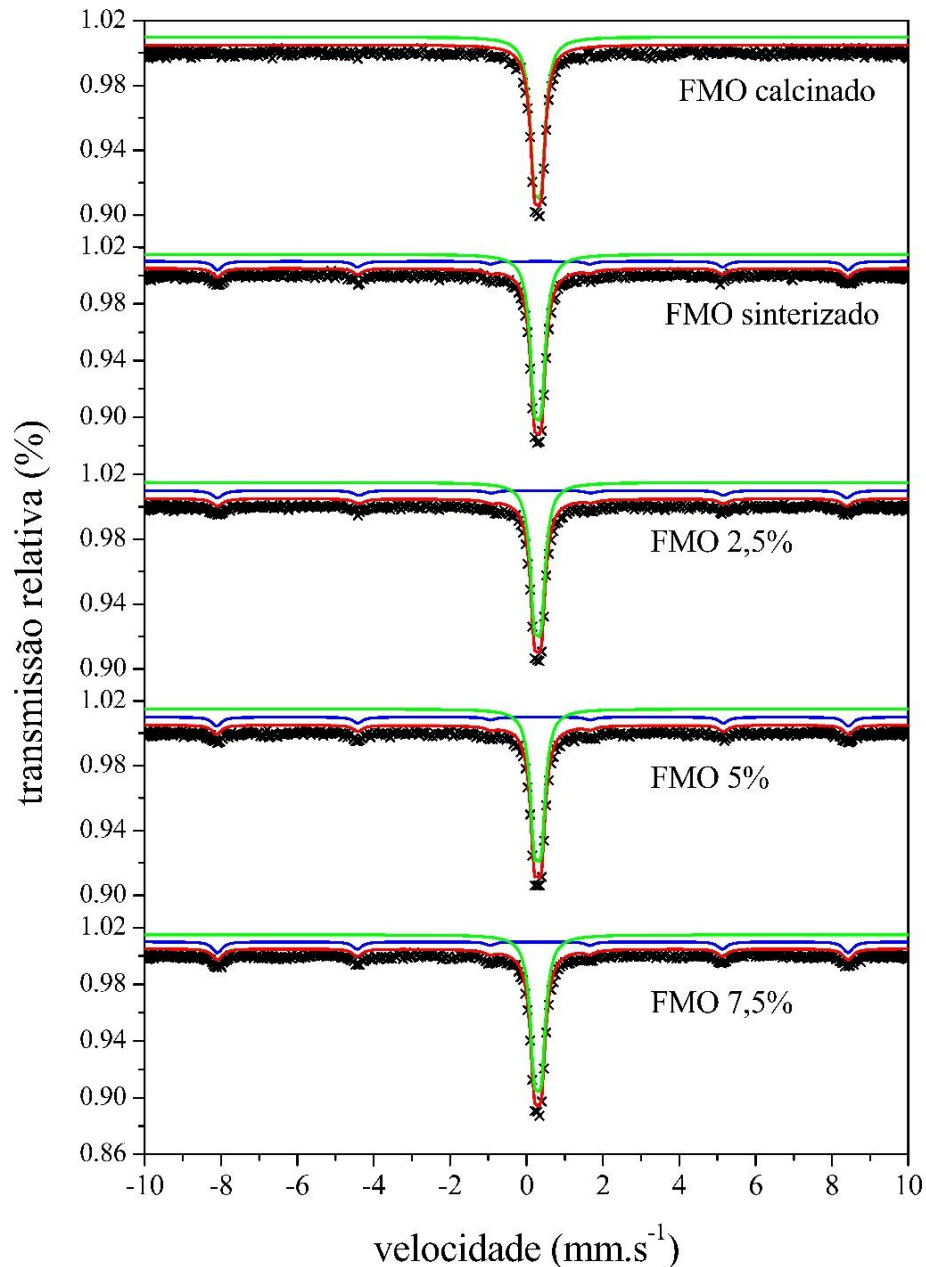
Fonte: Próprio autor.

De acordo com Moura *et al*, a banda compreendida entre 200 e 300 cm^{-1} está relacionada com os movimentos translacionais do poliedro de MoO_4 , representado pela letra T na Tabela 3, já a banda entre 300 e 500 cm^{-1} está relacionada com deformações angulares no tetraedro MoO_4 . Os picos em 783, 803, 822 e 936 cm^{-1} estão relacionados a estiramentos assimétricos da ligação Mo-O e os picos 968 e 990 cm^{-1} representam os estiramentos simétricos da ligação Mo-O.

5.3. Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer utiliza o efeito de Mössbauer para a determinação do ambiente químico de um determinado elemento químico através da radiação γ (Sharma *et al*, 2013). A amostra é analisada na forma sólida para minimizar o recuo sofrido pelo átomo receptor. A energia proveniente da radiação γ corresponde a energia de uma transição nuclear. Para que ocorra a absorção da radiação γ para levar o núcleo para um estado excitado é necessário que a energia da radiação seja compatível com a diferença de energia de transição do elemento a ser avaliado, tornando a técnica bastante restrita apenas a alguns elementos como o ^{57}Fe . Para isso se utiliza uma fonte de radiação de ^{57}Co que decai para um estado excitado do ^{57}Fe , que conseqüentemente emite radiação γ e decai para o estado fundamental do mesmo. Os espectros Mössbauer para o FMO calcinado, sinterizado e as demais composições (FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5%) são apresentados na Figura 13.

Figura 13: Espectros Mössbauer para as cerâmicas a base de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.



Fonte: Próprio autor

Todas as amostras analisadas exibiram um dubleto com deslocamento químico δ próximos a 0,41 mm/s. e desdobramento quadrupolar Δ de aproximadamente 0,18 mm/s, que correspondem a fase de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Jirak *et al.*, 1982). Os dados experimentais dos parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 4. Os espectros referentes às amostras calcinadas apresentam um sexteto de baixa intensidade referente aos íons de Fe^{3+} que ocupam sítios octaédricos $[\text{FeO}_6]$ (Sharma *et al.*, 2013) que estão presentes na fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Yoon, 2014),

indicando uma possível volatilização do MoO_3 durante o processo de sinterização (Prisco *et al.*, 2016).

Tabela 4: Parâmetros hiperfinos para as cerâmicas a base $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Amostra		δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
FMO calcinado	Dubleto	0,407	0,177	0,265	-	100
	Dubleto	0,408	0,180	0,274	-	86,5
FMO sinterizado	Sexteto	0,369	-0,193	0,288	51,19	13,5
	Dubleto	0,406	0,178	0,266	-	86,0
FMO 2,5%	Sexteto	0,375	-0,240	0,327	51,12	14,0
	Dubleto	0,407	0,180	0,260	-	84,4
FMO 5%	Sexteto	0,373	-0,213	0,290	51,30	15,6
	Dubleto	0,408	0,179	0,269	-	81,6
FMO 7,5%	Sexteto	0,366	-0,188	0,308	51,22	18,4

Fonte: Próprio autor.

Assim como no DRX, o FMO calcinado apresentou apenas a fase monoclinica do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, enquanto as amostras sinterizadas exibiram a presença da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A quantidade de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentou uma dependência direta com a quantidade de fundente adicionado, sendo a amostra FMO 7,5% a que possui maior concentração dessa fase.

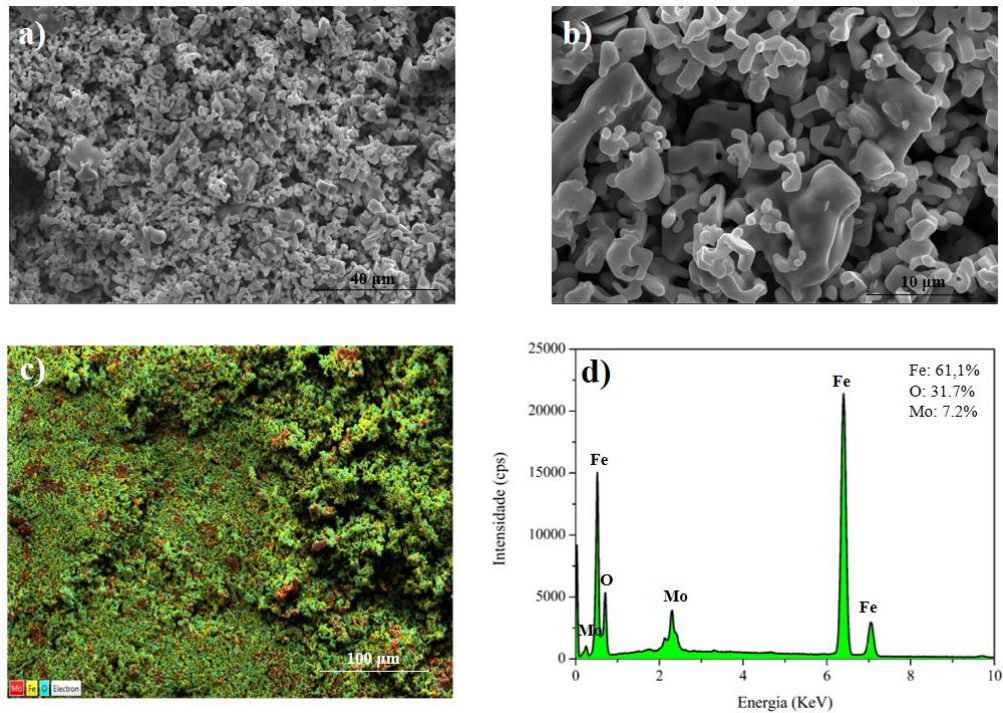
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite analisar a superfície de um material em escala ainda menores do que um microscópio óptico tradicional permite. Para a área de cerâmicas ela se torna bastante importante para a avaliação das dimensões dos grãos e suas morfologias, além de mostrar como estão ordenados e direcionados. Aliado a técnica de energia dispersiva de raios-x (EDS), é possível ver a distribuição de um determinado elemento na superfície e também se há contaminação no mesmo.

As micrografias da superfície da peça de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sinterizada a 800 °C sem adição da mistura fundente são apresentadas na Figura 14. Na Figura 14(a) foi utilizada uma magnificação de 3000 X e é possível notar um grande aglomerado homogêneo dos grãos do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ com dimensões variando de 3 a 10 μm . O mapeamento da superfície utilizando a técnica de energia dispersiva de raios-X é apresentada na Figura 14 (c) e o espectro resultante é apresentado na Figura 14 (d). O mapeamento e o espectro mostram uma baixa concentração de Mo na superfície da peça sinterizada, quantidade essa bem menor do que o esperado pela estequiometria do óxido avaliado. Para a fórmula $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ o Mo compõe 48,66% da massa deste óxido, enquanto é observado apenas 7,2% deste elemento na superfície. De acordo com os dados experimentais apresentados anteriormente, parte do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ sofreu decomposição

térmica levando a formação dos óxidos de partida Fe_2O_3 e MoO_3 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Prisco *et al.*, 2016) e a $800\text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu a volatilização do MoO_3 (Liu *et al.*, 2011), restando apenas o Fe_2O_3 na superfície da peça cerâmica.

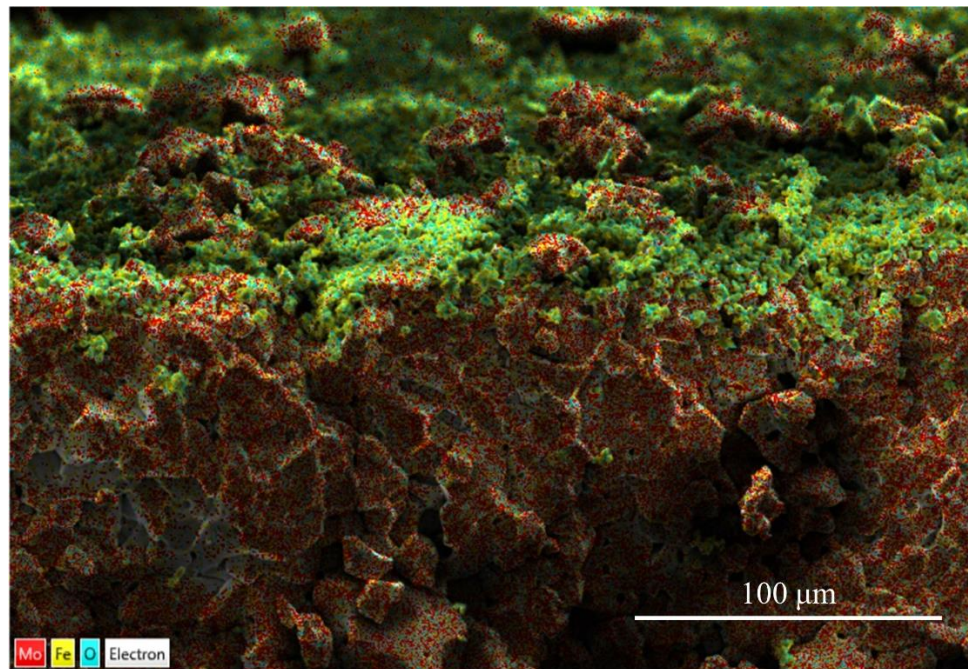
Figura 14: Micrografia superficial da peça cilíndrica de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (FMO) sinterizada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ com (a) magnificação de 3000x, (b) magnificação de 10000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico na superfície.



Fonte: Próprio autor.

Essa diferença de composição é melhor evidenciada a partir do mapeamento da superfície da secção transversal da peça cilíndrica de FMO que é apresentada na Figura 15. A superfície e o interior são bastante distintos em composição. A superfície é apresentada na cor verde, devido a carência de molibdênio, que é representado pela cor vermelha, enquanto a superfície é apresentada em cor vermelha, devida a maior concentração de molibdênio no interior da peça.

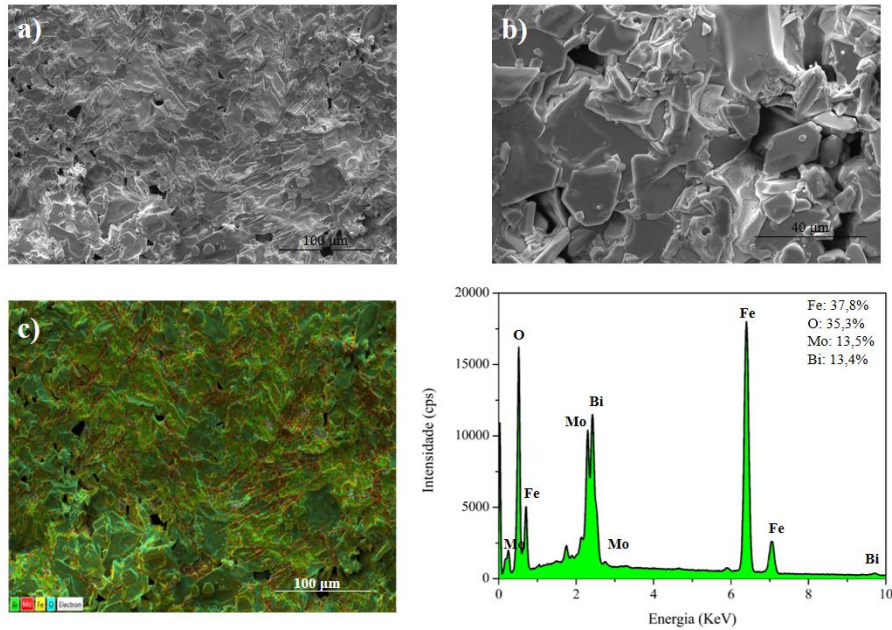
Figura 15: Mapeamento da secção transversal da peça cilíndrica FMO utilizando a técnica de EDS.



Fonte: Próprio autor.

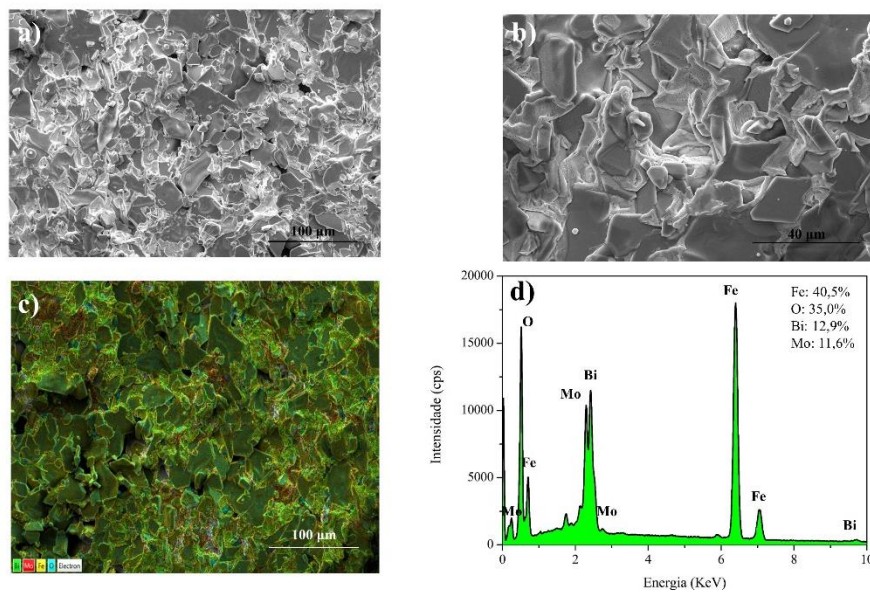
O mesmo procedimento foi realizado para o FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5% e estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18 respectivamente. Para todas as peças contendo a mistura fundente é possível observar um maior tamanho para o grão do material e a formação da fase líquida proveniente do fundente. Para todas são observados tamanhos de grão com tamanhos entre 20 e 30 μm . Tohidifar relata em seu trabalho que a adição dessa mistura fundente aumenta o tamanho do grão devido ao fluxo de fase líquida que promove a dissolução e difusão do grão do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (Tohidifar, 2018). Apesar de um maior tamanho de grão na superfície, essas peças também apresentaram uma superfície rica em Fe e pobre em Mo, assim com a peça sem adição de fundente, indicando que também ocorreu a decomposição térmica nos óxidos utilizados para a formação do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ e a posterior volatilização do MoO_3 .

Figura 16: Micrografia da superfície da peça cilíndrica de FMO 2,5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico na superfície.



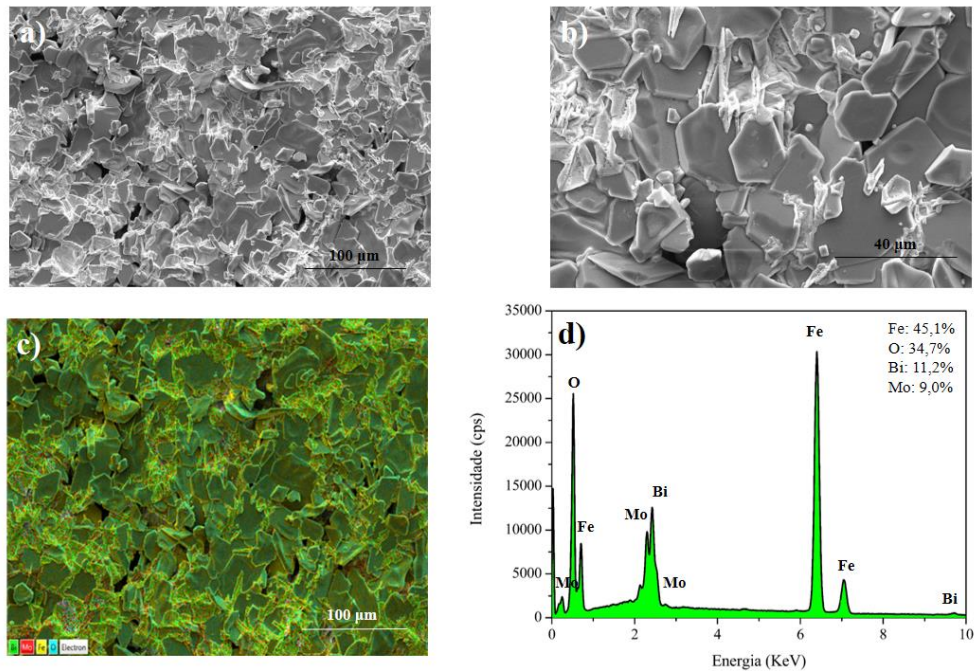
Fonte: Próprio autor

Figura 17: Micrografia da superfície da peça cilíndrica FMO 5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico na superfície.



Fonte: Próprio autor.

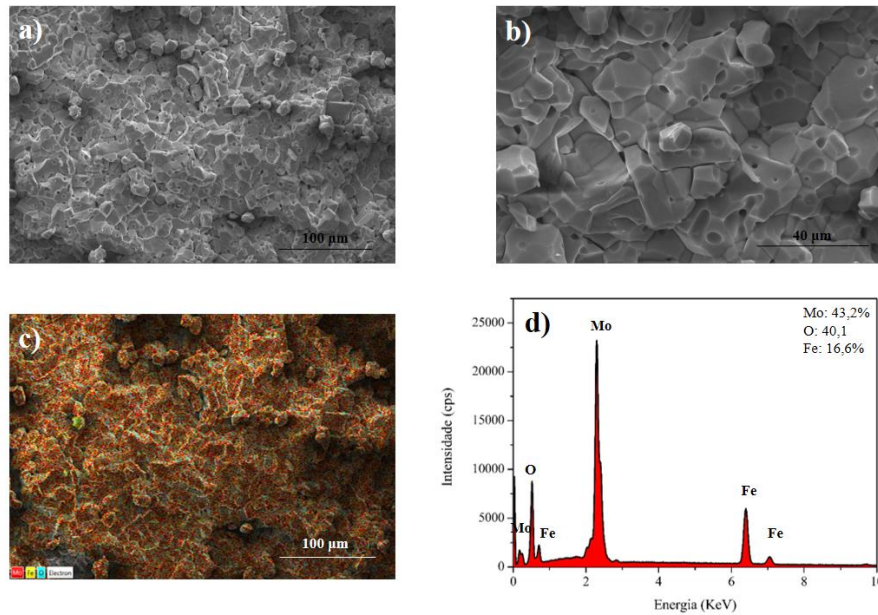
Figura 18: Micrografia da superfície da peça cilíndrica FMO 7,5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico na superfície.



Fonte: Próprio autor.

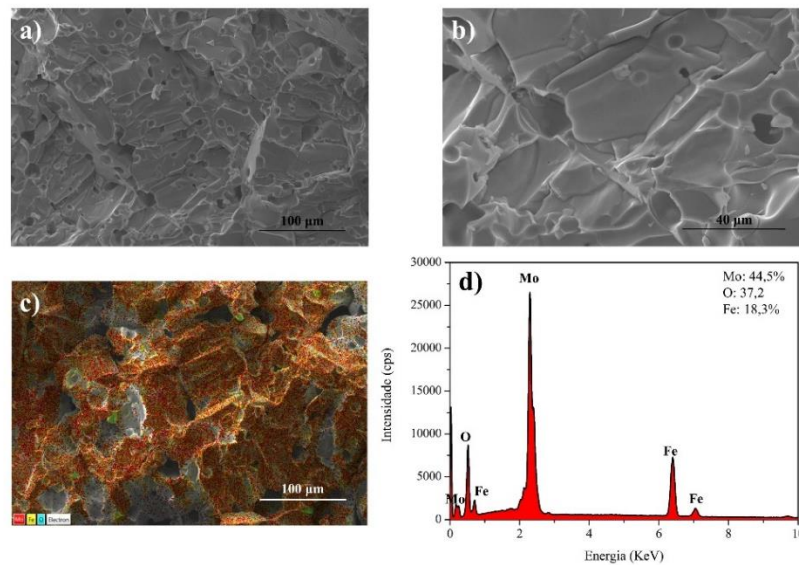
Além da superfície, o interior das peças FMO, FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5% foram avaliadas pela MEV e são apresentadas nas Figuras 19, 20, 21 e 22, respectivamente. Nelas é possível observar o grão com dimensões próximas a 40 µm, tamanho superior aos grãos encontrados nas superfícies das mesmas. Além disso, os mapeamentos realizados pelas técnicas de EDS são apresentados nas Figuras 19 (c), 20 (c), 21 (c) e 22 (c) mostram que o interior de cada uma das peças apresenta uma maior quantidade de molibdênio em relação à superfície, quantidade essa bem próxima do valor calculado pela estequiometria do óxido, mostrando que a composição do material no interior da peça sofreu poucas modificações. A decomposição térmica do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ superficial depositando Fe_2O_3 em sua superfície abrandou maiores modificações estruturais e composicionais no interior de cada peça.

Figura 19: Micrografia do interior da peça cilíndrica de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (FMO) sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico.



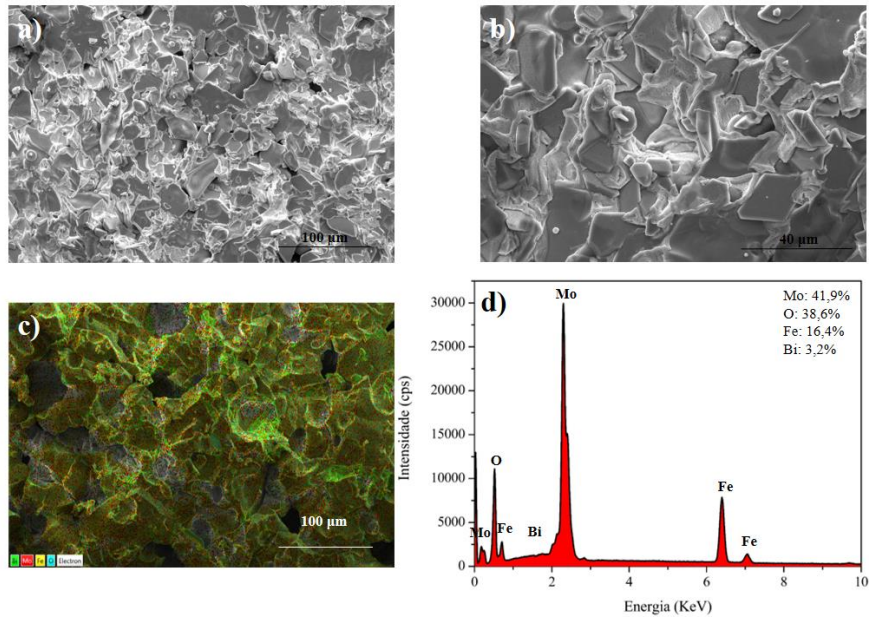
Fonte: Próprio autor.

Figura 20: Micrografia do interior da peça cilíndrica FMO 2,5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico.



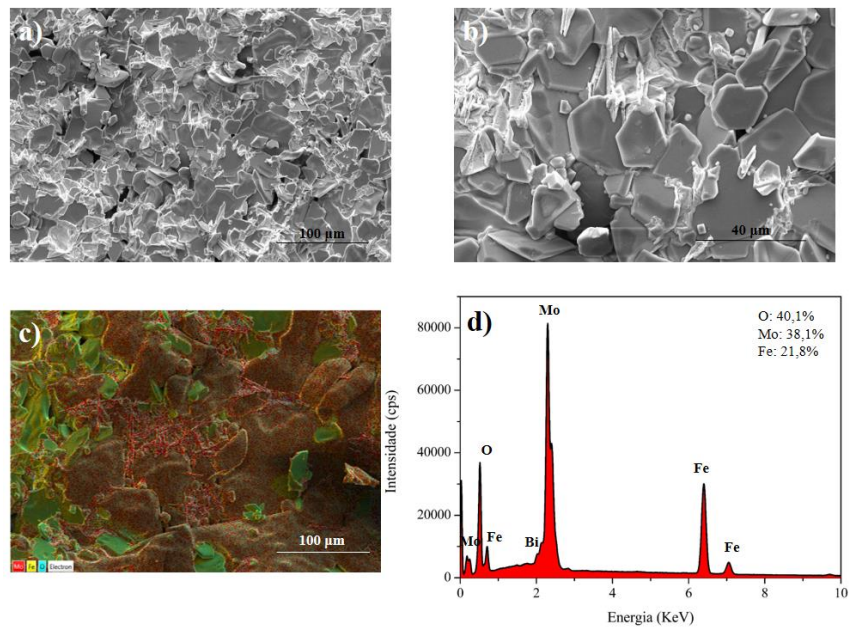
Fonte: Próprio autor.

Figura 21: Micrografia do interior da peça cilíndrica FMO 5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico.



Fonte: Próprio autor.

Figura 22: Micrografia do interior da peça cilíndrica FMO 7,5% sinterizada a 800 °C com (a) magnificação de 1000x, (b) magnificação de 3000x, (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) concentrações de cada elemento químico.



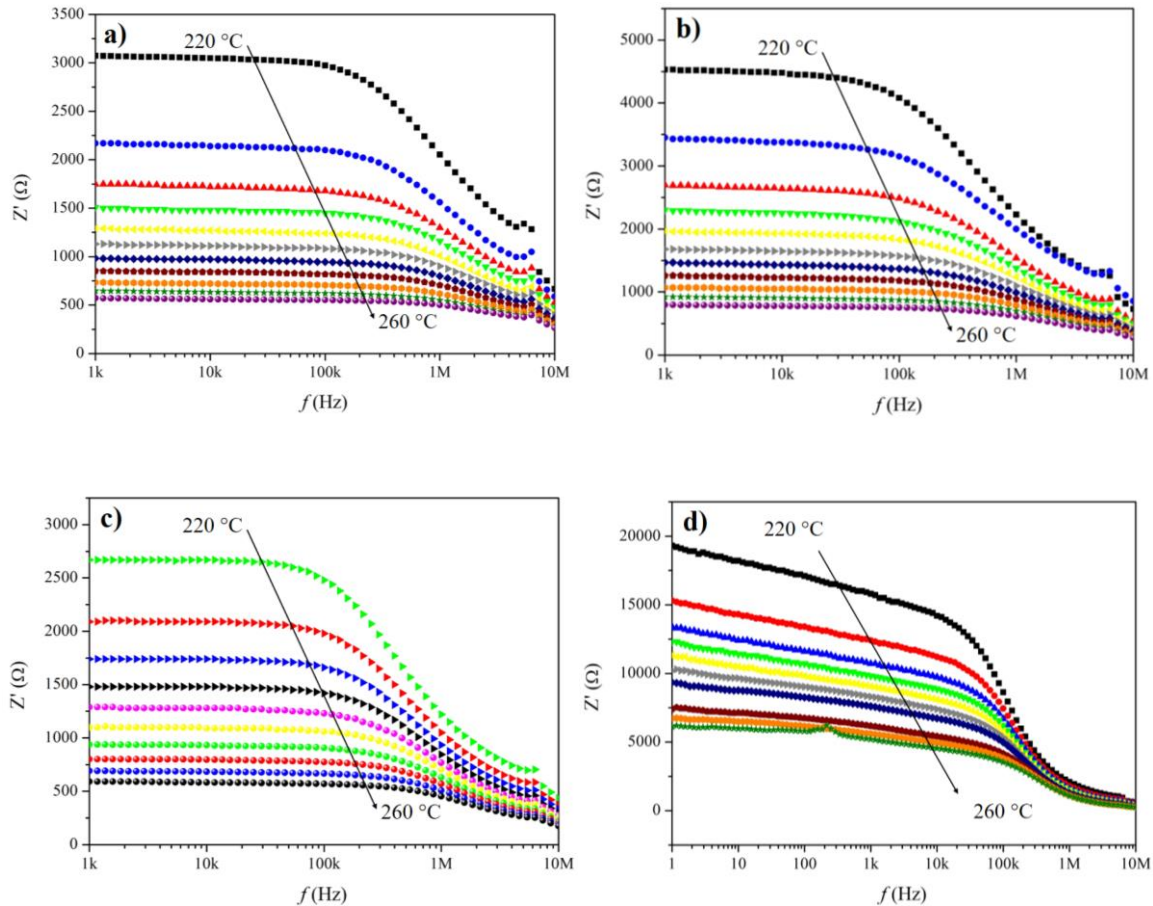
Fonte: Próprio autor.

As dimensões e a massa das peças foram obtidas e foi realizado o cálculo de densidade para as mesmas. De acordo com Tohidifar (Tohidifar, 2018), a adição da mistura fundente promove o crescimento do grão e a densificação durante o processo de sinterização, entretanto todas as amostras apresentaram densidade relativa em torno de $85\% \pm 2\%$, mostrando que esta mistura fundente não acarretou mudanças significativas na densificação do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ durante o processo de sinterização a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

5.5. Medidas dielétricas em radiofrequência

A técnica de espectroscopia de impedância é bastante versátil, fornecendo informações do comportamento de um determinado material na presença de um campo elétrico variável. Cada tipo de material apresenta um determinado comportamento na presença de um campo elétrico. Essas propriedades dielétricas são diretamente dependentes da temperatura e da frequência de oscilação do campo elétrico. Na Figura 23 é possível observar a relação da parte real da impedância Z' com a frequência de oscilação do campo e com a temperatura.

Figura 23: Gráfico de Z' versus f para o (a) FMO, b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5% de 220 a 260 °C.



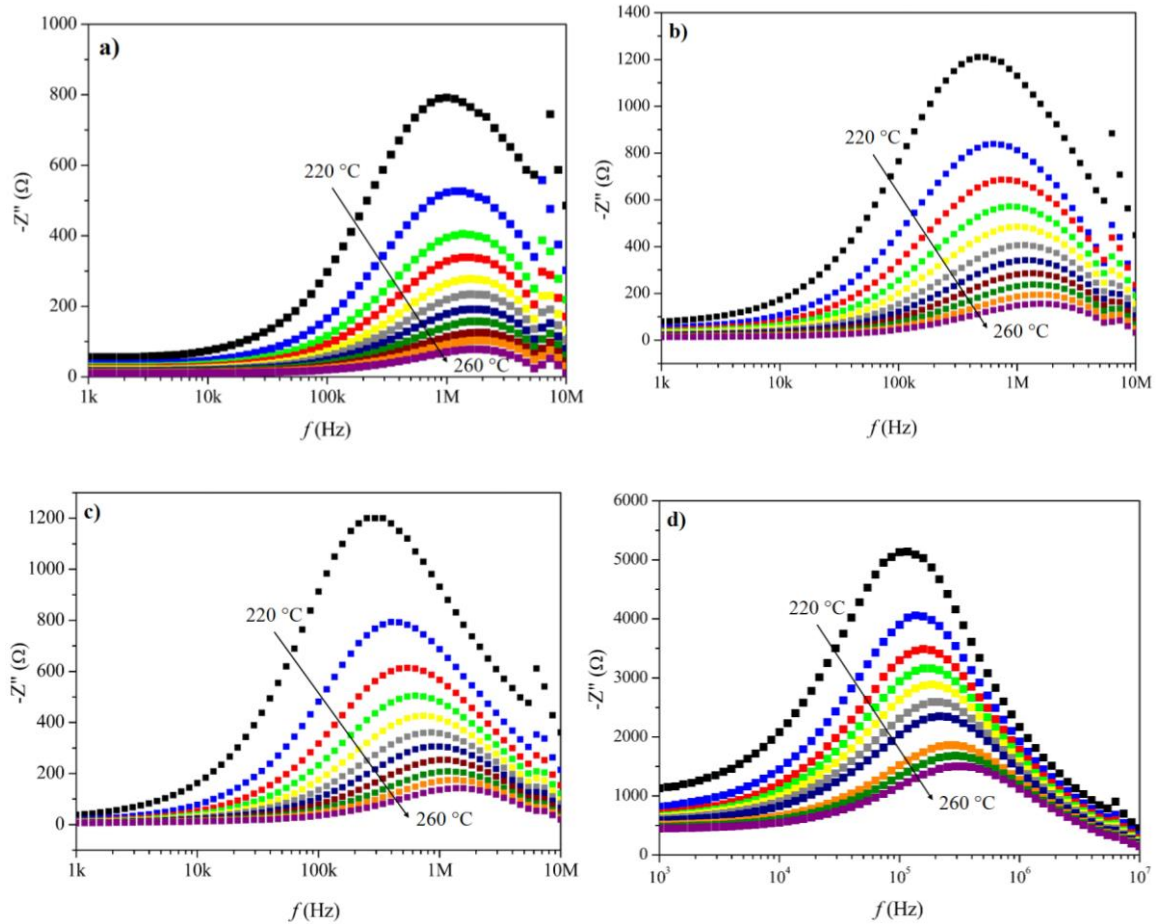
Fonte: Próprio autor.

Como Z' é a parte resistiva da impedância, a sua diminuição com a temperatura e frequência mostra que também há uma diminuição na resistência desses materiais a condução elétrica, conseqüentemente, um aumento na condutividade do mesmo. A diminuição da resistência (e conseqüentemente o aumento da condução) em torno de 1 MHz está relacionado a liberação de cargas espaciais, resultando em uma diminuição da resistência (Taher *et al*, 2015).

A análise da parte imaginária da impedância Z'' também foi realizada com o objetivo de observar sua dependência com a temperatura e com a frequência do campo elétrico. Para as amostras FMO, FMO2,5% e FMO 5% é possível observar um pico em torno de 1 MHz, enquanto para a amostra FMO 7,5% esse pico está na região de 100 kHz. Os gráficos apresentados na Figura 24 mostram o aumento de Z'' com a frequência e o seu posterior

decaimento, indicando que nestes picos estão acontecendo um processo de relaxação (Trabelsi *et al.*, 2017).

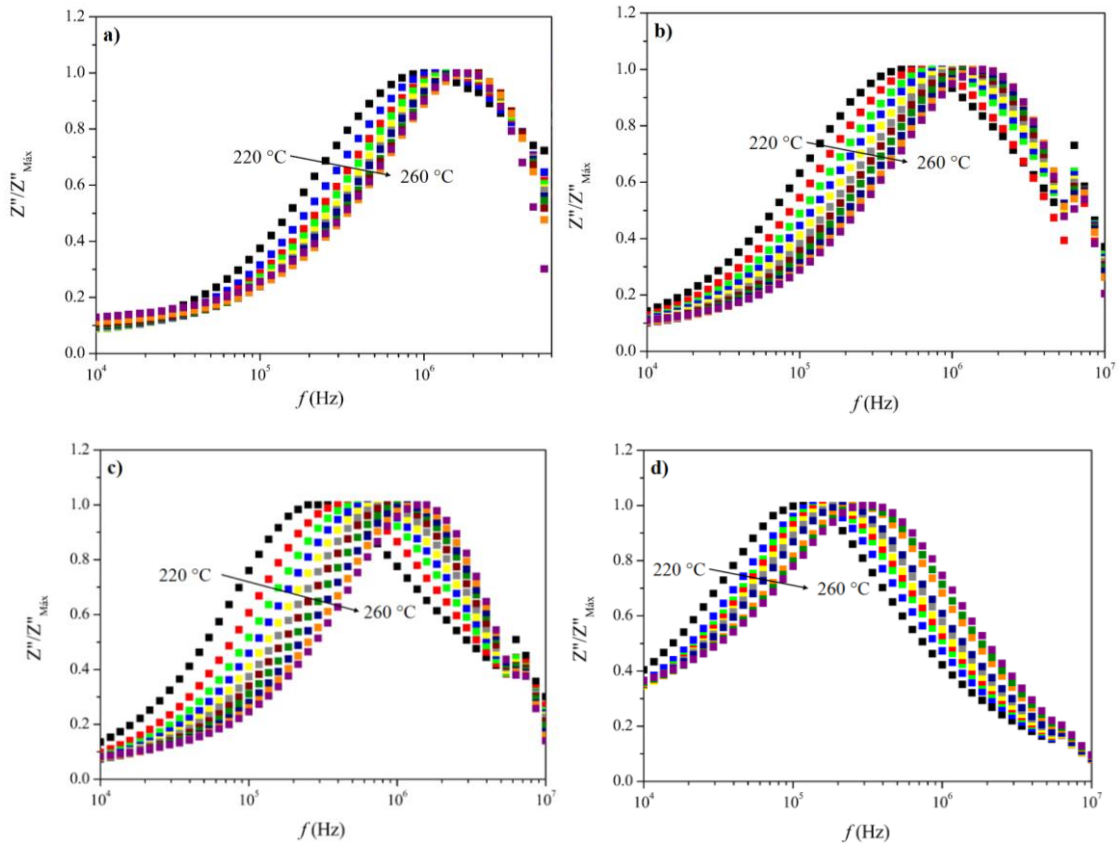
Figura 24: Gráfico de $-Z''$ versus f para o (a) FMO, b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5% de 220 a 260 °C.



Fonte: Próprio autor.

Com aumento da temperatura, o pico é deslocado para valores maiores de frequência, indicando que o processo de relaxação é um processo ativado termicamente (Paiva *et al.*, 2018), realizando a normalização do eixo $-Z''$, observa-se o deslocamento desses picos para valores de maiores frequências (Figura 25).

Figura 25: Gráfico de $-Z''$ versus f normalizados para o (a) FMO, b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5% de 220 a 260 °C.



Fonte: Próprio autor.

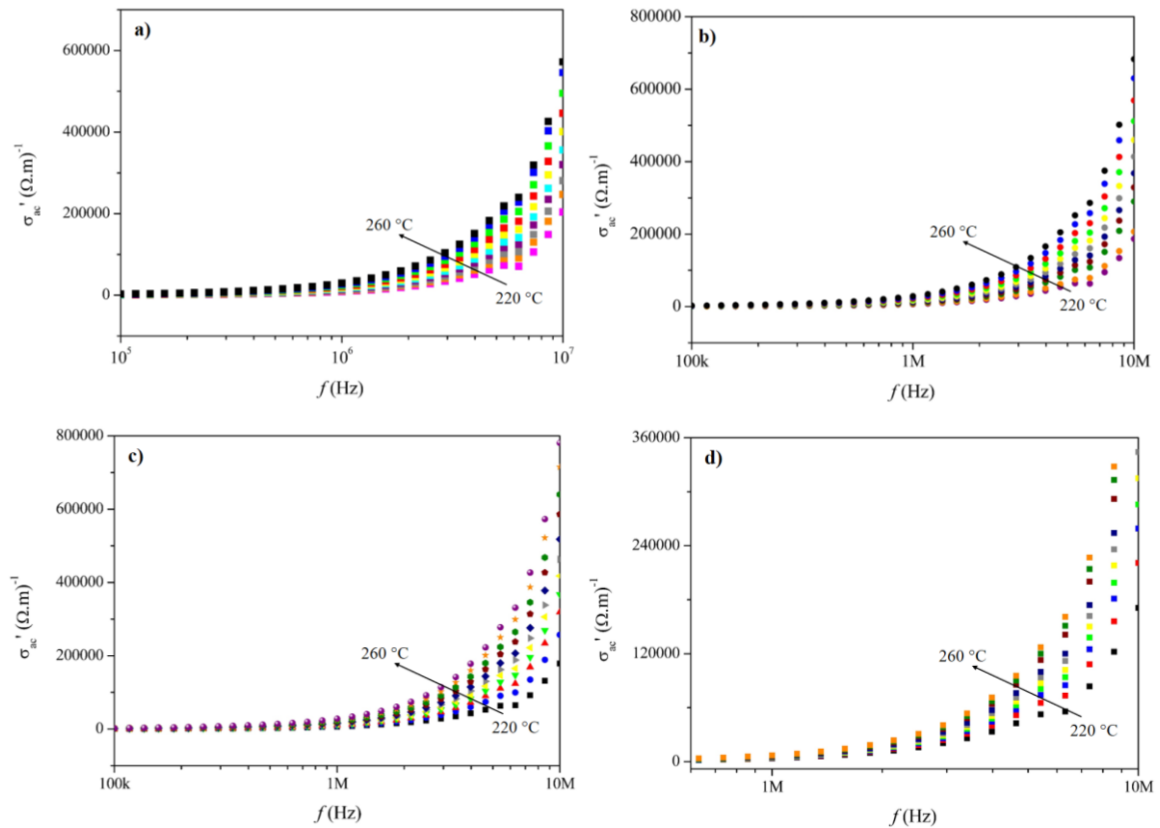
O deslocamento desse pico com o aumento da temperatura é um processo termicamente ativado e pode ser descrito segundo a equação de Arrhenius (equação 12):

$$\ln f_{\text{Máx}} = \ln f_0 - \frac{E_a}{K_b T} \quad (12)$$

Em que $f_{\text{Máx}}$ é a frequência em que Z'' é máxima, $\ln f_0$ é a frequência característica do fônon, E_a é a energia de ativação do processo, K_b a constante de Boltzmann e T a temperatura em K (Megdiche *et al*, 2014).

Outro fator que comprova essa dependência térmica é o aumento da condutividade σ_{ac} com o aumento da temperatura, mantendo a frequência do campo elétrico constante, como mostrado na Figura 26.

Figura 26: Gráficos de σ_{ac}' versus f para as cerâmicas (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5% de 220 a 260 °C.



Fonte: Próprio autor.

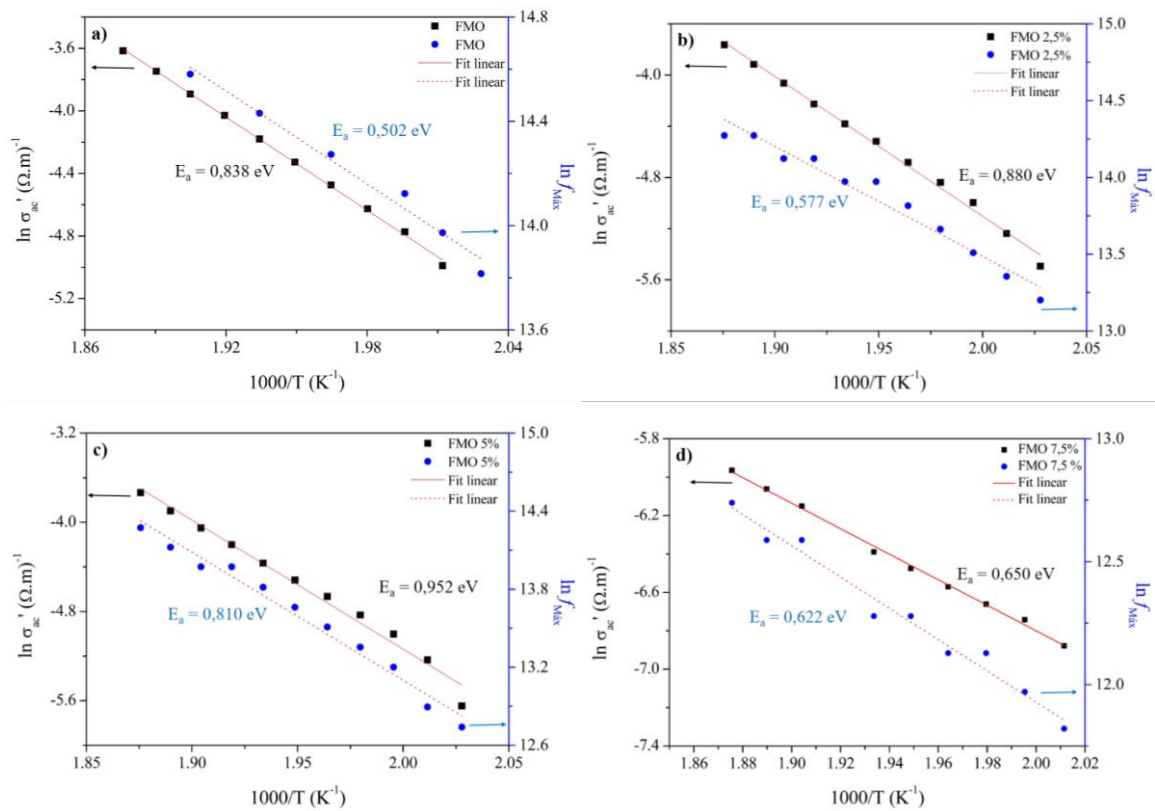
Esse deslocamento acontece segundo a equação de Arrhenius (equação 13):

$$\ln \sigma'_{ac} = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{K_b T} \quad (13)$$

Em que σ_{ac}' é a parte real da condutividade em corrente alternada, σ_0 é a condutividade em corrente contínua, E_a é a energia de ativação do processo, K_b é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin (Paiva *et al.*, 2016).

Utilizando os dois formalismos da equação de Arrhenius (equações 10 e 11) é possível encontrar a energia de ativação desse processo através da análise do coeficiente angular do gráfico de $\ln \sigma'_{ac}$ versus $\frac{1000}{T}$ e $\ln f_{Máx}$ versus $\frac{1000}{T}$ que são apresentados na Figura 27.

Figura 27: Energia de ativação pelos formalismos $\ln \sigma'_{ac}$ versus $\frac{1000}{T}$ e $\ln f_{M\acute{a}x}$ versus $\frac{1000}{T}$ para (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5%.



Fonte: Próprio autor.

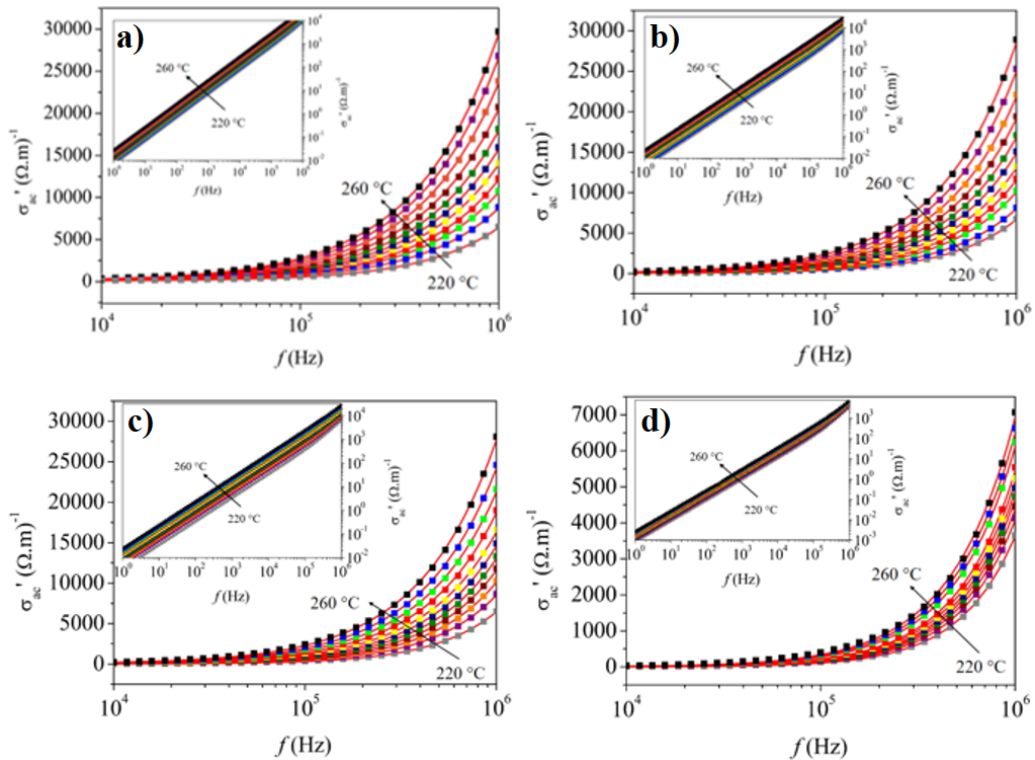
Os valores de energia de ativação são apresentados na Figura 27. A adição da mistura fundente influencia diretamente nesse processo, mostrando que o aumento da concentração dessa mistura aumenta a energia de ativação, com exceção da peça contendo 7,5% da mistura. Analisando o formalismo $\ln \sigma'_{ac}$ versus $\frac{1000}{T}$ observa-se que a peça sem adição de fundente apresentou energia de ativação de 0,838 eV. As energias de ativação das peças com 2,5% e 5% foram 0,88 eV e 0,952 eV respectivamente, enquanto a peça que contém 7,5% de fundente apresentou energia de ativação de 0,650 eV. Já pelo formalismo $\ln f_{M\acute{a}x}$ versus $\frac{1000}{T}$ as diferentes composições apresentaram valores de energia de ativação menores em relação ao formalismo anteriormente apresentado. O FMO apresentou a menor energia de ativação de 0,502 eV, enquanto o FMO 7,5% apresentou a maior energia de 0,622 eV.

Analisando os gráficos de σ'_{ac} versus f para cada uma das amostras apresentados na Figura 28 é possível perceber que a condutividade para cada uma delas segue a lei da potência de Jonscher (Macdonald e Barsoukov, 2005):

$$\sigma_{ac}' = A\omega^s \quad (14)$$

Em que σ_{ac}' é a condutividade ac do material, A é uma constante de temperatura que está relacionada com o poder de polarizabilidade e s é o expoente da lei de potência e descreve o grau de interação dos íons móveis e o ambiente que o rodeia (Megdiche *et al*, 2014).

Figura 28: Gráficos de σ_{ac}' versus f para as amostras (a) FMO, (b) FMO 2,5%, (c) FMO 5% e (d) FMO 7,5%.

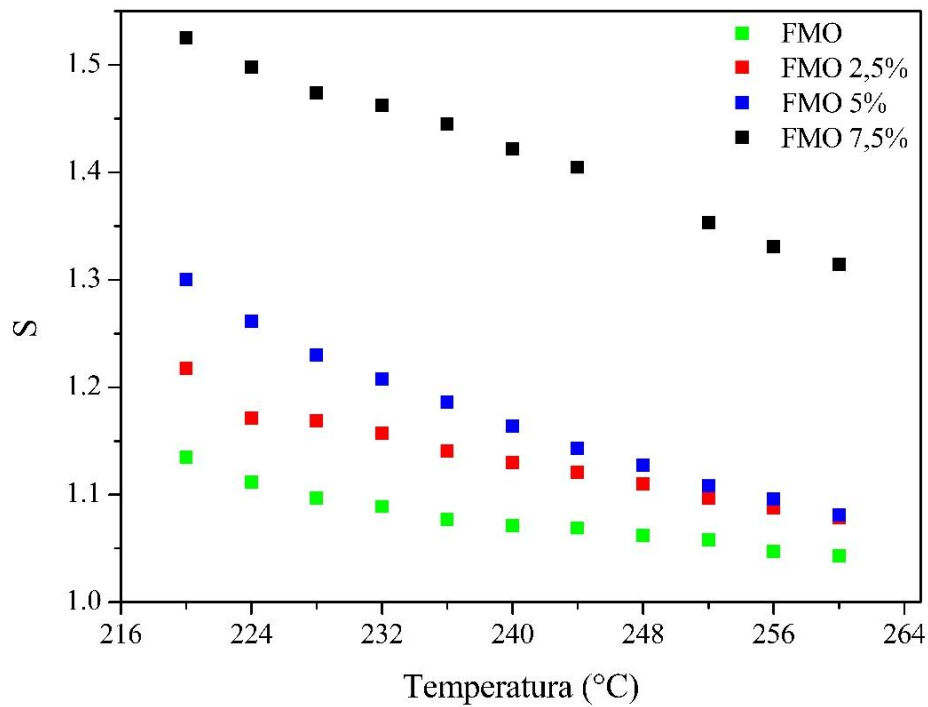


Fonte: Próprio autor.

Os gráficos de σ_{ac}' versus f mostram que a condutividade aumenta com o aumento da frequência a temperatura constante e também mostra um aumento na condutividade com o aumento da temperatura. Com ambos os eixos apresentados em escala logarítmica (*inset*) é possível notar um comportamento linear para a faixa de temperatura analisada, o que indica que nessa região o mecanismo de condução não sofre modificações.

A partir dos valores de s retirado para cada uma das curvas e analisando a sua dependência com a temperatura é possível determinar o mecanismo de condução dominante nesse tipo de material. A dependência de s com a temperatura é avaliada no gráfico apresentado na Figura 29.

Figura 29: Gráfico de s versus T para o FMO, FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5%.



Fonte: Próprio autor.

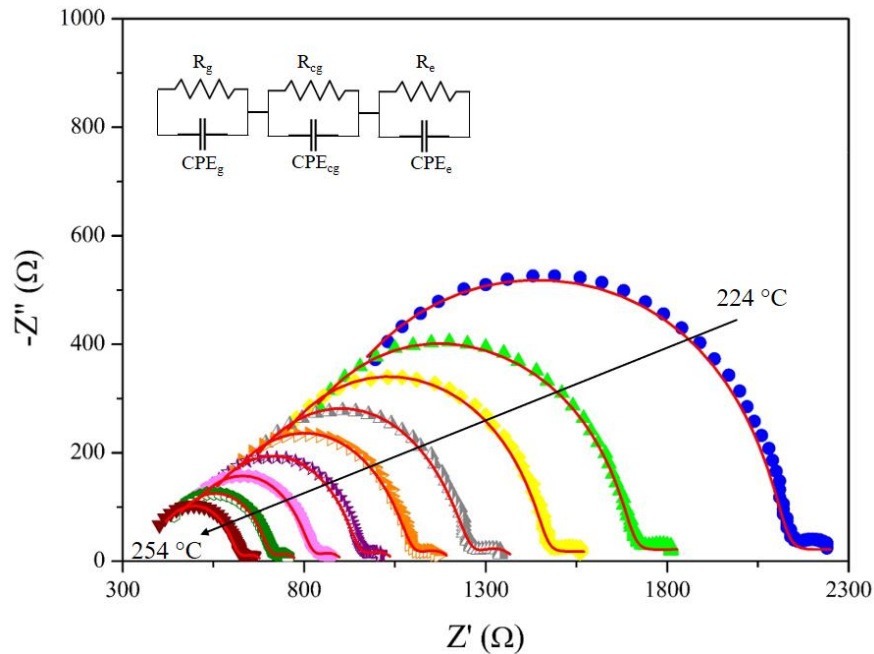
Para todas as amostras e na faixa de temperatura avaliada, os valores de S são todos maiores do que 1, o que indica que saltos localizados desempenham um papel importante no mecanismo de movimento por salto (Coşkun *et al.*, 2018).

Além disso, os valores de S diminuem com o aumento da temperatura, o que indica que o mecanismo de condução que mais se adequa a esse tipo de material é o mecanismo “*correlated barrier hopping*” (CBH) (Nasri *et al.*, 2016). Nesse modelo, os portadores de “saltam” entre sítios sobre uma barreira de potencial existente entre os mesmos (Nasri *et al.*, 2016).

Os gráficos de Z'' versus Z' também foram avaliados e mostram semicírculos depreciados em relação ao eixo Z'' , indicando um modelo não-Debye (Macdonald e Barsoukov, 2005). As regiões de menores frequências se encontram no lado direito de cada diagrama e informa as contribuições resistivas e capacitivas do contorno de grão da cerâmica, enquanto a região mais a esquerda se encontram as maiores frequências e traz informações das contribuições resistivas e capacitivas do grão (Trabelsi *et al.*, 2017). O comportamento de um material cerâmico geralmente pode ser descrito por um circuito equivalente do tipo R-CPE, que dão informações resistivas e capacitivas do grão, contorno de grão e efeito de eletrodo. Para a amostra FMO essas contribuições foram determinadas utilizando um ajuste não linear a partir

do circuito equivalente apresentado no *inset* da Figura 30. As contribuições capacitivas e resistivas são apresentadas na Tabela 5.

Figura 30: Gráfico de $-Z''$ versus Z' para o FMO de 224 °C a 254 °C.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Ajuste dos parâmetros elétricos para o FMO.

T (°C)	Grão			Contorno de grão			E. de eletrodo		
	R_g (Ω)	C_g (F)	n_g	R_{cg} (Ω)	C_{cg} (F)	N_{cg}	R_e (Ω)	C_e (F)	n_e
224	971,24	$7,83 \times 10^{-10}$	0,90	1168,10	$7,23 \times 10^{-8}$	0,48	220,71	$2,68 \times 10^{-4}$	0,43
228	844,17	$9,13 \times 10^{-10}$	0,88	887,10	$6,53 \times 10^{-7}$	0,35	158,79	$3,47 \times 10^{-4}$	0,44
232	759,56	$1,01 \times 10^{-9}$	0,88	754,87	$6,92 \times 10^{-6}$	0,21	113,49	$4,07 \times 10^{-4}$	0,47
236	593,10	$8,94 \times 10^{-10}$	0,90	716,96	$1,23 \times 10^{-5}$	0,18	80,89	$4,76 \times 10^{-4}$	0,50
240	486,65	$9,19 \times 10^{-10}$	0,91	660,80	$1,42 \times 10^{-5}$	0,18	66,25	$6,13 \times 10^{-4}$	0,49
244	377,49	$8,55 \times 10^{-10}$	0,95	621,55	$1,31 \times 10^{-5}$	0,19	54,20	$6,14 \times 10^{-4}$	0,52
248	293,47	$8,37 \times 10^{-10}$	0,94	571,64	$1,37 \times 10^{-5}$	0,19	45,75	$6,96 \times 10^{-4}$	0,52
252	224,42	$8,96 \times 10^{-10}$	0,96	520,43	$1,40 \times 10^{-5}$	0,20	39,36	$7,59 \times 10^{-4}$	0,52
256	169,70	$7,54 \times 10^{-10}$	0,98	448,48	$1,42 \times 10^{-5}$	0,20	32,83	$8,55 \times 10^{-4}$	0,53

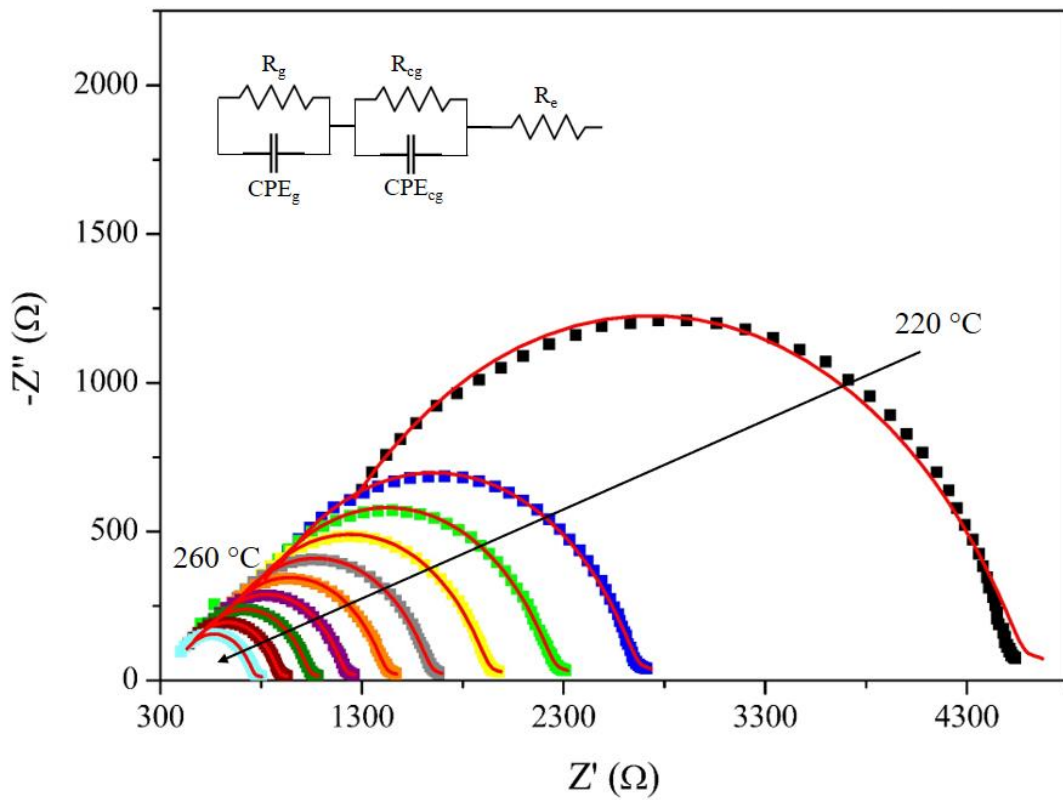
Fonte: Próprio autor.

Como mostrado nos formalismos anteriores: Z' versus f e σ_{ac}' versus f as resistências do grão, do contorno de grão e eletrodo diminuem com o aumento da temperatura. Isso também

é comprovado pelo aumento do valor de n com o aumento da temperatura, informando o aumento do caráter capacitivo de cada elemento.

As demais simulações foram realizadas para as outras composições FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5% e são apresentadas respectivamente nas Figuras 31, 32 e 33 e suas contribuições capacitivas e resistivas são apresentadas respectivamente nas Tabelas 6, 7 e 8.

Figura 31: Gráfico de $-Z''$ versus Z' para o FMO 2,5% de 220 °C a 260 °C.



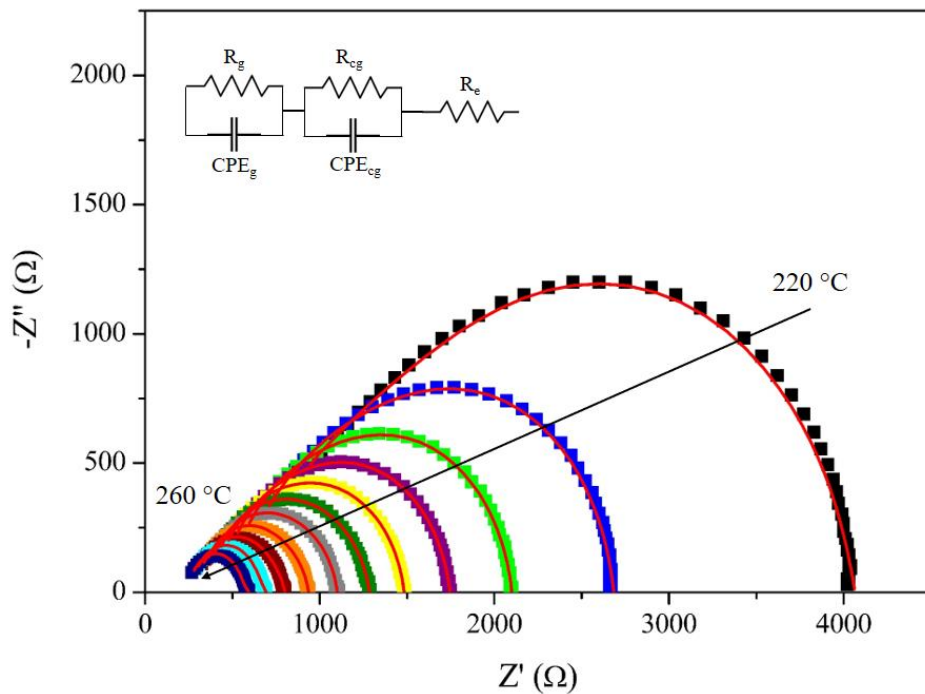
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6: Ajuste dos parâmetros elétricos para o FMO 2,5%.

T (°C)	Grão			Contorno de grão			E. de eletrodo
	R _g (Ω)	C _g (F)	n _g	R _{cg} (Ω)	C _{cg} (F)	n _{cg}	R _e (Ω)
220	3754,90	3,90x10 ⁻⁹	0,74	140,88	8,03x10 ⁻⁸	0,82	851,20
228	2026,80	3,58x10 ⁻⁹	0,77	133,18	6,08x10 ⁻⁵	0,58	638,97
232	1642,00	3,28x10 ⁻⁹	0,78	154,95	1,41x10 ⁻⁴	0,46	597,37
236	1361,30	3,16x10 ⁻⁹	0,79	148,78	1,88x10 ⁻⁴	0,42	549,88
240	1113,70	3,01x10 ⁻⁹	0,80	141,44	2,53x10 ⁻⁴	0,38	504,54
244	910,36	2,78x10 ⁻⁹	0,82	152,02	3,45x10 ⁻⁴	0,33	474,70
248	746,95	2,78x10 ⁻⁹	0,82	131,22	3,66x10 ⁻⁴	0,33	439,33
252	605,51	2,79x10 ⁻⁹	0,83	125,38	4,72x10 ⁻⁴	0,30	402,81
256	474,26	2,53x10 ⁻⁹	0,85	127,42	5,54x10 ⁻⁴	0,27	377,29
260	361,78	2,39x10 ⁻⁹	0,87	137,10	7,02x10 ⁻⁶	0,23	355,69

Fonte: Próprio autor.

Figura 32: Gráfico de $-Z''$ versus Z' para o FMO 5% de 220 °C a 260 °C.

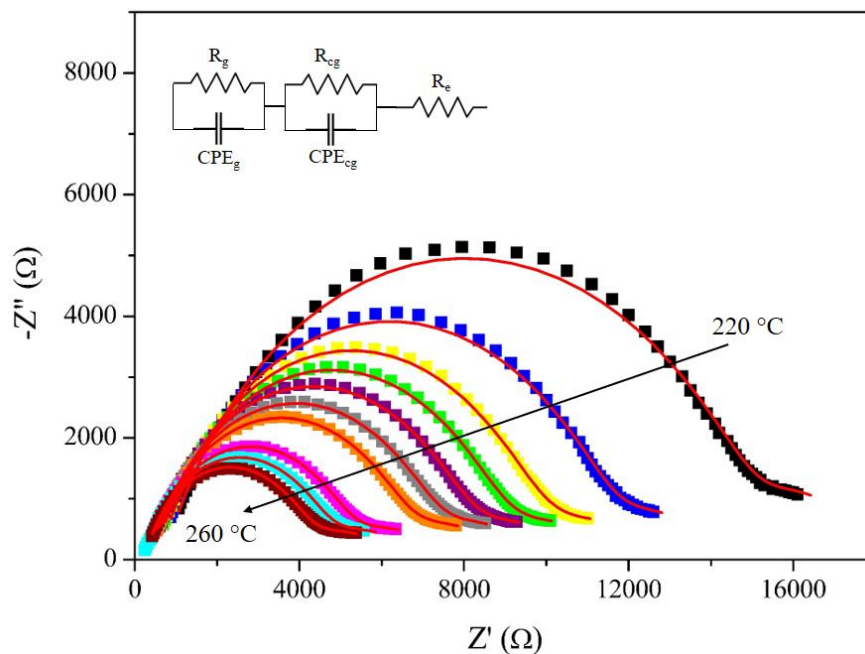


Fonte: Próprio autor.

Tabela 7: Ajuste dos parâmetros elétricos para o FMO 5%.

T (°C)	Grão			Contorno de grão			E. de eletrodo
	R _g (Ω)	C _g (F)	n _g	R _{cg} (Ω)	C _{cg} (F)	n _{cg}	R _e (Ω)
220	2227,40	1,09x10 ⁻⁹	0,90	1305,60	9,26x10 ⁻⁹	0,69	531,54
224	1173,40	9,85x10 ⁻¹⁰	0,94	987,44	3,16x10 ⁻⁹	0,79	522,98
228	487,54	6,87x10 ⁻¹⁰	0,92	1123,60	1,37x10 ⁻⁹	0,91	488,52
232	283,44	2,81x10 ⁻¹⁰	0,99	1014,60	1,53x10 ⁻⁹	0,89	447,56
236	274,60	3,29x10 ⁻¹⁰	0,99	802,00	1,94x10 ⁻⁹	0,89	406,80
240	262,43	3,82x10 ⁻¹⁰	1,00	651,75	3,42x10 ⁻⁹	0,86	370,58
244	331,16	3,78x10 ⁻¹⁰	0,99	421,93	4,49x10 ⁻⁹	0,87	347,11
248	339,89	3,26x10 ⁻¹⁰	1,00	280,09	1,26x10 ⁻⁸	0,84	316,31
252	359,60	3,83x10 ⁻¹⁰	0,99	144,30	8,69x10 ⁻⁸	0,76	297,07
256	353,59	5,17x10 ⁻¹⁰	0,97	72,24	3,36x10 ⁻⁶	0,59	267,76
260	306,09	4,19x10 ⁻¹⁰	0,93	65,13	5,74x10 ⁻⁶	0,56	250,05

Fonte: Próprio autor.

Figura 33: Gráfico de $-Z''$ versus Z' para o FMO 7,5% de 220 °C a 260 °C.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8: Ajuste dos parâmetros elétricos para o FMO 7,5%.

T (°C)	Grão			Contorno de grão			E. de eletrodo
	R _g (Ω)	C _g (F)	n _g	R _{cg} (Ω)	C _{cg} (F)	N _{cg}	Re (Ω)
220	14447,00	2,46x10 ⁻⁹	0,76	2651,90	1,10x10 ⁻⁶	0,71	705,81
224	10819,00	1,97x10 ⁻⁹	0,78	2906,70	4,57x10 ⁻⁶	0,53	583,32
228	8281,50	1,28x10 ⁻⁹	0,82	5458,30	1,15x10 ⁻⁵	0,27	241,43
232	7672,30	1,42x10 ⁻⁹	0,82	4431,40	1,47x10 ⁻⁵	0,32	329,89
236	7072,10	1,51x10 ⁻⁹	0,82	3777,90	1,27x10 ⁻⁵	0,36	319,57
240	6424,60	1,62x10 ⁻⁹	0,81	3365,50	1,01x10 ⁻⁵	0,39	303,97
244	5803,70	1,65x10 ⁻⁹	0,81	3141,30	9,41x10 ⁻⁶	0,40	301,46
252	4487,40	1,59x10 ⁻⁹	0,82	2970,60	1,07x10 ⁻⁵	0,39	224,10
256	4016,60	1,62x10 ⁻⁹	0,82	2776,80	1,04x10 ⁻⁵	0,39	197,40
260	3584,10	1,60x10 ⁻⁹	0,83	2683,60	1,12x10 ⁻⁵	0,39	204,64

Fonte: Próprio autor.

Inicialmente é possível notar que a inserção da mistura fundente tornou a contribuição de efeito de eletrodo puramente resistiva, eliminando qualquer contribuição capacitiva. Além disso, para todas as amostras, o aumento da temperatura levou a diminuição do valor de n do contorno de grão, indicando um aumento no caráter resistivo desse elemento para cada uma das amostras.

Além disso foram avaliadas o coeficiente térmico da capacitância (TCC), que indica o quanto a capacitância do material varia com a variação de temperatura. Esse parâmetro foi calculado medindo a diferença entre a capacitância a 25 °C e 100°C nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 1 MHz e são apresentados na Tabela 9:

Tabela 9: Coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) para FMO, FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5%.

Composição	TCC (ppm/°C)			
	100 Hz	1 kHz	10 kHz	1 MHz
FMO	2986,91	4966,44	-0,031	-1631,75
FMO 2,5%	403468,83	210034,36	71070,34	63636,36
FMO 5%	5637,25	4444,44	-1782,05	-1956,45
FMO 7,5%	20747,38	18966,13	-0,001	-0,003

Fonte: Próprio autor.

A peça FMO 2,5% foi a que apresentou maior valor de TCC para todas as frequências, mas também foi a única que apresentou variação positiva para todas as temperaturas. A peça FMO 7,5% não é muito estável em baixas frequências, mas praticamente não apresenta variação de capacitância em altas frequências. Já as peças FMO e FMO 5% apresentaram valores bem baixos de TCC podendo ser aplicados como capacitores de Classe 1 segundo a classificação da *International Electrotechnical Commission* (IEC) e da *Electronic Industries Alliance* (EIA) (IEC/EM 60384-1, IEC/EM 60384-8/9/21/22 e EIA RS-198) (Paiva, D. V.M. *et al.*, 2018).

5.6. Medidas dielétricas em micro-ondas

A técnica da cavidade ressonante é bastante útil para a determinação das propriedades dielétricas de um material. A técnica desenvolvida por Hakki-Coleman utiliza um arranjo de placas condutoras paralelas, que possui dimensões bem maiores do que o material a ser analisado, fazendo com que as placas possam ser consideradas infinitas e o efeito de borda pode ser desconsiderado. O modo avaliado para a determinação da constante dielétrica em micro-ondas foi o modo TE_{011} , pois esse modo carrega a maior parte da energia da onda eletromagnética. Além disso, o modo TE_{011} sofre poucas interferências quando a cavidade ressonante é alterada em relação à altura das placas condutoras, ou seja, esse modo elimina a contribuição da camada de ar entre o dielétrico e a placa condutora (Sebastian, 2010). As constantes dielétricas ϵ_r e fator qualidade e coeficientes de temperatura de frequência ressonante são apresentados na Tabela 10:

Tabela 10: Propriedades dielétricas das peças cerâmicas a FMO, FMO 2,5%, FMO 5% e FMO 7,5% em micro-ondas determinadas pela técnica Hakki-Coleman.

Composição	ϵ_r	$tg\delta$	$Q \times f$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)
FMO	9,331	$9,452 \times 10^{-4}$	14132,35	-6,55
FMO 2,5%	9,698	$6,518 \times 10^{-4}$	16054,24	-30,08
FMO 5%	9,563	$6,979 \times 10^{-4}$	14691,35	-62,99
FMO 7,5%	9,487	$7,154 \times 10^{-4}$	14439,76	-4,35

Fonte: Próprio autor.

A adição da mistura fundente não propiciou grandes mudanças nas propriedades dielétricas das peças cerâmicas de $Fe_2Mo_3O_{12}$. Todas as composições apresentaram baixos valores de $tg \delta$ na região de micro-ondas e as que contém a mistura fundente apresentaram perdas ainda menores do que o bulk de FMO. Esse fenômeno não é esperado na maioria dos casos e pode estar relacionado com a fase fundida entre os grãos do $Fe_2Mo_3O_{12}$ formada pelo Bi_2O_3 durante o processo de sinterização (Zhang *et al.*, 2017). A maior perda foi na peça FMO

e pode estar relacionada a perdas extrínsecas devido ao menor crescimento do grão em relação as demais composições, como foi observado nas micrografias (Sebastian, 2010). Além disso, todas as composições apresentaram elevados valores de $Q \cdot x_f$, sendo a peça FMO 2,5% a que apresentou o maior valor de 16054,24, o que indica um elevado potencial para aplicação em sistemas de micro-ondas. Os valores de τ_f aumentaram em módulo com o aumento da concentração da mistura fundente até a concentração de 5% da mistura, já a composição com 7,5% não seguiu a tendência observada. Os valores de τ_f do FMO e FMO 7,5% ficaram abaixo de ± 10 ppm/ °C, o que caracterizam elas como cerâmicas com τ_f igual a zero.

6. CONCLUSÃO

A rota do estado sólido foi bastante eficiente para a produção da fase $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, produzindo a fase a temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ e sendo averiguada pela difração de raios-x, mostrando uma grande semelhança com o difratograma padrão fornecido pelo banco de dados ICSD e confirmado pelos parâmetros calculados no refinamento e técnicas complementares como a espectroscopia Raman e Mössbauer. O processo de sinterização a $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi bastante efetivo, atingindo valores de densidade relativa próximas de 87% para o FMO e valores um pouco menores para as demais composições. Além disso a microscopia eletrônica informou que as superfícies das peças cerâmicas são pobres em molibdênio, que acaba volatilizando durante o processo de sinterização, mas se mostrou importante para a manutenção da fase $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ no interior de cada peça. Também pela microscopia foi possível observar que a mistura fundente auxiliou no crescimento do grão do $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, confirmando que todas as composições que possuíam a mistura fundente apresentaram tamanhos de grão maiores do que a peça cerâmica sem a mistura. Apresentaram o padrão de semicírculo no diagrama de Nyquist de $220\text{ }^\circ\text{C}$ a $260\text{ }^\circ\text{C}$. As contribuições de grão, contorno de grão e efeito de eletrodo foram determinados utilizando um circuito equivalente do tipo R-CPE em paralelo. Para o FMO foram identificadas três contribuições do tipo R-CPE, enquanto para as demais composições a contribuição do efeito de eletrodo foi puramente resistiva e a contribuição capacitiva do contorno de grão diminuiu com o aumento da temperatura, aumentando o caráter resistivo desse elemento. As peças FMO e FMO 5% apresentaram baixos valores de TCC na frequência de 10 kHz, possibilitando suas aplicações como capacitores Classe 1. A caracterização em micro-ondas mostrou que os bulks tinham ϵ_r entre 9,3 e 9,5 e todas as composições apresentaram $\text{tg } \delta$ na ordem de grandeza de 10^{-4} e valores de $Q \times f$ acima de 10000GHz, o que indica que todas têm potencial de serem aplicados em sistemas micro-ondas. Além disso os bulks FMO e FMO 7,5% apresentaram τ_f próximos de zero (menores do que $\pm 10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$), tornando-os bons candidatos a antenas ressoadoras dielétricas.

REFERÊNCIAS

- ARANTES, V. L. **Sintering and microwave properties of zirconium tin titanate doped with select oxides**. Journal of materials engineering and performance, v. 21, n. 8, p. 1777–1784, 2012.
- ASHBY, M. F.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materials: engineering, science, processing and design**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2018.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. [s.l.] Springer, 2007. v. 716
- CHEN, A.; WU, J.; LIU, K.; CHEN, J.; XIAO, H.; CHEN, P. **High-performance ceramic parts with complex shape prepared by selective laser sintering : a review**. Advances in Applied Ceramics, v. 0, n. 0, p. 1–18, 2017.
- CHEN, S.; LI, W.; ZHU, D. G. **Sintering behaviors, phases, and dielectric properties of MO-TeO₂-V₂O₅ (M = Ca, Sr, Ba) ultralow temperature ceramics**. Materials Research Bulletin, v. 101, n. September 2017, p. 29–38, 2018.
- COŞKUN, M.; POLAT; COŞKUN, F. M.; DURMUŞ, Z.; ÇAĞLAR, M.; TÜRÜT, A. **Frequency and temperature dependent electrical and dielectric properties of LaCrO₃ and Ir doped LaCrO₃ perovskite compounds**. Journal of Alloys and Compounds, v. 740, p. 1012–1023, 2018.
- DELGADO, Adolfo et al. **An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: Physical basis**. Journal of chemical education, v. 80, n. 9, p. 1062, 2003.
- DENG, F.; LIN, X.; HE, Y.; LI, S.; ZI, R.; LAI, S. **Quantitative phase analysis by the Rietveld method for Forensic science**. Journal of forensic sciences, v. 60, n. 4, p. 1040–1045, 2015.
- DHANYA, J.; BASILUDDEEN, A. V.; RATHEESH, R. **Synthesis of ultra low temperature sinterable Na₂Zn₅(MoO₄)₆ ceramics and the effect of microstructure on microwave dielectric properties**. Scripta Materialia, v. 132, p. 1–4, 2017.
- DI, Z.; LI-XIA, P.; ZE-MING, Q.; BIAO-BING, J.; XI, Y. **Novel ultra-low temperature co-fired microwave dielectric ceramic at 400 degrees and its chemical compatibility with base metal**. v. 9, p. 5–8, 2014.

FANG, L.; WEI, Z.; GUO, H.; SUN, Y.; TANG, Y.; LI, C. **Phase composition and microwave dielectric properties of low-firing $\text{Li}_2\text{A}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (A = Mg, Zn) ceramics**. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 8, p. 5892–5895, 2015.

GIANCOLI, D. C. D. C. Giancoli, **Physics for Scientists and Engineers**. Pearson Education International, 2008.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements 2nd Edition**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1997.

GUAN, S.; YANG, H.; ZHAO, Y.; ZHANG, R. **Effect of Li_2CO_3 addition in BiFeO_3 - BaTiO_3 ceramics on the sintering temperature, electrical properties and phase transition**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 735, p. 386–393, 2018.

GUO, J.; BAKER, A. L.; GUO, H.; LANAGAN, M.; RANDALL, C. A. **Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, n. 2, p. 669–677, 2017.

HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. **A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range**. *IRE Transactions on Microwave theory and techniques*, v. 8, n. 4, p. 402–410, 1960.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física 3-Eletromagnetismo**, vol. 3. Rio de Janeiro: LTC, p. 80–81, 2003.

JIRAK, Z.; SALMON, R.; FOURNES, L.; MENIL, F.; HAGENMULLER, P. **Magnetic and Moessbauer resonance investigations of the weak ferrimagnet iron molybdate ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$)**. *Inorganic Chemistry*, v. 21, n. 12, p. 4218–4223, 1982.

KHALF, A. Z.; HALL, D. A. **In fl uence of barium borosilicate glass on microstructure and dielectric properties of (Ba, Ca)(Zr, Ti) O_3 ceramics**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 13, p. 4422–4432, 2018.

KIM, K. I.; KIM, H. S.; YUN, J. W. **Effects of zinc nitrate as a sintering aid on the electrochemical characteristics of $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_{3-\delta}$ and $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ anodes**. *Ceramics International*, v. 44, n. 4, p. 4262–4270, 2018.

LE, S.; ZHANG, J.; ZHU, X.; ZHAI, J.; SUN, K. **Sintering and electrochemical performance of Y_2O_3 -doped barium zirconate with Bi_2O_3 as sintering aids**. *Journal of Power Sources*, v. 232, p. 219–223, 2013.

LI, H.; HUANG, Z.; CHENG, L.; KONG, S.; LIU, S. **Structure and dielectric properties of novel low temperature co-fired $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (RE= Pr, Nd, Sm, and Yb) based microwave ceramics.** *Ceramics International*, v. 43, n. 5, p. 4570–4575, 2017.

XIE, Fei et al. **Improved sintering characteristics and gyromagnetic properties of low-temperature sintered $\text{Li}_{1.42}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{1.11}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ ferrite ceramics modified with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass additive.** *Ceramics International*, v. 44, n. 11, p. 13122-13128, 2018

LI, Tingting; SEGAWA, Hiroyo; OHASHI, Naoki. **Sintering behavior and dielectric properties of BaTiO_3 added with $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass phase.** *Ceramics International*, v. 44, n. 11, p. 13004-13010, 2018. LI, Z. Y.; SONG, W. B.;

LIANG, E. J. **Structures, Phase Transition, and Crystal Water of $\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 36, p. 17806–17811, 2011.

LIBERTI, G.; PERNICONE, N.; SOATTINI, S. **Pulse microreactor study of methanol oxidation over $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ catalyst.** *Journal of Catalysis*, v. 27, n. 1, p. 52–55, 1972.

LIU, Q. Q.; YANG, J.; CHENG, X. N. **Study on the preparation of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and its negative thermal expansion property.** *Advanced Materials Research. Anais...Trans Tech Publ*, 2011

LIU, Z.; ZHAO, N.; SHI, C.; HE, F.; LIU, E. **Synthesis of three-dimensional carbon networks decorated with Fe_3O_4 nanoparticles as lightweight and broadband electromagnetic wave absorber.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 776, p. 691–701, 2019.

MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications.** *History*, v. 1, n. 8, p. 1–13, 2005.

MARY, T. A.; SLEIGHT, A. W. **Bulk thermal expansion for tungstate and molybdates of the type $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$.** *Journal of Materials research*, v. 14, n. 3, p. 912–915, 1999.

MASTURAH, M.; NOREZAN, I.; YAHYA, A. K.; ZAKARIA, A.; DENI, M. S. M.; TALARI, M. K. **Effect of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ Glass Addition on Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics Prepared by Solid State Method.** *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 66, n. 4, p. 325–328, 2013.

MEGDICHE, M.; PERRIN-PELLEGRINO, C.; GARGOURI, M. **Conduction mechanism study by overlapping large-polaron tunnelling model in SrNiP_2O_7 ceramic compound.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 584, p. 209–215, 2014.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: materials, properties, applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2003.

MOURA, J. V. B.; PINHEIRO, G. S.; FREIRE, P. T. C.; FILHO, J. M.; SARAIVA, G. D.; VIANA, B. C.; LUZ-LIMA, C. **High-pressure Raman scattering on $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ microcrystals obtained by a hydrothermal method**. *Vibrational Spectroscopy*, v. 87, p. 88–93, 2016.

NASRI, S.; MEGDICHE, M.; GARGOURI, M. **DC conductivity and study of AC electrical conduction mechanisms by non-overlapping small polaron tunneling model in LiFeP_2O_7 ceramic**. *Ceramics International*, v. 42, n. 1, p. 943–951, 2016.

NIKMANESH, H.; HOGHOGHIFARD, S.; HADI-SICHANI, B. **Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 775, p. 1101–1108, 2019.

OLIVEIRA, R. G. M.; BEZERRA, J. W. O.; MORAIS, J. E. V. DE; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. **Identification of giant dielectric permittivity in the BiVO_4** . *Materials Letters*, v. 205, p. 67–69, 2017.

OLIVEIRA, R. G. M.; MORAIS, J. E. V. DE; BATISTA, G. S.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. **Dielectric characterization of $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ composites and applications in microwave range**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 775, p. 889–895, 2019.

OUYANG, Y.; BAI, L.; SUN, Z.; DING, F.; YUAN, F. **A new strategy for dense Al_2O_3 ceramics by spherical powders prepared via thermal plasma**. *Ceramics International*, v. 45, n. 2, p. 2012–2019, 2019.

PAIVA, D. V. M.; SILVA, M. A. S.; OLIVEIRA, R. G. M. DE; RODRIGUES, A. R.; FECHINE, L. M. U. D.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. **Magneto-dielectric composite based on $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e CaTiO_3 for radio frequency and microwave applications**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 783, p. 652–661, 2019.

PAIVA, D. V. M.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. **Dielectric investigation of the Sr_3WO_6 double perovskite at RF/microwave frequencies**. *RSC Advances*, v. 6, n. 48, p. 42502–42509, 2016.

- PAIVA, D V M; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. **Properties of the Sr₃MoO₆ electroceramic for RF/microwave devices.** Journal of Alloys and Compounds, v. 748, p. 766–773, 2018.
- PAIVA, D. V.M.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. **Properties of the Sr₃MoO₆ electroceramic for RF/microwave devices.** Journal of Alloys and Compounds, v. 748, p. 766–773, 2018.
- PAN, Y.; YIN, J.; ZUO, K.; YAO, D.; XIA, Y.; LIANG, H.; ZENG, Y. **The sintering behavior and mechanical properties of CaSiO₃ bioceramics with B₂O₃ addition.** Ceramics International, v. 42, n. 7, p. 9222–9226, 2016.
- PHAN, D. T. M.; HÄGER, T.; HOFMEISTER, W. **The influence of the Fe₂O₃ content on the Raman spectra of sapphires.** Journal of Raman Spectroscopy, v. 48, n. 3, p. 453-457, 2017.
- PRISCO, L. P.; PONTÓN, P. I.; PARAGUASSU, W.; ROMAO, C. P.; WHITE, M. A.; MARINKOVIC, B. A. **Near-zero thermal expansion and phase transition in In_{0.5}(ZrMg)_{0.75}Mo₃O₁₂.** Journal of Materials Research, v. 31, n. 20, 2016.
- REED, J. S. Principles of ceramics processing. 1995.
- RICE, P. M. **On the origins of pottery.** Journal of Archaeological Method and Theory, v. 6, n. 1, p. 1–54, 1999.
- ROMAO, C. P.; MILLER, K. J.; JOHNSON, M. B.; ZWANZIGER, J. W.; MARINKOVIC, B. A.; WHITE, M. A. **Thermal, vibrational, and thermoelastic properties of Y₂Mo₃O₁₂ and their relations to negative thermal expansion.** Physical Review B, v. 90, n. 2, p. 24305, 2014.
- SANTOS, C. M. DOS; MARTINS, A. F. N.; COSTA, B. C.; RIBEIRO, T. S.; BRAGA, T. P.; SOARES, J. M.; SASAKI, J. M. **Synthesis of FeNi Alloy Nanomaterials by Proteic Sol-Gel Method: Crystallographic, Morphological, and Magnetic Properties.** Journal of Nanomaterials, v. 2016, 2016.
- SCHMIDT, W. **Materiais elétricos–vol. 2: Isolantes e magnéticos.** Editora Blucher, 2019.
- SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication.** Elsevier, 2010.
- SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. **Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review.** International Materials Reviews, v. 53, n. 2, p. 57–90, 2008.
- SEBASTIAN, M. T.; WANG, H.; JANTUNEN, H. **Low temperature co-fired ceramics with**

ultra-low sintering temperature: A review. Current Opinion in Solid State and Materials Science Elsevier Ltd, , 1 jun. 2016.

SHARMA, Virender K.; KLINGELHOFER, Gostar; NISHIDA, Tetsuaki (Ed.). **Mössbauer spectroscopy:** applications in chemistry, biology, and nanotechnology. John Wiley & Sons, 2013.

SHU, G.; ZHANG, Q.; YANG, F.; MENG, F.; LIN, H. **Low temperature sintering and microwave dielectric properties.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 29, n. 19, p. 17008–17015, 2018.

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 (τ_f).** Journal of Applied Physics, v. 112, n. 7, p. 74106, 2012.

SONG, W.; YUAN, B.; LIU, X.; LI, Z.; WANG, J.; LIANG, E. **Tuning the monoclinic-to-orthorhombic phase transition temperature of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ by substitutional co-incorporation of Zr^{4+} and Mg^{2+} .** Journal of Materials Research, v. 29, n. 07, p. 849–855, 2014.

SURESH, P.; MURTHY, T. Narasimha; RAO, A. P. **Synergetic visible light degradation of methyl orange, Rhodamine-B and Methylene blue over supra stoichiometric ferric and bismuth molybdates.** Int. J. Sci. Res, v. 4, p. 2372-2378, 2015.

SURESH, P.; RAJESH, B.; SIVA RAO, T.; PRASADA RAO, A. V. **Rapid photocatalytic degradation of crystal violet and carmine indigo under sun light by $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.** J. Applic. Chem, v. 3, n. 4, p. 1670–1678, 2014.

SURESH, P.; UMABALA, A. M.; RAO, AV Prasada. **Rapid sun light degradation of Rhodamine-B, Methylene blue, Methyl orange, Congo red and their binary mixtures using suprastoichiometric Bi-Molybdate.** International journal of engineering and applied sciences, v. 2, n. 8, p. 257851, 2015.

TAHER, Y. BEN; OUESLATI, A.; GARGOURI, M. **AC conductivity and NSPT model conduction of KAlP_2O_7 compound.** Ionics, v. 21, n. 5, p. 1321–1332, 2015.

TOHIDIFAR, M. R. **Improving sintering behavior of MWCNT/ BaTiO_3 ceramic nanocomposite with Bi_2O_3 - B_2O_3 addition.** Ceramics International, v. 44, n. 4, p. 3699–3706, 2018.

TRABELSI, H.; BEJAR, M.; DHAHRI, E.; SAJIEDDINE, M.; KHIROUNI, K.; PREZAS, P.

- R.; MELO, B. M. G.; VALENTE, M. A.; GRAÇA, M. P. F. **Effect of oxygen vacancies on SrTiO₃ electrical properties**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 723, p. 894–903, 2017.
- UBIC, R.; SUVOROV, D.; SEBASTIAN, M. **Microwave materials and their applications in the 21st century**. *Materials Research Bulletin*, v. 67, p. 220, 2015.
- VALANT, Matjaz; SUVOROV, Danilo. **Processing and dielectric properties of sillenite compounds Bi₁₂MO_{20-δ} (M= Si, Ge, Ti, Pb, Mn, B_{1/2}P_{1/2})**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 12, p. 2900-2904, 2001.
- VAN VLACK, Lawrence H. **Princípios de ciência dos materiais**. Editora Blucher, 1970.
- VARGA, T.; MOATS, J. L.; USHAKOV, S. V.; NAVROTSKY, A. **Thermochemistry of A₂M₃O₁₂ negative thermal expansion materials**. *Journal of Materials Research*, v. 22, p. 2512–2521, 2007.
- WENG, Z.; AMINIRASTABI, H.; XIONG, Z.; XUE, H. **Effects of the Bi₂O₃-SiO₂ addition on the sintering behavior and microwave dielectric properties of Zn_{1.8}SiO_{3.8} ceramics**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 725, p. 1063–1068, 2017.
- XIE, H.-D.; XI, H.-H.; CHEN, C.; ZHOU, D. **Microwave dielectric properties of two low temperature sintering ceramics in the PbO–WO₃ binary system**. *Ceramics International*, v. 41, n. 8, p. 10287–10292, 2015.
- YOON, S. **Preparation and physical characterizations of superparamagnetic maghemite nanoparticles**. *Journal of Magnetism*, v. 19, n. 4, p. 323–326, 2014.
- YU, H.; LIU, J.; ZHANG, W.; ZHANG, S. **Ultra-low sintering temperature ceramics for LTCC applications: a review**. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 12, p. 9414–9423, 2015.
- ZHANG, P.; LIAO, J.; ZHAO, Y.; XIE, H.; LIU, L.; XIAO, M. **Microstructures and dielectric properties of low permittivity SrCuSi₄O₁₀-Bi₂O₃ ceramics for LTCC applications**. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, n. 6, p. 4946–4950, 2017.
- ZHOU, D.; PANG, L.; WANG, D.; QI, Z.; REANEY, I. M. **High Quality Factor, Ultralow Sintering Temperature Li₆B₄O₉ Microwave Dielectric Ceramics with Ultralow Density for Antenna Substrates**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, p. 11138–11143, 2018.

ZHOU, D.; WANG, H.; PANG, L. X.; RANDALL, C. A.; YAO, X. **Bi₂O₃-MoO₃ Binary system:** An alternative ultralow sintering temperature microwave dielectric. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, n. 10, p. 2242–2246, 2009.