



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

**NATÁLIA DANTAS GOMES DE SOUZA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA DO TIPO  $Ba_5Li_2W_3O_{15}$  E**  
**SUAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM MICRO-ONDAS E**  
**RADIOFREQUÊNCIA.**

**FORTALEZA**

**2022**

NATALIA DANTAS GOMES DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DO TIPO  $Ba_5Li_2W_3O_{15}$  E SUAS  
PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM MICROONDAS E RADIO FREQUÊNCIA.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine.

Coorientador: Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva.

FORTALEZA

2022

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

---

S239 Souza, Natalia Dantas Gomes de.  
Síntese e caracterização das cerâmicas do tipo Ba<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>15</sub> e suas propriedades dielétricas em micro-ondas e rádio frequência. / Natalia Dantas Gomes de Souza. – 2022.  
88 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine .

Coorientação: Prof. Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva.

1. Perovskita. 2. Propriedades Dielétricas. 3. Antenas Ressonadoras Dielétricas. I. Título.

CDD 620.11

---

NATALIA DANTAS GOMES DE SOUZA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS DO TIPO  $Ba_5Li_2W_3O_{15}$  E SUAS  
PROPRIEDADES DIELÉTRICAS EM MICRO-ONDAS E RADIO FREQUÊNCIA.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades físicas e mecânicas dos materiais.

Aprovada em: 07/06/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Ricardo Emilio Ferreira Quevedo Nogueira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Prof. Dr. Dráulio Sales da Silva  
Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)

---

Prof. Dr. Rafael Melo Freire  
Instituto Nacional de Investigação Agropecuária (INIA)

A Deus.

Meus filhos, Natanael e Daniel.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pai, filho e Espírito Santo por ter me dado força, fé e coragem nesse e em outros projetos da minha vida;

Ao meu amado esposo, David Souza, pelo companheirismo, incentivo e paciência;

Aos meus preciosos filhos, Natanael e Daniel, por terem participado de forma direta e indireta na realização desse projeto;

A toda minha família em especial aos meus queridos pais, Damião e Mariza, pelo amor e apoio cotidiano em atitudes e orações;

Aos meus irmãos, Rafael e Kamylla, que sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida me dando o apoio necessário em cada situação;

Aos meus parentes e amigos mais próximos que torceram e acreditaram juntamente comigo;

À todas as mulheres pesquisadoras em especial aquelas que são mães, deixaremos um legado.

O trabalho é árduo, mas a recompensa é satisfatória;

À Universidade Federal do Ceará pela oportunidade de realizar graduação, mestrado e doutorado em uma instituição pública de excelência;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais pelo aprendizado e crescimento pessoal proporcionado nos últimos anos;

A todos os professores que tive ao longo desses anos e que me guiaram no caminho do conhecimento;

Aos servidores de serviços gerais da UFC pelo trabalho desenvolvido no cotidiano e que deixam o nosso ambiente agradável para o uso;

O projeto 30 minutos UFC – Por um novo projeto de vida (Grupo Cristão de apoio aos universitários);

Ao GQMat - Grupo de Química e Materiais a qual tenho muito orgulho de pertencer.

Ao Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais – LOCEM pelo acolhimento e infraestrutura disponibilizados para realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra por receber no LOCEM cada aluno como único em favor da ciência como um todo.

Ao Laboratório de raios-X do Departamento de Física da UFC pelas análises de difração de Raios-X e ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia – LEVM, no Departamento de Física da UFC;

À Central Analítica da UFC pelas análises de microscopia eletrônica de varredura;

A todos colegas e amigos do GQMat e LOCEM pelas contribuições e aprendizados ao longo desses anos de pesquisa. Aos colegas da área de Cerâmicas Avançadas que me ajudaram muito em cada etapa do desenvolvimento do trabalho em especial ao pós-doc Denis Valony, pela contribuição científica e por sempre está disponível nas horas mais difíceis;

Ao meu coorientador, Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva, por toda paciência, incentivo e contribuição científica no desenvolvimento do trabalho. Suas orientações foram mais que simples comandos, pois ficarão para uma posterioridade;

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine, que mais uma vez me deu a oportunidade de crescer e desenvolver habilidades que jamais poderia ter ciência de saber. Pelo apoio e compreensão nos momentos de medos e incertezas através de palavras e atitudes.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## RESUMO

O desenvolvimento tecnológico na área de materiais cerâmicos atraiu a atenção da comunidade científica devido às aplicações em dispositivos tais como de micro-ondas (MW) e radiofrequência (RF). Cerâmicas do tipo perovskitas apresentam relevantes propriedades dielétricas, tais como alta permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ), baixa tangente de perda ( $tg\delta$ ) e um coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) próximo de  $\pm 10$  ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ . O presente trabalho reporta a síntese da perovskita complexa do tipo  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$  (BLWO) e investiga suas propriedades dielétricas aplicadas a dispositivos eletrônicos como antenas ressoadoras dielétricas (DRA). As propriedades estruturais e dielétricas do BLWO foram estudadas. Por difração de raios-X foi identificado a presença de duas fases cristalinas:  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$ , com estrutura hexagonal, e  $\text{BaWO}_4$ , com estrutura tetragonal, também confirmadas pelos modos vibracionais obtidos por espectroscopia Raman. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se a presença de poros, bem como grãos e contorno de grãos bem definidos. As medidas elétricas sugerem que as amostras possuem um processo termoativado e sua energia de ativação ( $E_a$ ) foi calculada, ficando em torno de 1 a 2 eV. Os ressoadores dielétricos em MW apresentaram  $\epsilon_r$  entre 13 e 15 e  $tg\delta$  na faixa de  $1,0 \times 10^{-3}$ . Já o  $\tau_f$  medido alcançou valores entre 17,6 e 6,6, sendo considerado um bom resultado para cerâmicas dielétricas. Algumas cerâmicas foram testadas como antena e seus parâmetros de campo distante foram obtidos através de simulação numérica. Os parâmetros de campo distantes das DRAs de BLWO apresentaram baixo ganho, eficiência em torno de 97%, boa diretividade e coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ) abaixo de -10dB, tornando essas cerâmicas promissoras em aplicações como antenas. As DRAs desse trabalho quando comparadas a antenas comerciais mostram valores semelhantes de baixo ganho e alta eficiência.

**Palavras-chave:** Perovskita;  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$ ; Propriedades dielétricas; DRAs.

## ABSTRACT

In recent years, technological development in the area of ceramic materials has attracted the attention of the scientific community due such as applications in microwave (MW) and radiofrequency (RF) devices. Perovskite ceramics have relevant dielectric properties, such as high relative dielectric permittivity ( $\epsilon_r$ ), low loss tangent ( $\text{tg}\delta$ ) and a resonance frequency temperature coefficient ( $\tau_f$ ) close to  $\pm 10 \text{ ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ . The present work reports the synthesis of complex perovskite of the  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$  type (BLWO) and investigates its dielectric properties applied to electronic devices such as dielectric resonator antennas (DRA). The structural and dielectric properties of BLWO were studied. By X-ray diffraction, the presence of two crystalline phases was identified:  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$ , with a hexagonal structure, and  $\text{BaWO}_4$ , with a tetragonal structure, also confirmed by the vibrational modes obtained by Raman spectroscopy. Scanning electron microscopy (SEM) the presence of pores was observed, as well as well-defined grains and grain boundaries. The electrical measurements suggest that the samples have a thermoactivated process and their activation energy ( $E_a$ ) was calculated, being around 1 to 2 eV. The dielectric resonators in MW presented  $\epsilon_r$  between 13 and 15 and  $\text{tg}\delta$  in the range of  $1.0 \times 10^{-3}$ . The measured  $\tau_f$  reached values between 17.6 and 6.6, being considered a good result for dielectric ceramics. Some ceramics were tested as an antenna and their far-field parameters were obtained through numerical simulation. The far field parameters of BLWO DRAs showed low gain, efficiency around 97%, good directivity and reflection coefficient ( $S_{11}$ ) below -10dB, making these ceramics promising in applications such as antennas. The DRAs of this work when compared to commercial antennas show similar values of low gain and high efficiency.

**Keywords:** Perovskite;  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$ ; Dielectric properties; DRAs.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cerâmicas tradicionais e avançadas: Vasos de barro (a) e componentes eletrônicos (b).....	19
Figura 2 – Estruturas cristalinas de uma perovskite simples.....	20
Figura 3 – Estrutura cristalina de uma perovskita hexagonal ( $Ba_5Li_2W_3O_{15}$ ).....	22
Figura 4 – Estrutura hexagonal BLWO ordenada numa sequência de 10 camadas de $BaO_3$ .....	23
Figura 5 – Circuito equivalente com contribuições de $CPE_g$ , $CPE_{cg}$ , $R_g$ e $R_{cg}$ .....	32
Figura 6 – Diagrama de Nyquist para uma cerâmica considerada ideal (a) e representação do circuito equivalente em paralelo (b).....	33
Figura 7 – Cerâmicas cilíndricas em diversas dimensões e geometrias.....	34
Figura 8 – Peças cerâmicas de perfil alta (a), perfil baixo (b) e pequeno perfil sob uma peça cilíndrica de alumina. ....	40
Figura 9 – Esquema simplificado do sistema de análise do método Hakki-Coleman para $\epsilon_r$ e $tg\delta$ .....	44
Figura 10 – Ilustração esquemática da configuração usada para medições DRA.....	45
Figura 11 – Difractogramas das amostras BLWO em diferentes temperaturas.....	47
Figura 12 – Difractogramas de Raios-X das amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	50
Figura 13 – Espectros Raman para cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	53
Figura 14 – Micrografias das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	56
Figura 15 – Espectros de $\epsilon_r$ para (a) para cerâmica BLWO na faixa de temperatura de 360 a 440°C e (b) espectros de $\epsilon_r$ para as amostras de BLWO, BLOW10 e BLWO15 na temperatura de 30°C.....	58
Figura 16 – Espectros da $tg\delta$ (a) para cerâmica BLWO na faixa de temperatura de 360 aa 440°C e (b) espectros de $tg\delta$ das cerâmicas BLWO, BLOW10 e BLWO15 na temperatura de 30°C.....	60
Figura 17 – Espectros de $Z''/ Z''_{MAX}$ (a) e $M''$ (b) com variação de temperatura da	61

amostra BLWO e suas respectivas $E_a$ (c).....	
Figura 18 – Diagramas $Z''$ (a) e $M''$ (b) com variação de temperatura da amostra BLWO10 e suas respectivas $E_a$ (c).....	63
Figura 19 – Espectros de $Z''$ (a) e $M''$ (b) verso a variação de temperatura da amostra BLWO15 e suas respectivas $E_a$ (c).....	65
Figura 20 – Comportamento da $E_a$ (eV) em função da composição de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ nas amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	67
Figura 21 – Comportamento da $\sigma'_{dc}$ em função da frequência (1 Hz) e nos inserts as $E_a$ das amostras BLWO (a), BLWO10 (b) e BLWO15(c).....	67
Figura 22 – Diagrama de Nyquist para as amostras BLWO (a), BLWO10 (b) e BLWO15(c).....	70
Figura 23 – Ajustes do circuito equivalentes para BLWO nas temperaturas de 380, 400, 420 e 440°C.....	71
Figura 24 – Ajustes do circuito equivalentes para BLWO10 nas temperaturas de 380, 400, 420 e 440°C.....	72
Figura 25 – Ajustes do circuito equivalentes para BLWO10 nas temperaturas de 380, 400, 420 e 440°C.....	72
Figura 26 – Variação de TCC em função da $f$ para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	74
Figura 27 – Comportamento dos espectros S11 com variação de temperatura (a, b e c) para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	77
Figura 28 – Perda de retorno experimental e simulada (S11) do ressonador dielétrico cerâmico BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	79
Figura 29 – Diagrama polar simulado de radiação de $E_\theta$ ( $\varphi = 0^\circ, 90^\circ$ ) para BLWO (a), BLWO10 (b) e DRA baseado em BLWO15 (c).....	81



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados das sínteses BLWO em diferentes temperaturas.....	39
Tabela 2 – Dados do refinamento das amostras BLWO (1050, 1000, 950 e 850°C/2h).	49
Tabela 3 – Dados do refinamento das fases das amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	52
Tabela 4 – Valores das densidades do monocristal ( $d_m$ ), teórica ( $d_t$ ) e relativa ( $d_r$ ) para as cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	55
Tabela 5 – Valores de $E_a$ em função da $Z''$ ( $f_{max}$ ), $M''$ ( $f_{max}$ ) e $\sigma_{dc}$ (1Hz) para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	69
Tabela 6 – Ajuste dos parâmetros R, q e n do grão e contorno de grão para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 nas temperaturas de 380, 400, 420 e 440 °C.....	73
Tabela 7 – Valores de TCC (ppm/°C) para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 nas frequências de 1 k, 10 k, 100 k, 1 M e 10 M (Hz).....	75
Tabela 8 – Propriedades dielétricas das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	76
Tabela 9 – Parâmetros $S_{11}$ e $f$ das antenas para o ressonador dielétrico cerâmico BLWO, BLWO10 e BLWO15.....	80
Tabela 10 – Parâmetros dos dados simulados e medidas experimentais como valores de ganho, diretividade e eficiência.....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI	Analisador de Impedância
AR	Analisador de Rede
BLWO	$Ba_5Li_2W_3O_{15}$
BWO	$BaWO_4$
CIF	<i>Crystallographic information file</i> (“arquivo de informação cristalográfica”)
DRX	Difração de Raios-X
DRA	Antena Ressonadora Dielétrica
EI	Espectroscopia de Impedância
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> (“Banco de Dados de Estruturas de Cristais Inorgânicos”)
LOCEM	Laboratório de Tecnologia e Ciências e Engenharia de Materiais
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramic
MW	Micro-ondas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Microwave (“micro-onda”)
PVA	Álcool polivinílico
RF	Radiofrequência
TCC	Coeficiente de temperatura da capacitância

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_a$	Energia de ativação do fenômeno condutivo
$s_{11}$	Coefficiente de reflexão (perda de retorno)
$Z'$	Impedância real
$Z''$	Impedância imaginária
$\epsilon'$	Constante dielétrica real
$\epsilon''$	Constante dielétrica imaginária
$\epsilon_r$	Constante dielétrica relativa
$\sigma'_{ac}$	Condutividade real com corrente alternada
$\sigma'_{dc}$	Condutividade real com corrente contínua
$\tau$	Tempo de relaxação
$\tau_f$	Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente estudos com materiais cerâmicos tem proporcionado à sociedade um grande avanço tecnológico na área de telecomunicação, trazendo a descoberta de novos materiais com amplas aplicações, como por exemplo em dispositivos eletrônicos. Esses materiais podem ser utilizados em sistemas de comunicação sem fio, em componentes de filtros dielétricos, osciladores e outros dispositivos onde requerem cada vez mais uma miniaturização de seus componentes (CAO et al., 2022). A demanda por dispositivos de dimensões cada vez mais reduzidas, eficientes e de custo viável são pré-requisitos nos dispositivos eletrônicos que operam em circuitos de baixa (1 Hz a 1 GHz) ou alta (1 GHz a 300 GHz) frequência. Os materiais chamados de eletrocerâmicos possuem um vasto número de aplicações que inclui cerâmicas magnéticas, dielétricas, ionicamente condutoras, semicondutoras e supercondutoras, utilizadas em dispositivos eletrônicos como substratos, filtros, antenas para sistemas de Radar, Wireless e Comunicação por Satélite (MASIN; ASHOK; SREEMOOLANADHAN, 2022; SETTER; WASER, 2000). No entanto, a maioria são sintetizados a altas temperaturas, gerando um alto consumo de energia. Portanto, uma variedade de materiais foi desenvolvido com base nas cerâmica de baixa temperatura de sinterização (LTCC, *Low temperature cofired ceramic*) que vem gerando considerável interesse devido aos benefícios na fabricação de dispositivos de miniaturização (BAO et al., 2022; SEBASTIAN MT, 2013).

Nesse contexto, os materiais dielétricos fabricados a partir de cerâmicas LTCC vem desempenhando um papel fundamental na sociedade global. A fim de atender às especificações dos sistemas atuais e futuros, são necessários componentes que apresentem propriedades dielétricas e que permitam o funcionamento de dispositivos que operem na região de radiofrequência (RF) e de micro-ondas (MW). Os dielétricos de MW têm permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) alta para miniaturização e baixa para transmissão rápida de sinal, fator de alta qualidade ( $Q \times f, > 5000$  GHz), um coeficiente de temperatura de frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero, para garantir a estabilidade das propriedades dielétrica com a variação de temperatura, e uma temperatura de calcinação abaixo de 1000°C (XIANG et al., 2019). Ao avaliar as propriedades dos materiais na região de MW se tem uma ampla gama de aplicações, como por exemplo em sistemas de comunicação por satélite que usam antenas ressoadoras dielétricas (DRA, *dielectric resonator antenna*) (WANG et al., 2022). As DRAs são candidatas promissoras para substituir materiais metálicos em antenas devido à sua menor perda dielétrica ( $tg\delta$ ), ou seja, gerando uma boa eficiência em comparação

a materiais metálicos na faixa de MW (PETOSA, 2007). Outras vantagens do uso desses materiais é sua capacidade de reduzir o tamanho da antena devido à alta ou baixa  $\epsilon_r$  apresentada por ser um material dielétrico cerâmico que possibilita a integração com outros circuitos e possui baixo custo (HU; LIU, 2015; UBIC; SUBODH; SEBASTIAN, 2017).

Uma grande classe de materiais usados para DRAs pertence à família das perovskitas complexas que dentre outras características apresentam uma estrutura cristalina propensa à substituição iônica (KAMBA et al., 2001). As perovskitas complexas do tipo  $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$  formam uma subfamília, onde A é geralmente um cátion de grande raio iônico sendo os íons mais comumente encontrados nesse sítio íons de metais alcalinos terrosos (Ba, Sr, Ca etc). O sítio B' são ocupados por íons metálicos menores como  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e sítio B'' sendo ocupado por íons com maiores cargas como  $Nb^{+5}$ ,  $Ta^{+5}$  e  $W^{+6}$ . Essas perovskitas complexas apresentam propriedades dielétricas em MW promissoras com  $\epsilon_r$  variando entre 18 e 30,  $Q \times f$  até 56 000 GHz e  $\tau_f$  na faixa entre 73 e 10 ppm. $^{\circ}C^{-1}$  (D. D. KHALYVIN, J. HAN, A. M. R. SENAS, 2003; F. ZHAO, Z. YUE, Z. GUI, 2005). No entanto, as temperaturas de sinterização dessas cerâmicas geralmente são muito altas (acima de 1350  $^{\circ}C$ ). Para reduzir a temperatura de sinterização, muita atenção tem sido dada aos compostos contendo lítio, como  $Li_{0.5}M_{0.5}WO_4$  (M = Sm e Nd) e  $Ba_5(Li_2W_3)O_{15}$  (F. ZHAO, Z. YUE, Z. GUI, 2005; FANG et al., 2014a; H. B. YANG, Y. LIN, J. F. ZHU, F. WANG, 2010). Além disso, um custo mais baixo pode ser esperado devido às matérias-primas mais baratas e à temperatura de sinterização relativamente mais baixa devido ao baixo ponto de fusão de compostos contendo o lítio (YUAN; BIAN, 2009). Como materiais que contenham lítio na sua estrutura requerem uma menor temperatura de síntese e de sinterização, como trabalhos relatados na literatura que usam compostos de lítio como agente de sinterização, ou seja, usam esses materiais para auxiliar no processo de sinterização de outra cerâmica que possuem alta temperatura de sinterização, diminuindo essa temperatura ou otimizando a densificação do material.

A proposta desse trabalho é encontrar novos materiais cerâmicos baseados em perovskitas complexas do tipo  $Ba_5Li_2W_3O_{15}$  que apresentem boas propriedades dielétricas em RF e MW, bem como a capacidade deste de operar como uma DRA, onde os resultados sejam comparados com os da literatura de forma a serem utilizados como alternativas em materiais cerâmicos já utilizados comercialmente.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Gerais

- ✓ Estudar as propriedades estruturais e dielétricas das cerâmicas do tipo  $Ba_5Li_2W_3O_{15}$  (BLWO) na região de radiofrequência e micro-ondas para possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos como antenas ressoadoras dielétricas (DRAs).

### 2.2 Específicos

- ✓ Realizar um estudo prévio da síntese BLWO pela rota do estado sólido;
- ✓ Sintetizar a cerâmica BLWO variando a composição de  $Li_2CO_3$  em 10 e 15% em massa na mistura dos reagentes;
- ✓ Caracterizar a estrutura das cerâmicas por Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura do BLWO e seus compósitos;
- ✓ Realizar um breve estudo da densificação das cerâmicas;
- ✓ Investigar as propriedades dielétricas em micro-ondas e radiofrequência;
- ✓ Obter modelo de circuito equivalente e simular como antenas ressoadoras dielétricas (DRA) através de simulação numérica.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Materiais Cerâmicas

Materiais cerâmicos são conhecidos desde antiguidade. A palavra cerâmica é originada do grego “*keramike*”, que significa coisa queimada, sendo uma definição comum a todos os objetos produzidos com argila (NUNES, 2012). Dentre as várias matérias primas utilizadas em sua composição, a principal é a argila e outros materiais de silicatos que podem ser queimados em uma faixa de temperatura que vai de 900 a 1200 °C e já eram utilizados desde 5000 a.C para a fabricação de louças e posteriormente porcelanas. A Figura 1 mostra algumas cerâmicas que podem ser classificadas em “tradicional” e “avançadas” (cerâmica fina ou cerâmica de alta tecnologia). Na cerâmica tradicional, as matérias-primas geralmente são utilizadas após separação de impurezas por processos físicos. De modo geral, não são submetidas a reações químicas, portanto, considera-se que a matéria-prima é natural. Já no caso das cerâmicas avançadas, normalmente, trabalha-se com matérias-primas sintéticas, ou seja, obtidas por meio de reações químicas.

Figura 1 – Cerâmicas tradicionais e avançadas: Vasos de barro (a) e componentes eletrônicos (b).



Fonte: [http://www.visitpara.pa.gov.br/pt-br/vejamaiz\\_cultura/marajo/artesanato](http://www.visitpara.pa.gov.br/pt-br/vejamaiz_cultura/marajo/artesanato) e <https://www.atomjr.com.br/post/metais-e-ceramicos-o-que-sao-e-para-o-que-servem>. Acessado em 24/02/22.

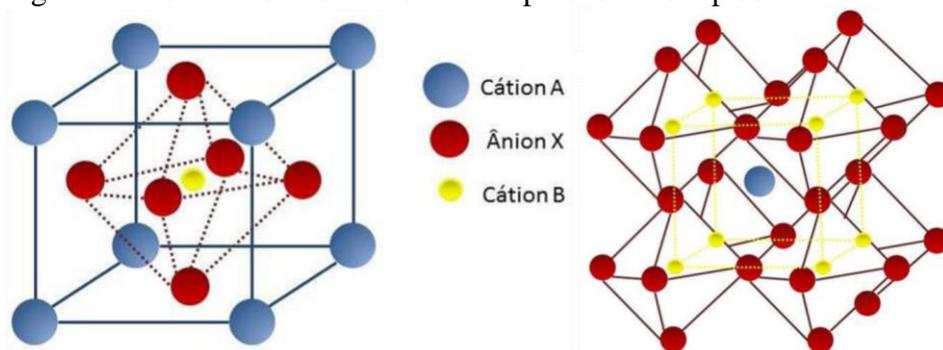
Materiais cerâmicos tradicionais são compostos formados basicamente, em sua maioria, de óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  etc) e não metálicos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  etc), onde sua primeira utilização veio com a necessidade de preparo e armazenamentos de alimentos, bem como a utilização como peças decorativas e outras funções. Com o avanço da tecnologia e a necessidade de novos materiais o processamento cerâmico ganhou destaque, sendo

produzidos com qualidade altamente controlada e em diversas aplicações específicas. Para se compreender determinadas características de muitos materiais cerâmicos, deve-se primeiro tentar compreender como os átomos estão dispostos na rede cristalina do material em estudo. A compreensão de como estão os átomos nesta disposição ou arranjo cristalográfico já permite tirar conclusões a respeito de uma série de materiais que possuem arranjos cristalográficos semelhantes. O uso de cerâmicas como capacitores dielétricos para armazenamento de energia é importante devido a aplicações em dispositivos eletrônicos, sendo requeridos por apresentarem tamanho reduzido, baixo custo, alta  $\epsilon_r$  e alta resistência elétrica. As cerâmicas são uma alternativa para desenvolver dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho (BALANIS, 2016).

### 3.2 Perovskitas

Óxidos que possuem fórmula estrutural  $ABO_3$  são geralmente chamados de perovskitas simples ou tradicionais como, por exemplo, o  $CaTiO_3$  e  $SrTiO_3$ . A Figura 2 mostra a estrutura genérica para uma perovskita simples, onde A é um cátion relativamente grande que se encaixa dentro do sítio dodecaédrico da estrutura e é coordenado a 12 ânions de oxigênio, enquanto que B é um cátion menor, localizado no centro de um octaédrico rodeado por 6 ânions.

Figura 2 – Estruturas cristalinas de uma perovskita simples.



Fonte: (SANTOS; SILVA; PASSOS, 2015).

Existe também a classe dupla perovskitas com fórmula geral do tipo  $A_2B'B''O_6$ , contendo óxidos de vários elementos, onde  $A = Ba, Sr, Ca$ ;  $B' = Li, Mg, Ni, Zn$ ;  $B'' = W, Mn$  são obtidas pela reação do estado sólido, sintetizadas a baixas temperaturas e usadas como cerâmicas dielétricas (FANG et al., 2014a; KIM et al., 2010; KRŽMANC et al., 2011; SUZUKI, 1987).

Em geral, como visto anteriormente, a estrutura do tipo perovskita permite uma grande variedade de composição química, onde os diferentes sítios A, B, B' e B'' podem comportar uma variedade de íons metálicos, entretanto uma estrutura do tipo perovskita só permite certas combinações de íons nesses sítios, e dependendo da combinação a simetria cristalina pode diferir entre si. Para tentar prevê a possibilidade e a simetria se analisa o fator de tolerância, onde pode ser definido como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)} \quad (1)$$

onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são os raios iônicos dos íons nos sítios A e B, e do íon oxigênio respectivamente.

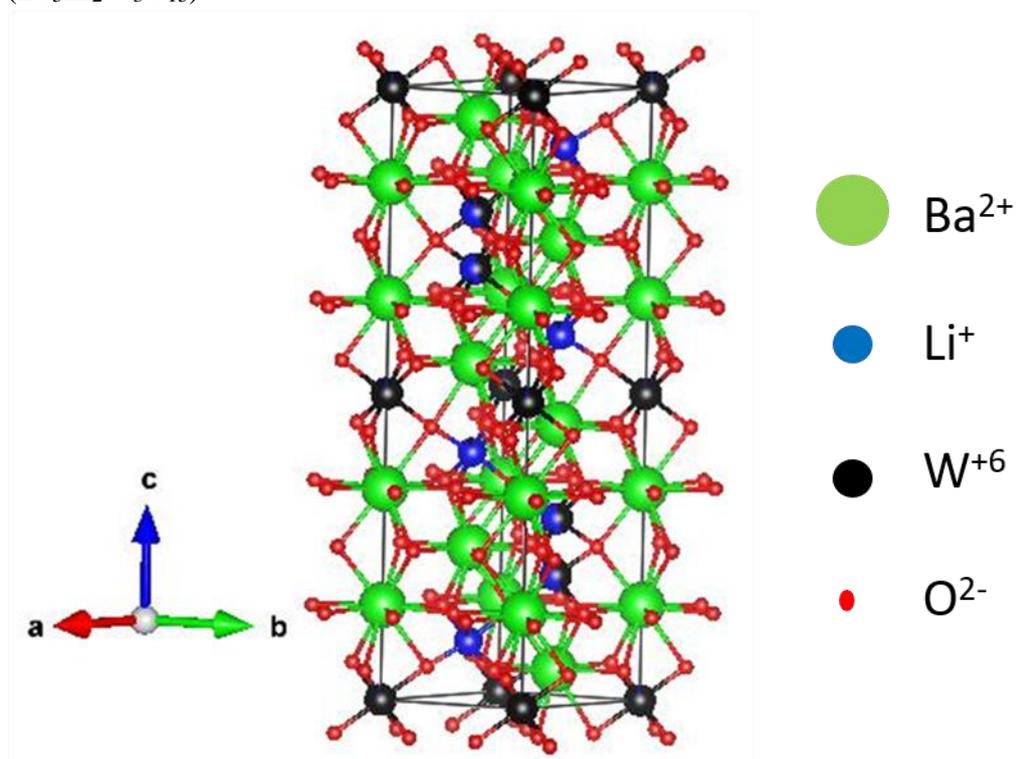
O conceito de fator de tolerância à perovskita ( $t$ ) foi sugerido pela primeira vez por Goldschmidt para indicar a estabilidade da estrutura de várias perovskitas para um determinado conjunto de íons (V.M., 1926). O fator de tolerância para as perovskitas estáveis geralmente encontra-se no intervalo  $0,8 < t < 1$ , porém, isto não é uma condição suficiente, porque os cátions A e B devem, eles mesmos, ser estáveis numa coordenação dodecaédrica e octaédrica. Estudos mostraram que a simetria a temperatura ambiente do  $\text{Ba}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$  pode ser cúbica, tetragonal, ortorrômbica ou monoclinica dependendo do fator de tolerância (ANDERSON et al., 1993; V.M., 1926). Assumindo que as redes de simetria de cátions e ânions são compactadas, o fator de tolerância pode ser visto como uma medida de modificação estrutural como rotação, inclinação e distorção do octaédrico (BHALLA; GUO; ROY, 2000).

O maior grupo de compostos complexos do tipo perovskita apresenta fórmula geral  $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$  são fortes candidatos para identificação de novas cerâmicas dielétricas de MW com fatores de qualidade aprimorados (A. J. MOULSON, 2003; VARGHESE; SEBASTIAN, 2007). Perovskitas baseadas na estequiometria geral  $\text{A}(\text{M}^{2+}_{1/3}\text{M}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ , A = Ba, Sr, Ca;  $\text{M}^{2+}$  = Mg, Co, Ni, Zn etc.;  $\text{M}^{5+}$  = Nb, Ta) indicam compostos com altos valores de  $Q \times f$ . Por exemplo, a perovskita mais utilizada,  $\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  (BZT), tem  $\epsilon_r = 29$ ,  $Q \times f = 165.000 \text{ GHz}$  a  $11 \text{ GHz}$  e  $\tau_f$  próximo de zero (KAWASHIMA et al., 1983; MOLODETSKY; DAVIES, 2001).

### 3.2.1 Perovskitas

As perovskitas hexagonais em contraste com as perovskitas mais familiares de óxidos permitem o compartilhamento de face de octaedros de metal-oxigênio ou prismas trigonais dentro de suas estruturas. Como são encontrados nas perovskitas  $ABO_3$  baseadas em simetria cúbica, distorções estruturais e desordem química também são encontradas nas perovskitas hexagonais (HIKICHI; SUZUKI, 1987a). Sua estrutura é diferente da estrutura  $ABO_3$  convencional, mas são materiais bem estabelecidos para muitas aplicações dielétricas (A. J. MOULSON, 2003). A Figura 3 mostra a estrutura de perovskita hexagonal com sítios ocupados por cátions da estrutura do  $Ba_5Li_2W_3O_{15}$  (BLWO).

Figura 3 – Estrutura cristalina de uma perovskita hexagonal ( $Ba_5Li_2W_3O_{15}$ ).

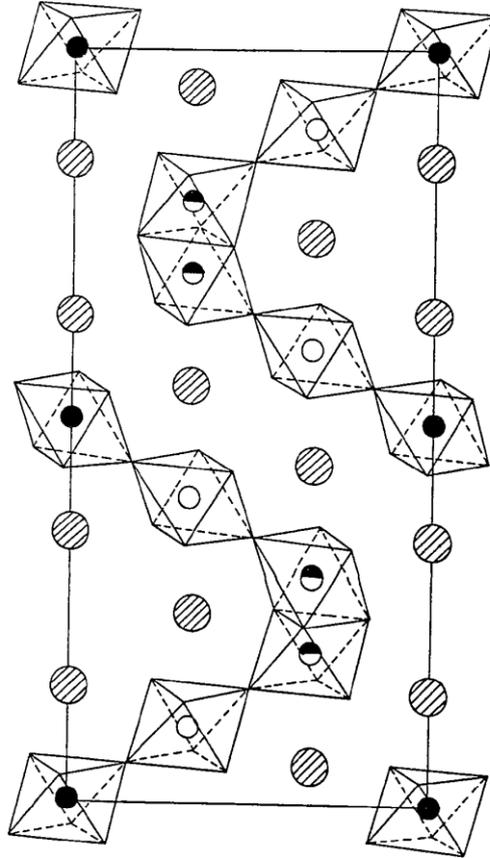


Fonte: Elaborada pela autora.

A estrutura hexagonal ordenada BLWO (grupo espacial  $P6_3/mmc$ ) consiste em uma estrutura baseada em uma sequência de empilhamento de 10 camadas de  $BaO_3$  com ocupação dos octaedros compartilhados na face por quantidades iguais de tungstênio e lítio, conforme a Figura 4. A ordenação de cátions da estrutura da cerâmica BLWO é representada como sendo os círculos listrados íons de bário ( $Ba^{+2}$ ), os círculos abertos íons de tungstênio ( $W^{+6}$ ), os círculos sombreados íons de lítio ( $Li^+$ ) e os círculos metade sombreados íons de

tungstênio e metade abertos íons de lítio ( $W^{+6} / Li^{+}$ ). Os dois átomos de tungstênios e um átomo de lítio tem seus octaedros compartilhados na sequencia W-Li-W (JACOBSON; COLLINS; FENDER, 1974). Perovskitas hexagonais contendo seqüências de empilhamento cúbicos/hexagonais mistos como em  $La_4BaTi_4O_{15}$ ,  $La_4Ba_2Ti_5O_{18}$  e  $Ba_5Nb_4O_{15}$  são bons candidatos para aplicação como ressoadores dielétricos (VINEIS et al., 1996).

Figura 4 – Estrutura hexagonal BLWO ordenada numa seqüência de 10 camadas de  $BaO_3$ .



Fonte: (JACOBSON; COLLINS; FENDER, 1974).

A literatura reporta o BLWO que é uma estrutura do tipo perovskita hexagonal cujas propriedades dielétricas de MW com  $\epsilon_r$  de 25,4, um alto valor de  $Q \times f$  de aproximadamente 39.000 GHz e  $\tau_f$  próximo de zero (10 ppm  $^{\circ}C^{-1}$ ) (FANG et al., 2014a). Outras cerâmicas do tipo perovskita hexagonal  $A_5B_4O_{15}$  ( $A = Ba, Sr, Mg, Ca, Zn$ ;  $B = Nb, Ta$ ) e  $Ba_4LaTiTaO_{15}$  são tidas como promissoras em aplicações na região de MW (FANG et al., 2008; JAWAHAR; MOHANAN; SEBASTIAN, 2003).

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 Densificação das Cerâmicas

A densidade ( $d$ ) ou massa específica, é uma medida de distribuição da massa por unidade de volume, correspondendo à razão entre massa ( $m$ ) e volume ( $V$ ) do material. A densidade relativa ( $d_r$ ) é uma medida da extensão da densidade dos materiais muito empregada para avaliar o efeito da sinterização. Como a sinterização produz partículas sólidas com maior tamanho, mais fortemente ligadas e menos espaços vazios no corpo cerâmico, a razão  $m/V$  tende a aumentar e, conseqüentemente, a densidade da peça cerâmica o que eleva a sua densidade relativa (RICHERSON, 2005). Cerâmicas com densidades entre  $80 < d_r < 100$  são considerados altos valores de  $d_r$ , indicando a formação de materiais cerâmicos homogêneos, fator que influencia as propriedades elétricas das cerâmicas (HORROBIN et al., 2009). Portanto, a densificação do material envolve a densidade do corpo cerâmico após a sinterização comparativamente aos valores de referência. Assim, define-se a densidade teórica ( $d_t$ ) como a densidade do material determinada a partir das densidades do monocristal ( $d_m$ ) das fases constituintes e da contribuição percentual destas para um composto contendo a contribuição de duas fases 1 e 2 como indicado na Equação 2.

$$d_t = \frac{100}{\frac{\% \text{ fase 1}}{d_{m1 \text{ fase 1}}} + \frac{\% \text{ fase 2}}{d_{m2 \text{ fase 2}}}} \quad (2)$$

onde % da fase 1 e 2 são referentes a concentração dessas fases obtidas pelo refinamento de Rietveld e  $d_{m1}$  e  $d_{m2}$  suas respectivas densidades do monocristal.

Já a densidade experimental ( $d_e$ ) do material corresponde ao valor da densidade do corpo cerâmico obtido empiricamente por algumas técnicas como picnometria ou método de Arquimedes. Assim, a densidade relativa ( $d_r$ ) para materiais cerâmicos podem ser obtidas de acordo com a Equação 3:

$$d_r = \frac{d_e}{d_t} \times 100 \quad (3)$$

## 4.2 Caracterização dielétrica

### 4.2.1 *Materiais Dielétricos*

Nas últimas décadas, têm se intensificado o uso de cerâmica como material dielétrico. As propriedades elétricas de um material cerâmico estão relacionadas em sua maior parte a fatores intrínsecos que pode ser compreendida pela formação da estrutura do material. Podemos definir as propriedades elétricas dos materiais como sua resposta elétrica quando este é submetido à aplicação de um campo elétrico externo. Estas propriedades estão relacionadas com as características do material, como o tipo de ligação, estrutura e microestrutura. Sendo assim, alterações nas interfaces entre os cristalitos podem causar diferença nos efeitos elétricos, influenciando nas suas propriedades dielétricas (LIU; ZUO, 2018a).

Os fenômenos dielétricos como a polarização (induzida e espontânea), processos de relaxação e o comportamento dos portadores de carga estão relacionados com as propriedades dielétricas (OLIVEIRA, 2018). Entre as várias aplicações dos dielétricos as mais comuns são como elementos capacitivos em circuitos eletrônicos e como isolantes elétricos (A. J. MOULSON, 2003). Os dados obtidos através das medidas elétricas podem ser expressos em termos de diversas grandezas físicas, tais como: capacitância, permissividade relativa, impedância, perda dielétrica (tangente de perda), módulo elétrico e condutividade (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Os principais materiais dielétricos pertencem à classe de materiais cerâmicos e são normalmente chamados de eletrocerâmicos. Eles são amplamente utilizados em circuitos de micro-ondas, osciladores, filtros, antenas dielétricas, capacitores e outros dispositivos que constituem os equipamentos eletrônicos e de telecomunicação (A. J. MOULSON, 2003; SEBASTIAN, 2017; YUAN et al., 2010). Nessas aplicações às propriedades de maior interesse são a resistividade elétrica, permissividade relativa e perda dielétrica. Essas propriedades dependem das características do material: contribuições iônicas em suas ligações químicas, composição, estrutura do cristal, constituição das fases e defeitos estruturais (POOLE, C.; DARWAZEH, 2016).

A resistividade elétrica e a permissividade relativa são quantidades físicas fundamentais de materiais isolantes. Enquanto a resistividade de um material quantifica sua capacidade de resistir a um fluxo de corrente elétrica, a permissividade relativa de um

material expressa o quanto um campo elétrico diminui dentro do material em comparação com o vácuo, medindo a polarização do material. Assim, estas grandezas se mostram úteis para se comparar cerâmicas dielétricas (PELTONEN et al., 2018). O alinhamento de um dipolo elétrico presente em material dielétrico irá depender da velocidade deste em acompanhar a velocidade que o campo elétrico oscila, que quanto maior a frequência de oscilação, menor será o tempo que o dipolo irá ter para que ele possa se alinhar de acordo com o campo. Alguns tipos de dipolos não conseguem se orientar ao campo elétrico devido ao tempo de oscilação ser muito curto para estes dipolos se orientarem, a este processo denomina-se relaxação dielétrica (KOLEKAR; SANCHEZ; RAMANA, 2014). Assim, o processo para armazenamento de energia não é 100% eficiente, parte da energia armazenada pela cerâmica é perdida e o parâmetro que quantifica este processo é a perda dielétrica (SALES, 2016).

#### **4.2.2 Espectroscopia de Impedância**

A Espectroscopia de Impedância (EI) é um método não destrutivo que estuda as propriedades microestruturais e elétrica de sistemas óxidos policristalinos em uma ampla faixa de frequência e temperatura. A EI descreve processos elétricos inerentes de materiais através da aplicação de um campo elétrico alternado (RODRIGUES; GUERRA, 2015). É uma ferramenta analítica de fundamental importância na pesquisa e no desenvolvimento de materiais, uma vez que ela envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas, tais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A grandeza central da EI é a impedância ( $Z$ ), uma variável complexa que se relaciona à dificuldade global que uma amostra dielétrica oferece para a passagem da corrente elétrica. Na corrente contínua (DC), essa dificuldade é a própria resistência elétrica, que fornecem apenas o valor da condutividade total, mas na corrente alternada (AC), fornece informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem ocorrer em determinados materiais. As resistências que esses elementos opõem à corrente alternada são denominadas resistências reativas ou reatâncias. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que numa resistência a energia é dissipada unicamente

na forma de calor enquanto que numa reatância a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor (CHINAGLIA et al., 2008). A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância que possui uma parcela real ( $Z'$ ) e uma imaginária ( $Z''$ ), conforme Equação 4.

$$Z = Z' + iZ'' \quad (4)$$

Geralmente se atribui a  $Z'$  as contribuições resistivas do material e a  $Z''$  as capacitivas e indutivas. Matematicamente as relações são indicadas nas Equações 5, 6 e 7.

$$Z = Z' + (Z_C + Z_L) \quad (5)$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (6)$$

$$Z_L = i\omega L \quad (7)$$

Onde  $C$  é a capacitância,  $L$  a indutância e  $\omega$  frequência angular.

Na prática, a EI aplicada a um material cerâmico consiste, basicamente, em montar um capacitor onde a cerâmica ocupa o espaço entre as placas e aplicar um campo elétrico de AC (por meio de uma tensão  $ac$  nas placas paralelas) numa ampla faixa de frequências e verificar a resposta do material ao campo aplicado. Nesses estudos o efeito da temperatura nas propriedades elétricas também é muito relevante e geralmente as propriedades elétricas são analisadas em função da frequência e temperatura (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

A condutividade é possível devido à utilização de medidas da condutividade total de AC em uma faixa de frequência a partir de 1 Hz. Como resultado, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos microestruturais, e, também, obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que apenas as medidas de condutividade AC são capazes de fornecer. Medidas de condutividade DC fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir em um material. Para materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser

observadas contribuições intragranulares e intergranular; para materiais vítreos, pode existir a contribuição de uma segunda fase precipitada; ou também, efeitos de eletrodo podem ser evidenciados. Finalmente, tem-se que a condutividade total é dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos, tamanho de grãos etc (MARTINEZ, 2006).

A dependência dos processos de relaxação do material com a temperatura e frequência, pode ser adequada para representar seus resultados em termos do módulo elétrico  $M^*$ , particularmente quando há dispersão na parte imaginária da permissividade dielétrica, pois neste caso, haverá o surgimento de pico na parte imaginária do módulo. Para esta situação, módulo elétrico é definido na forma da Equação 8 (MOYNIHAN, 1994).

$$M^* = M' + M'' \quad (8)$$

Outro parâmetro elétrico que geralmente é utilizado em análise de materiais cerâmicos através de EI é a condutividade elétrica. A natureza complexa da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) é evidenciada pela Equação 9.

$$\sigma = \sigma' + i\sigma'' \quad (9)$$

Outra forma que a condutividade medida/observada através da EI é através da lei da potência universal de Jonscher (GREENHOE et al., 2016). Essa lei de potência é demonstrada na Equação 10 e mostra duas componentes uma que é dependente da frequência do campo elétrico aplicado e outra que é uma constante, pode-se dizer que a condutividade medida/observada é composta por dois tipo de condutividade uma contínua e outra alternada.

$$\sigma_{ac} = A \omega^n \quad (10)$$

Sendo  $\sigma_{ac}$  a condutividade da corrente contínua,  $A$  e  $n$  constantes que dependem do material, onde  $n > 1$  e  $\omega$  é a frequência angular. Deste modo, fica evidente a tendência de  $\sigma_{ac}$  crescer com o aumento frequência.

A lei das potências de Jonscher indica que o perfil do espectro de  $\sigma$  possui duas regiões distintas. Na primeira região pode-se observar um platô de valores de  $\sigma$  constante, geralmente esse platô se encontra em regiões de baixa frequência no espectro analisado. A

segunda região corresponde a faixa de frequências maiores e os valores de  $\sigma$  variam com a frequência e de forma exponencial.(GREENHOE et al., 2016).

A  $\sigma$  depende da temperatura ( $T$ ), o que demonstra sua natureza termicamente ativada, indicando a existência de barreiras energéticas para a condutividade, chamadas genericamente de energia de ativação ( $E_a$ ). O valor de  $E_a$  pode ser calculado por meio da Equação 11, que é a Equação de Arrhenius adaptada para acompanhar os efeitos da temperatura na  $\sigma$ .

$$\ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k_B T} \quad (11)$$

sendo  $\ln \sigma_0$  o fator pré-exponencial,  $k_B$  a constante de Boltzmann (eV) e  $T$  a temperatura em K.

A análise da capacitância é essencial para indicar o potencial de um material cerâmico como constituinte de capacitores. Sendo assim, através da capacitância é possível obter o coeficiente de temperatura de capacitância (TCC) com a variação da temperatura, mostrada na Equação 12.

$$TCC = \frac{CT_2 - CT_1}{CT_1 (T_2 - T_1)} \times 10^6 \text{ (ppm. } ^\circ\text{C}^{-1}\text{)} \quad (12)$$

Sendo  $T_1$  a temperatura inicial,  $T_2$  a temperatura final,  $C_1$  e  $C_2$  são as capacitâncias medidas nas temperaturas inicial e final, respectivamente. O termo é multiplicado por  $10^6$  para expressar o resultado em unidades de ppm. $^\circ\text{C}^{-1}$ . O TCC é análogo a  $\tau_f$ , porém, oriundos de técnicas de caracterização distintas. Então, valores de  $TCC \cong 0$  indicam estabilidade térmica do capacitor.

### 4.2.3 Circuitos Equivalentes

Um circuito elétrico é uma integração de elementos elétricos interligados de maneira específica, formando um circuito. Para que se tenha um circuito é necessário elementos ativos, ou seja, que forneçam energia ao sistema, como por exemplo tensão (V), e elementos passivos, isto é, que consumam energia, como: Resistor (R), capacitor (C), elementos de fase constante (CPE) e indutores (L).

O CPE é um elemento não-intuitivo (ou generalizado) do circuito e pode sofrer a contribuição de vários fatores como: rugosidade da superfície, a espessura ou composição, distribuição não uniforme de corrente, e uma distribuição das taxas de reação (taxas não homogêneas de reação na superfície do eletrodo) (YUAN et al., 2010). A impedância característica do CPE ( $Z_{CPE}$ ) num circuito do tipo  $R - CPE$  é determinante da natureza mais capacitiva ou resistiva deste elemento. O valor de  $Z_{CPE}$  é dado pela Equação 13.

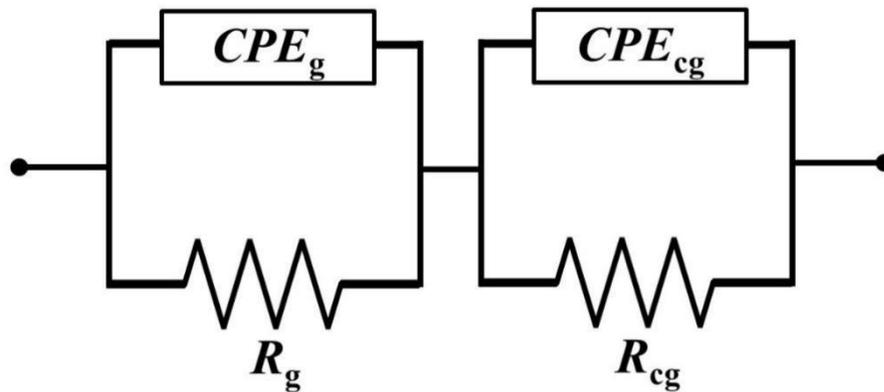
$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{q(i\omega)^n} \quad (13)$$

Onde  $\omega = 2\pi f$ ,  $q$  é um fator de proporcionalidade que assume significado físico a depender de  $n$  que, por sua vez, é um expoente característico do comportamento do CPE.

Os valores de  $n$  variam entre 1 (capacitor) e 0 (resistor) (YUAN, 2010). Para valores de  $n$  entre 0 e 1 o comportamento do CPE é descrito como capacitivo e resistivo simultaneamente, o que permite modelar o circuito ao considerar ambas as contribuições. O comportamento de cerâmicas policristalinas é fortemente influenciado pelos domínios de grão ( $g$ ) e contorno de grão ( $cg$ ) através de complexas relações e mecanismos de condução de cargas e barreiras energéticas. No entanto, tais efeitos podem ser modelados mais facilmente através de circuitos elétricos equivalentes (BRAUN et al., 2017).

O grão e contorno de grão possuem propriedades físicas distintas, que contribuem de modos diferentes para  $Z$  global da amostra, onde um circuito equivalente reúne as contribuições resistivas e capacitivas do grão ( $R_g$  e  $C_g$ ) e do contorno do grão ( $R_{cg}$  e  $C_{cg}$ ). Um Circuito equivalente bastante utilizado para ajustar os resultados baseado nos dados experimentais resistor-capacitor (RC), onde  $CPE_g$ ,  $CPE_{cg}$ ,  $R_g$  e  $R_{cg}$  estão associados ao grão ( $g$ ) e contorno de grão ( $cg$ ) pode ser representado pela Figura 5.

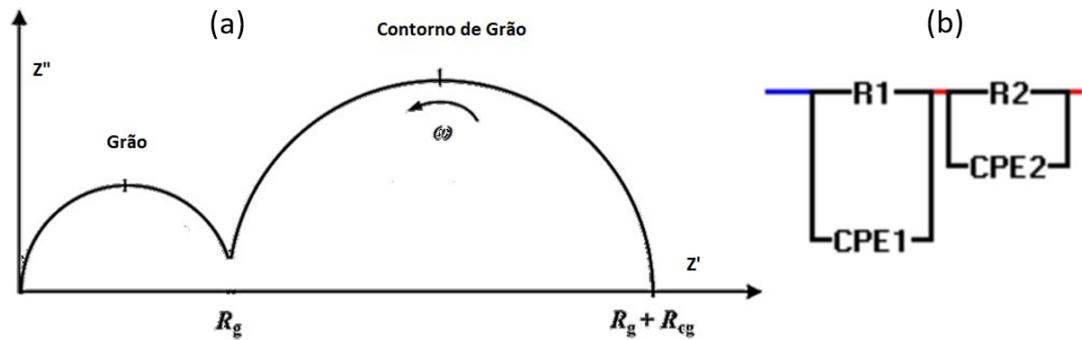
Figura 5 – Circuito equivalente com contribuições de  $CPE_g$ ,  $CPE_{cg}$ ,  $R_g$  e  $R_{cg}$ .



Fonte: Elaborada pela autora.

Os circuitos apresentados constituem o que há de mais básico para a representação de mecanismos físicos reais em termos de elementos ideais que não possuem qualquer dispersão inerente em frequência. Na análise dos resultados de espectroscopia de impedância é comum o uso de circuitos elétricos equivalentes que possam representar o comportamento dielétrico do material (OLIVEIRA, 2012). Quanto mais heterogêneo for o material, mais difícil será associar os dados de espectroscopia de impedância a um modelo físico baseado em circuitos elementares. O ajuste dos dados experimentais a funções teóricas é, normalmente, realizado através de processos computacionais, associados a métodos numéricos (SALES, 2011). Uma forma eficiente de se indicar graficamente as propriedades do modelo de circuito equivalente é através do diagrama de Nyquist, ou seja, gráficos da variação de  $Z''$  em função de  $Z'$  (YUAN et al., 2010). Diagramas com perfis gráficos perfeitamente semicirculares são característicos do comportamento Debye (ideal) que ocorre quando há apenas um tempo de relaxação nos domínios do grão e contorno de grão, podendo ser representado por circuito equivalente em paralelo, conforme a Figura 6.

Figura 6 – Diagrama de Nyquist para uma cerâmica considerada ideal (a) e representação do circuito equivalente em paralelo (b).



Fonte: Adaptado de (VASCONCELOS, 2020).

Já o comportamento distorcido é característico de materiais em que ocorrem múltiplos tempos de relaxação ao longo do material que resulta numa sobreposição das curvas de cada domínio no diagrama (VASCONCELOS, 2020). Estas contribuições nem sempre são individualizadas no diagrama, resultando em perfis distorcidos e sobrepostos. Este é o caso de um comportamento não-Debye (não ideal), onde as contribuições do grão e contorno não podem ser individualizadas.

#### 4.2.4 Antenas Ressonadoras Dielétricas

As Antenas Ressonadoras Dielétricas ou ressoadores Dielétricos têm sido fortemente sugeridas como antenas potencialmente eficientes e versáteis para sistemas modernos de comunicação sem fio. As DRAs atraíram muitos projetistas de antenas em bandas de micro-ondas e ondas milimétricas devido às suas características atraentes, como alta eficiência de radiação, baixa perdas, possibilidade de miniaturização, baixo coeficiente de dilatação térmica comparados aos metais, possibilidade de ajuste do coeficiente de frequência de temperatura através de compósitos cerâmicos e capacidade de ajuste da largura de banda relativamente grande através da composição química da DRA e da geometria usada (VINODHA; RAGHAVAN, 2017). A literatura investiga duas classes de antenas: as antenas de microstrip (microlinha) e as DRAs. Estas duas classes de antenas despertam um grande interesse por serem adequadas ao desenvolvimento da moderna telecomunicação sem fio (wireless). No entanto, as DRAs têm a grande vantagem de não possuírem perdas por condução elétrica como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Com isso, as DRAs possuem grande eficiência de radiação por haver poucas perdas devido à ausência de metais, tornando possível a utilização em aplicações acima de micro-ondas, próximas de ondas milimétricas, onde as perdas por condução se tornam muito grande (VASCONCELOS, 2020).

O estudo das DRAs como antenas começou na década de 1980, podendo ser encontradas as seguintes geometrias: cilíndricas, triangular, trapezoidal. O formato cilíndrico é o mais empregado dado a facilidade de sua confecção, por oferecer maior flexibilidade de configurações, onde a razão raio/altura controla a frequência de ressonância ( $f_0$ ) e o fator de qualidade ( $Q$ ) e a simplicidade na relação entre suas dimensões e propriedades, no entanto, outros formatos também podem ser empregados e alguns deles estão ilustrados na Figura 7 (PAIVA et al., 2018a; SEBASTIAN, M.; UBIC, T. R.; JANTUNEN, 2017).

Figura 7 – Cerâmicas cilíndricas em diversas dimensões e geometrias.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para análise de uma DRA utiliza-se um cilindro de raio  $a$  e altura  $h$ , onde essa geometria permite a propagação de três tipos de modos:  $TE$  e  $TM$  (em relação a  $z$ ) e o modo híbrido ( $HEM$ ). Sendo assim, a cavidade cilíndrica pode ser a representação de um ressonador dielétrico, com o seu volume preenchido por material dielétrico. A solução das equações de Maxwell para a propagação de ondas eletromagnéticas numa cavidade cilíndrica é simplificada considerando-se os modos de propagação de um guia de onda circular (OLIVEIRA, 2012). Para o modelo de cavidade ressoante em coordenadas cilíndricas e considerando que as condições de contorno são satisfeitas, onde as paredes condutoras são perfeitamente magnéticas e que a sonda de alimentação seja temporariamente ignorada, é possível escrever para uma DRA cilíndrica de raio  $a$  e altura  $h$ , a distribuição de campo normalizada para os modos  $TE$  e  $TM$  na direção de  $z$  (BALANIS, 2012).

#### 4.2.5 Micro-ondas

As propriedades dielétricas estudadas na região de MW correspondem a uma faixa do espectro eletromagnético com frequências de 1 GHz a 300 GHz, ou seja,  $\lambda$  varia de 30 cm a 0,1 cm (POOLE, C.; DARWAZEH, 2016). A região de micro-ondas é classificada em bandas e muitas delas são de grande relevância para as telecomunicações, como GSM, Wi-Fi, comunicações militares e radares (SEBASTIAN, 2008). Ao se avaliar as propriedades dos materiais na região de MW normalmente determinam-se suas propriedades dielétricas que resultam no comportamento destes materiais como DRAs. A caracterização envolve a análise de alguns parâmetros, como a frequência de ressonância desses ressoadores feito com o material cerâmico em estudo, o efeito da temperatura nestas frequências e as propriedades dielétricas. Do ponto de vista físico, as DRAs são corpos cerâmicos com constante dielétrica suficientemente alta para sustentar uma onda eletromagnética no seu interior, no qual uma frequência estacionária definida é acomodada entre as interfaces do sólido dielétrico e o ar (LUK; LEUNG, 2003).

Em DRA a constante dielétrica é um parâmetro essencial de estudo pois determina a velocidade relativa que um sinal elétrico atravessa o meio dielétrico a relação em micro-ondas (SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017).

A Estabilidade térmica dielétrica do material pode ser calculada pelo coeficiente de variação de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ), conforme a Equação 14.

$$\tau_f = \frac{1}{f_n} \frac{(f_r - f_0)}{(\tau - \tau_n)} \times 10^6 \quad (\text{ppm. } ^\circ\text{C}^{-1}) \quad (14)$$

Onde os termos da equação foram multiplicados pelo fator  $10^6$  para expressar o resultado em unidades por grau Celsius ( $\text{ppm. } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Para que o material possa ser empregado na área de telecomunicações é interessante que os materiais apresentem o menor valor possível da perda dielétrica, abaixo de  $1 \times 10^{-3}$  e baixo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ), variando  $\pm 10$   $\text{ppm. } ^\circ\text{C}^{-1}$  em frequência de micro-ondas (CHEN et al., 2017; LIU; ZUO, 2018b).

#### 4.2.6 Simulação Numérica

As DRAs são antenas projetadas com características específicas para atuarem dispositivos eletrônicos. A fabricação dessas antenas tem sido uma tarefa desafiadora, pois requer alguns ajustes dos parâmetros geométricos do material. Esse ajuste garante que a resposta da antena satisfaça as especificações de desempenho prescritas com relação a

características planejadas como: impedância de entrada, padrão de radiação, eficiência da antena, etc. (BALANIS, 2005a; SCHANTZ, 2005). As formas mais eficientes de se analisar e otimizar projetos de DRAs são baseadas em simulações numéricas, que podem ser realizadas, inclusive, por pacotes comerciais. O programa HFSS (Ansoft's High Frequency Structure Simulator) é um programa que calcula os parâmetros "S" de estruturas passivas e a distribuição tri-dimensional dos campos dentro de uma estrutura (BALANIS, 2005b). A linha de transmissão que conduzirá a corrente elétrica de um ponto ao outro no circuito da antena podendo ser transmissor e receptor. Os Parâmetros S descrevem a relação entrada-saída entre portas (ou terminais) em um sistema elétrico. Por exemplo,  $S_{12}$  representa a energia transferida pela linha de transmissão. Em geral, a sigla  $S_{MN}$  representa a energia transferida da Porta M para a Porta N em uma rede multiporta (GAS, 2017). O coeficiente de reflexão ( $\Gamma$ ) em termos de fluxo de potência pode ser determinado pela reflexão da potência incidida, representada pela Equação 15.

$$|\Gamma|^2 = \frac{P_R}{P_{in}} \quad (15)$$

Onde  $P_R$  e  $P_{in}$  são a energia refletida e a energia incidente na porta da antena. E o coeficiente  $\Gamma$  assumirá valor mínimo de 0 (quando toda energia incidida na antena não é refletida, mas absorvida e irradiada pela antena) e valor máximo de 1 para toda energia incidida que foi refletida. Portanto, o menor valor de  $\Gamma$  especifica o melhor comportamento como uma antena em micro-ondas (GAS, 2017). Além disso, o coeficiente de reflexão pode ser expresso na escala logarítmica na base 10 pelo  $S_{11}$  (dB) pela Equação 16.

$$S_{11}(\text{dB}) = 10\log(|\Gamma|)^2 = 10\log\frac{P_R}{P_{in}} \quad (16)$$

Alguns parâmetros importantes da antena como Ganho, que é medido em relação a um radiador isotrópico, indicando a capacidade da antena irradiar. A Diretividade (D) sendo uma medida que leva em consideração a capacidade da antena direcionar a potência radiada. E o Ganho (G) está relacionado com a eficiência ( $e$ ) desta potência da energia radiada pela antena, mostrado na Equação 17.

$$G(\theta, \phi) = eD(\theta, \phi) \quad (17)$$

O HFSS utiliza como base os métodos de elementos finitos (MEF). Este divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos). Através do HFSS é possível estimar parâmetros importantes da antena, como diagramas de radiação, diretividade, ganho e eficiência (PAIVA et al., 2018b). A largura de banda para a antena (BW) é definida como a faixa de frequência (f) sobre a qual o desempenho da antena atende um valor especificado (BALANIS, 2005b). Em geral a BW é a faixa de frequência em que a perda de retorno da antena apresenta um valor máximo permitido para se atuar como uma antena e em geral esse é -10 dB. Este valor é diretamente relacionado como fator de qualidade (Q) da antena. Por exemplo, para -10dB a largura de banda de uma antena (BW) pode ser expressa pela Equação 18.

$$BW = \frac{f}{\sqrt{2Q}} \quad (18)$$

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 Material e Métodos

#### 5.1.1 Síntese das cerâmicas BLWO

Na síntese das cerâmicas BLWO realizada pelo método reação do estado sólido foram empregados os precursores  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Vetec, 99,0%),  $\text{WO}_3$  (Vetec, 99,0%) e  $\text{BaCO}_3$  (Vetec, 99,0%). Os óxidos foram pesados, em uma balança de precisão, obedecendo à estequiometria necessária para formação da fase desejada. A reação química que representa a síntese, sem a possibilidade de outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, é representada pela Equação 19.



Realizou-se a moagem destes óxidos em reator cilíndrico de poliacetal com esferas de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ). Este procedimento foi usado para homogeneização e ativação da mistura dos reagentes precursores. Esta etapa auxilia no aumento da área superficial do material em decorrência da diminuição do tamanho da partícula. A moagem se deu em moinho planetário por 2 horas.

Nessa etapa, é importante estabelecer alguns parâmetros para as sínteses como tempo de moagem, temperatura e tempo de calcinação e sinterização. A síntese do BLWO é

reportada na literatura utilizando a rota de reação no estado sólido, sendo empregada o processo de calcinação dos óxidos precursores na temperatura de 950°C por 4 horas (FANG et al., 2014b). No presente trabalho foi empregado uma síntese adaptada a materiais existente na literatura, pois optou-se por diminuir o tempo de calcinação para 2 horas. Entretanto, a temperatura foi variada de 850 a 1050 °C para observar a formação completa do produto final (BLWO) e identificar qual dessas rotas de síntese se obteve o maior rendimento. Para a fabricação da peça cerâmica (cilindros e discos), a temperatura de sinterização foi estabelecida próxima a da literatura (1150 °C) e com a diminuição do tempo de 4 para 2 horas. Temperaturas mais baixas ou mais altas não foram testadas para se evitar peças cerâmicas com baixas densidades relativas ou muito porosas e para evitar perdas de lítio por volatilização em temperaturas acima de 900°C (GEORGE; SEBASTIAN, 2010; MSE; BORISEVICH; DAVIES, 2002). A Tabela 1 mostra as temperaturas de calcinação propostas no trabalho. A escolha da síntese para produção das cerâmicas ocorreu depois de uma prévia análise por Difração de Raios-X das amostras calcinadas para confirmação das fases.

Tabela 1– Dados das sínteses BLWO em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de reação (horas)	Temperatura de sinterização (°C)
1050	2	1150
1000	2	1150
950	2	1150
850	2	1150

Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.1.2 Otimização da síntese de BLWO

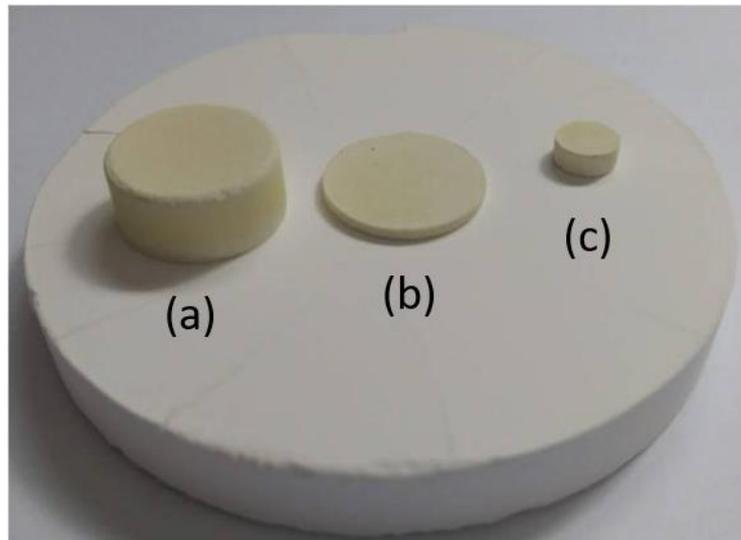
Na literatura, os poucos artigos que relatam a síntese do BLWO mostram que a síntese não ocorre com a total conversão dos reagentes em produtos, tendo ao final do processo de calcinação a formação do BLWO e de fases espúrias. Com o intuito de estabelecer melhores condições de síntese, foi proposta a adição de um excesso de carbonato de lítio para tentar converter todos os reagentes em BLWO sem a presença de fases espúrias. Portanto, foi investigada a nova rota utilizando um excesso de 10 e 15% (m/m) de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  adicionados na mistura.

Os produtos reacionais dos processos de calcinação realizados nessa tese foram nomeados como BLWO (sem o excesso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), BLWO10 (excesso de 10% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e

BLWO15 (excesso de 15% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Posteriormente, foram prensados em uma prensa uniaxial, sem a adição de aglutinante, sob pressão de 14,7 MPa em uma fôrma de cilindros metálicos de diâmetro interno de 16 mm (alto perfil) e 12 mm (baixo perfil) para as devidas caracterizações elétricas e diâmetro de 6 mm (baixo perfil) para as caracterizações estruturais. As peças foram levadas ao forno para serem sinterizadas à 1150 °C/2h (5 °C min<sup>-1</sup>).

As peças cerâmicas de alto perfil, Figura 8 (a), foram separadas para análise das medidas de micro-ondas bem como para investigar o comportamento das cerâmicas como uma DRA através da simulação numérica. As peças de baixo perfil, Figura 8 (b), foram usadas para medidas de radiofrequência (RF) e de pequeno perfil, Figura 8 (c), usadas para caracterização estrutural e morfológica, conforme está representado na Figura 8 (a, b e c). Para as medidas de RF, o cilindro de baixo perfil recebeu recobrimento metálico com tinta condutora de prata nas faces superior e inferior e novo tratamento térmico a 500°C por 1h (5°C.min<sup>-1</sup>).

Figura 8 – Peças cerâmicas de perfil alta (a), perfil baixo (b) e pequeno perfil sob uma peça cilíndrica de alumina.



Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.2 Caracterização Estrutural

### 5.2.1 Difração de Raios-X

O DRX é uma técnica utilizada na investigação de estruturas cristalinas, na determinação do tamanho de cristalitos e na composição de fases cristalinas. Essa técnica

fornece dados sobre sua estrutura e permite a análise qualitativa e quantitativa do material. Os cilindros foram pulverizados manualmente e analisados por DRX em um difratômetro PANalytical Xpert Pro® com fonte de cobalto (Co,  $K\alpha_1$  com  $\lambda = 1,788965\text{\AA}$ ) numa faixa de ângulo de Bragg de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  com velocidade angular do feixe de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ , gerado à 40 kV e 40 mA.

As amostras foram medidas no laboratório de raios-X (LRX) no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). Após a identificação das fases, usou-se o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* para obtenção das microfichas, que foram utilizadas de forma comparativa para identificar as possíveis fases presentes nas amostras sintetizadas. O refinamento de Rietveld foi realizado utilizando o *software General Structure Analysis System (GSAS)* (DOS SANTOS et al., 2016) e os arquivos de informação cristalográficas (CIF) do banco de dados citado anteriormente.

### **5.2.2 Espectroscopia Raman**

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia – LEVM, no Departamento de Física da UFC. Para análise das amostras foi utilizado um espectrômetro Raman modelo LabRAM Jobin-Yvon HORIBA, equipado com um dispositivo de carga acoplada (charge-coupled device-CCD) resfriada com nitrogênio líquido. O feixe de laser (excitação em 785 nm) foi focalizado na superfície da amostra utilizando uma lente de microscópio OLYMPUS 20x e abertura numérica de 0,75 mm formando uma área focal de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  sobre a superfície da amostra. Os espectros do Raman foram gerados em uma faixa na região de  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

### **5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As micrografias de todas as amostras de BLWO foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, Quanta 450 FEG – FEI, resolução nominal da superfície de 1 nm, disponível na Central Analítica da UFC. Por se tratar de amostras dielétricas a superfície das peças foi recoberta por uma camada ultrafina de ouro pulverizado para facilitar a interação do feixe de elétrons focalizado sobre a área estudada e, assim, melhorar o contraste da imagem. O microscópio eletrônico, Quanta – FEG FEI, operou com um grupo de elétrons primários a 30 keV utilizando o detector para elétrons secundários.

#### **5.2.4 Densidades teórica, experimental e relativa**

As medidas de densidade absolutas ( $d_e$ ) foram obtidas através do cálculo da densidade pelos valores das dimensões e da massa de cada amostra fabricada (BLWO, BLWO10 e BLWO15). Para o cálculo da densidade relativa é necessário obter os valores das densidades teóricas das três amostras, que nesse caso seria uma combinação dos valores das densidade do monocrystal de cada fase presente nos produtos finais do processo de sinterização de BLWO, BLWO10 e BLWO15. Os valores da densidade teórica ( $d_t$ ) das amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 foram obtidos a partir dos dados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, como indicado na Equação 2 (secção 4.1.1).

### **5.3 CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA**

#### **5.3.1 Radiofrequência**

Medidas elétricas na região de radiofrequência foram obtidas para verificar as propriedades elétricas da cerâmica BLWO e a influência do excesso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  em sua composição. As medidas de espectroscopia de impedância com a variação de temperatura de 30 a 450 °C foram realizadas em um analisador de impedância (AI) Solartron® modelo SI 1260 na faixa de 1 Hz a 10 MHz. As amostras foram conectadas aos terminais do dispositivo e mantidas dentro de um forno com o qual se manteve o controle térmico de cada medida, empregando-se um controlador eletrônico de temperatura acoplado a um termopar. Assim, os dados coletados puderam ser usados para determinar as perdas dielétricas ( $tg\delta$ ), permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ), impedância real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ), módulo elétrico real ( $M'$ ) e imaginário ( $M''$ ), condutividade ( $\sigma'$ ) e capacitância ( $C$ ). Os valores de constante dielétrica ( $\epsilon$ ) foram obtidos indiretamente a partir dos valores de  $C$ , da altura ( $h$ ) e área da face circular ( $A$ ) das peças.

#### **5.3.2 Circuito Equivalente**

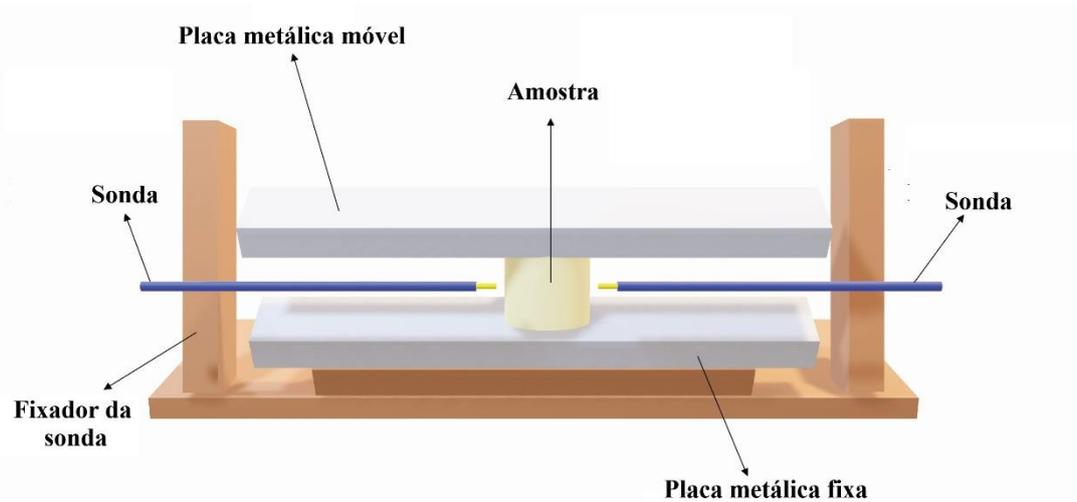
Os espectros da impedância complexa experimental foram perfeitamente modelados nas amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15. Para identificar o tipo de circuito que as amostras estudadas representam, os dados complexos de impedância foram modelados

usando circuitos equivalentes baseados em uma unidade *R-CPE* com contribuição da camada interna (grão) e camada de barreira externa (contorno de grão).

### 5.3.3 Micro-ondas

As medidas em MW correspondem a uma faixa do espectro eletromagnético, onde essa região não possui limites bem definidos, sendo comum o uso do termo “região de micro-ondas” para frequências na faixa de 1 GHz a 300 GHz (POOLE; DARWAZEH, 2016). Os valores de permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) e da tangente de perda dielétrica ( $tg\delta$ ) foram obtidos através da metodologia de Hakki-Coleman que consiste em uma amostra situada entre duas placas metálicas e entre duas sondas coaxiais conectadas a um analisador de rede, nessa configuração o espectro de transmissão obtido pelo analisador de rede irá mostrar diversos modos transversais elétricos, magnéticos e híbridos que as características do ressonador dielétrico (amostra) irá gerar, Figura 9. Em geral, as medidas dielétricas obtidas por esse método se restringem a análise do modo  $TE_{011}$  devido sua maior facilidade de identificação e este modo ser pouco influenciado por “gaps” de ar, dando uma maior acuracidade a medida das propriedades dielétricas de uma amostra.

Figura 9 – Esquema simplificado do sistema de análise do método Hakki-Coleman para  $\epsilon_r$  e  $tg\delta$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

O modo  $TE_{011}$  foi escolhido por ser o mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação (DUBE et al., 2005; SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012). Para o estudo da estabilidade térmica dielétrica do material foi realizada a medida do coeficiente de

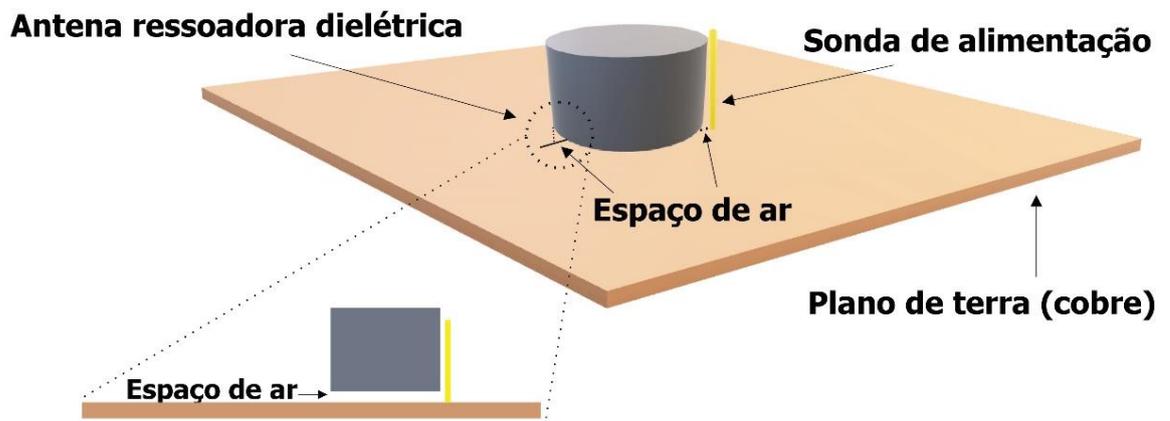
temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ), cuja metodologia foi desenvolvida por Silva-Fernandes-Sombra (SFS) (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012). Para ambas medidas foi utilizado um analisador de rede (Agilent Technologies modelo N5230C e N5230A) com cabo coaxial conectado a um *probe* de transmissão e recepção, sendo o N5230A conectado a um forno para aquecimento da amostra.

Uma situação desejada para DRAs se configura ideal quando a frequência de ressonância não depende da temperatura numa faixa analisada, ou seja, ao atuar como antena num dispositivo eletrônico, está opera sempre na mesma frequência ou banda, não sofrendo variações em decorrência das mudanças de temperatura. Adotou-se como critério para medida a posição com melhor casamento de impedância e menores coeficientes de reflexão, geralmente inferiores a -10 dB. O valor de  $\tau_f$  foi calculado através da Equação 14 (seção 4.2.5), onde a variação controlada de temperatura do sistema foi de 40°C a 80°C, monitorando e coletando os pontos a cada 10°C.

#### 5.3.4 *Simulação numérica em DRAs*

Para a simulação numérica das antenas ressoadoras dielétricas (DRA), as medidas dos espectros do coeficiente de reflexão das amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15, foram analisados. A Figura 10 mostra esquematicamente a DRA cilíndrica utilizada na simulação que consiste em um cilindro, com raio ( $a$ ) e altura ( $h$ ) acima de um plano de terra e alimentado lateralmente por uma sonda coaxial (DE MORAIS et al., 2017), gerando o modo  $HE_{116}$ . Este plano de terra é composto de cobre, com as dimensões de (355 x 300 x 2,14) *mm*. Os dados foram obtidos através de um analisador de rede da Agilent, modelo N5230C. Os dados experimentais foram simulados através do programa HFSS desenvolvido pela ANSYS Inc.

Figura 10 – Ilustração esquemática da configuração usada para medições DRA.



Fonte: Adaptada de (SOUZA et al., 2022).

## 6 RESULTADOS E DISCURSSÃO

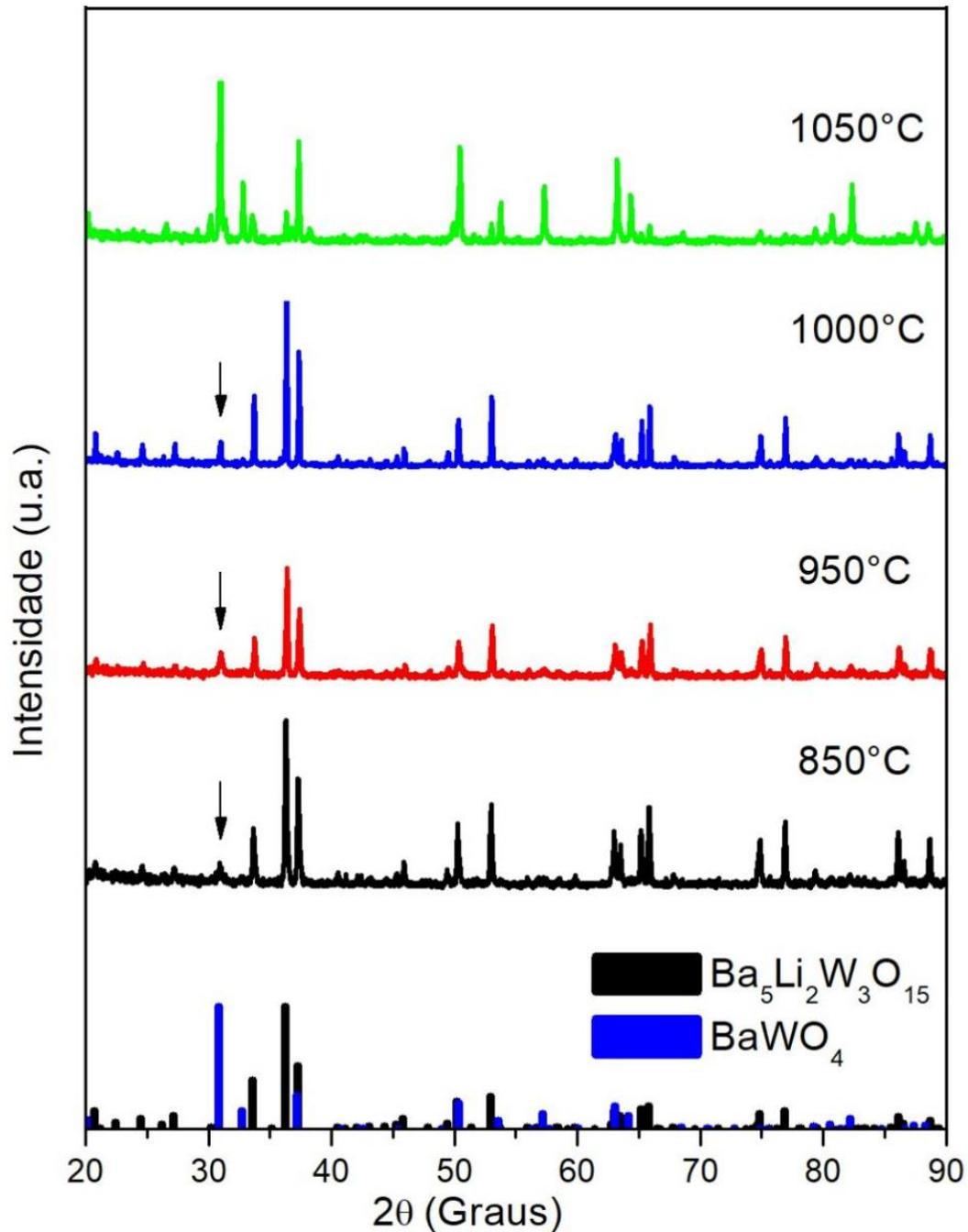
### 6.1 Estudo da síntese BLWO

#### 6.1.1 Caracterização por Difração de Raios-X

A síntese do BLWO foi realizadas em diferentes temperaturas de calcinação para se certificar em qual temperatura há formação completa do BLWO. Os produtos obtidos nesses processos de calcinação foram analisados por DRX e através da identificação das fases presentes, conforme a Figura 11. Todas as amostras de BLWO (1050°C, 1000°C, 950°C e 850°C) apresentaram padrões das fases  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$  e  $\text{BaWO}_4$ .

A fase  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$  (BLWO) está presente em todos os difratogramas, sendo representada pelos picos principais em 34°, 36° e 37°. Os difratogramas mostram as duas fases características dessa cerâmica, onde a fase principal BLWO (ICSD n° 2049) de grupo espacial  $P6_3/mmc$  de sistema cristalino hexagonal e uma fase secundaria  $\text{BaWO}_4$  (BWO) (ICSD n° 16165) de grupo espacial  $I41/a$  com sistema cristalino. Para a síntese em 1050°C, além das duas fases cristalinas de BLWO e BWO, foi observado outras duas fases ( $\text{Ba}_6\text{W}_4\text{O}_{18}$  e  $\text{WO}_3$ ) em sua estrutura. Os produtos obtidos nessas temperaturas mostram que ocorre a formação de fases espúrias sem a presença de lítio e nenhum pico de difração correspondente a óxido de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) ou carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

Figura 11 – Difratogramas das amostras BLWO em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Após a confirmação das fases, as amostras foram refinadas com seus padrões cristalográficos obtidos do ICSD e usando o programa GSAS. No controle de qualidade do refinamento avaliou-se os dados estatísticos como  $R_{wp}$  (fator residual de perfil ponderado),  $R_p$  (resíduo esperado) e  $\chi^2$  ou  $S$  (indicador de qualidade do ajuste) (BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, 2000; LARSON, A. C.; VON DREELE, 1994). Na Tabela 2 estão indicadas as quantidades das fases formadas (percentagem em massa), os parâmetros de rede das células unitárias ( $a(\text{Å})$ ,  $b(\text{Å})$  e  $c(\text{Å})$ ) e os parâmetros de controle de refinamento ( $R_{wp}(\%)$ ,  $R_p(\%)$  e  $\chi^2$ ). Analisando a qualidade do refinamento, valores dentro do aceitável foram

alcançados, onde indicam valores de  $R_{wp}$  e  $R_p$  entre 26% e 15% e  $\chi^2$  próximo de 1 (PASCOAL; MACHADO; PANDOLFELLI, 2002; WILLIAMSON; CREPAZ-KEAY, 2006; YOUNG, 1993).

Tabela 2 – Dados do refinamento das amostras BLWO (1050, 1000, 950 e 850°C/2h).

<b>Parâmetros de rede</b>								
<i>Amostra BLWO</i>	<i>Fases</i>	<i>Quantidade e das fases (m/m %)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>R<sub>wp</sub> (%)</i>	<i>R<sub>p</sub> (%)</i>	<i><math>\chi^2</math></i>
<b>1050°C/2h</b>	Ba <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	8,1	5,7596	5,7596	23,7308	26,31	18,85	1,273
	BaWO <sub>4</sub>	41,8	5,6091	5,6091	12,7175			
	BaW <sub>4</sub> O <sub>18</sub>	39,0	9,9055	9,9055	4,4570			
	WO <sub>3</sub>	11,6	7,3433	7,3433	3,9073			
<b>1000°C/2h</b>	Ba <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	92,0	5,7603	5,7603	23,7261	21,61	15,85	0,972
	BaWO <sub>4</sub>	7,9	5,6097	5,6097	12,7318			
<b>950°C/2h</b>	Ba <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	81,3	5,76073	5,7607	23,7292	24,02	17,68	0,972
	BaWO <sub>4</sub>	19,0	5,6045	5,6045	12,7321			
<b>850°C/2h</b>	Ba <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	92,3	5,7602	5,7602	23,7326	26,69	19,69	1,026
	BaWO <sub>4</sub>	7,7	5,6098	5,6098	12,7231			

Fonte: Elaborada pela autora.

A literatura reporta que no processo de síntese do BLWO, além da fase principal, Ba<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, ocorre a formação da fase secundária BWO por apresentar uma estrutura termodinamicamente estável (FANG et al., 2014a; SUZUKI, 1987; YOON et al., 2018a).

As sínteses das cerâmicas BLWO (1000, 950 e 850°C/2h) mostraram as quantidades da fase BWO<sub>4</sub> com valores de 7,9, 19,0 e 7,7%, respectivamente. Na literatura não há trabalhos que relatem a formação única da fase BLWO, sendo o produto final o processo reacional BLWO e BWO (HIKICHI; SUZUKI, 1987b; YOON et al., 2018b). Dentre as temperaturas de síntese analisadas, a escolhida para prosseguir os outros experimentos foi a com temperatura de síntese de 850°C, devido a maior concentração da fase de BLWO em uma menor temperatura de síntese.

## 6.2 Otimização da síntese de BLWO.

A síntese BLWO 850°C/2h foi investigada quanto a adição de um excesso 10 e 15% (m/m) de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na mistura. Devido a uma provável volatilização do lítio em altas temperaturas (FANG et al., 2013). O excesso de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi adicionado a fim de verificar o

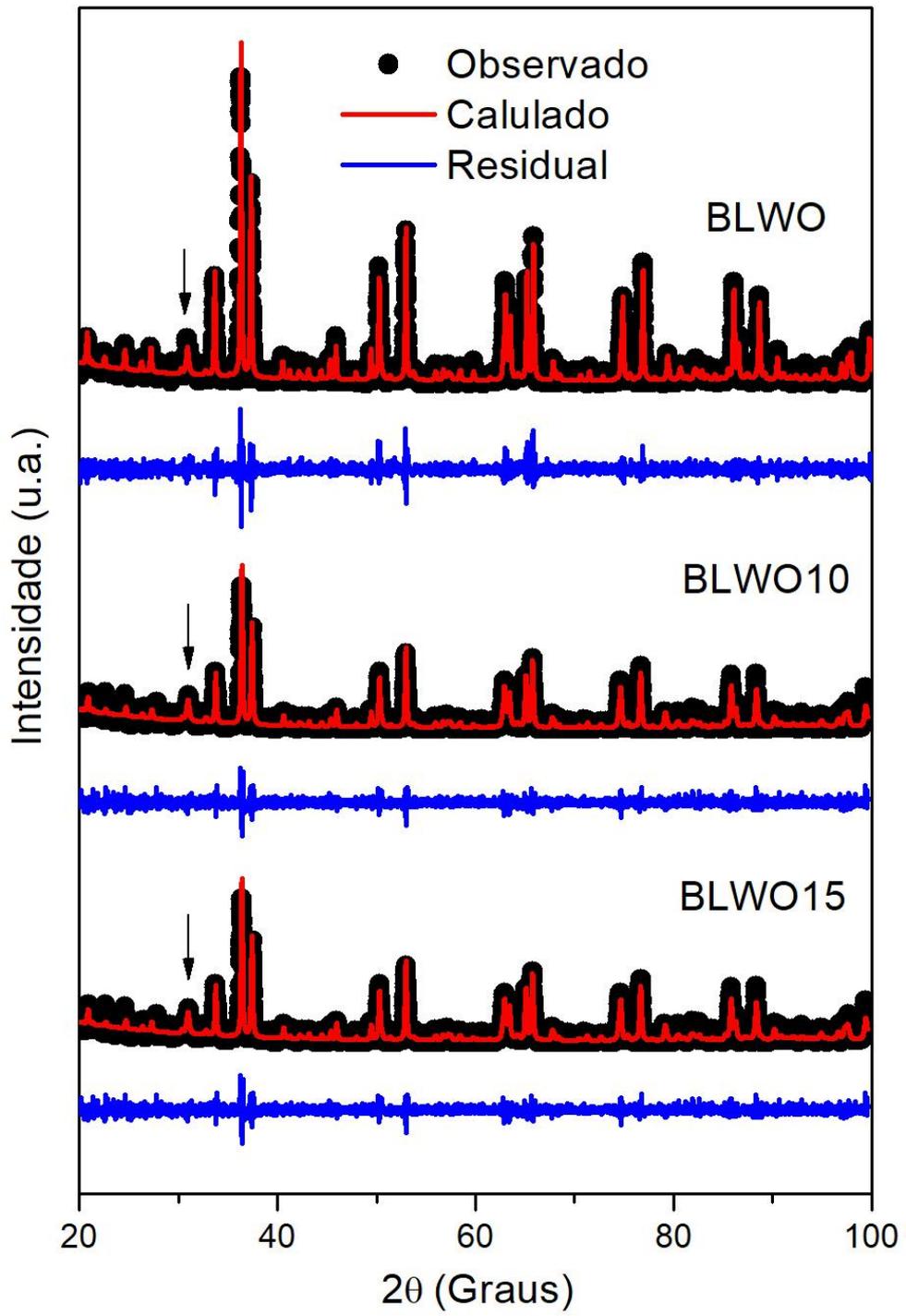
comportamento da cerâmica quanto a formação da fase BWO. O  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  também é considerado um bom agente de sinterização, quando dopados em algumas sínteses, ele ajuda na diminuição da temperatura de sinterização além de possuir ponto de fusão baixo próximo de  $723^\circ\text{C}$  (KAMBA et al., 2001). As cerâmicas BLWO (sem adição de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), BLWO10 (excesso de 10% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e BLWO15 (excesso de 15% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) tiveram suas propriedades estruturais e dielétricas investigadas. Além de verificar por simulação numérica o comportamento das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 aplicadas como DRAs.

### **6.2.1 Caracterização Estrutural**

#### *6.2.1.1 Difração de Raio-X*

Após adição de um excesso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  no processo de síntese do BLWO a  $850^\circ\text{C}$ , uma nova análise de DRX foi realizada para observar como se procedeu a evolução da reação, verificando se houve ou não um aumento na concentração do BLWO. Assim, as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 tiveram seus difratogramas coletados, analisados e refinados conforme a Figura 12.

Figura 12 – Difratogramas de Raios-X das amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os difratogramas foram comparados com seus respectivos padrões de difração ICSD e confirmam as duas fases  $Ba_5Li_2W_3O_{15}$  e  $BaWO_4$  presentes nas duas adições. Os difratogramas confirmam os picos da fase BLWO (ICSD 02049) e picos da fase secundária BWO (ICSD 16165). Numa primeira análise foi observado que as adições de  $Li_2CO_3$  não promoveu a totalidade da formação do BLWO, uma vez que os picos de difração correspondente ao BWO ainda estão presente nos difratogramas.

Ao refinar os difratogramas das amostras BLWO10 e BLWO15, pode-se observar que a adição de um excesso de lítio ao invés de promover a reação de formação do BLWO provendo uma compensação de lítio devido a perdas durante o processo de calcinação e convertendo o BWO em BLWO, fez com que mais BWO fosse formado.

Os dados de refinamento estatístico indicaram valores para o fator residual do perfil ponderado ( $R_{wp}$ ) e indicadores de qualidade de ajuste ( $\chi^2$  ou  $S$ ), conforme a Tabela 3, estão dentro dos limites aceitáveis comprovando que as fases sugeridas no processo de refinamento são adequadas para justificar os difratogramas medidos.

Tabela 3 – Dados do refinamento das fases das amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.

Amostra	Fases	%m/m	Parâmetros de rede			Parâmetros de refinamento		
			a (Å)	b(Å)	c (Å)	$R_{wp}$ (%)	$R_p$ (%)	$\chi^2$
BLWO	BLWO	92,3	5,7602	5,7602	23,7326	26,69	19,69	1,026
	BWO	7,7	5,6098	5,6098	12,7231			
BLWO 10	BLWO	87,6	5,7623	5,7623	23,7393	31,70	23,41	1,002
	BWO	12,4	5,6109	5,6109	12,7324			
BLWO 15	BLWO	82,98	5,7594	5,7594	23,7264	19,46	14,65	0,999
	BWO	17,02	5,6081	5,6081	12,7165			

Fonte: Elaborada pela autora.

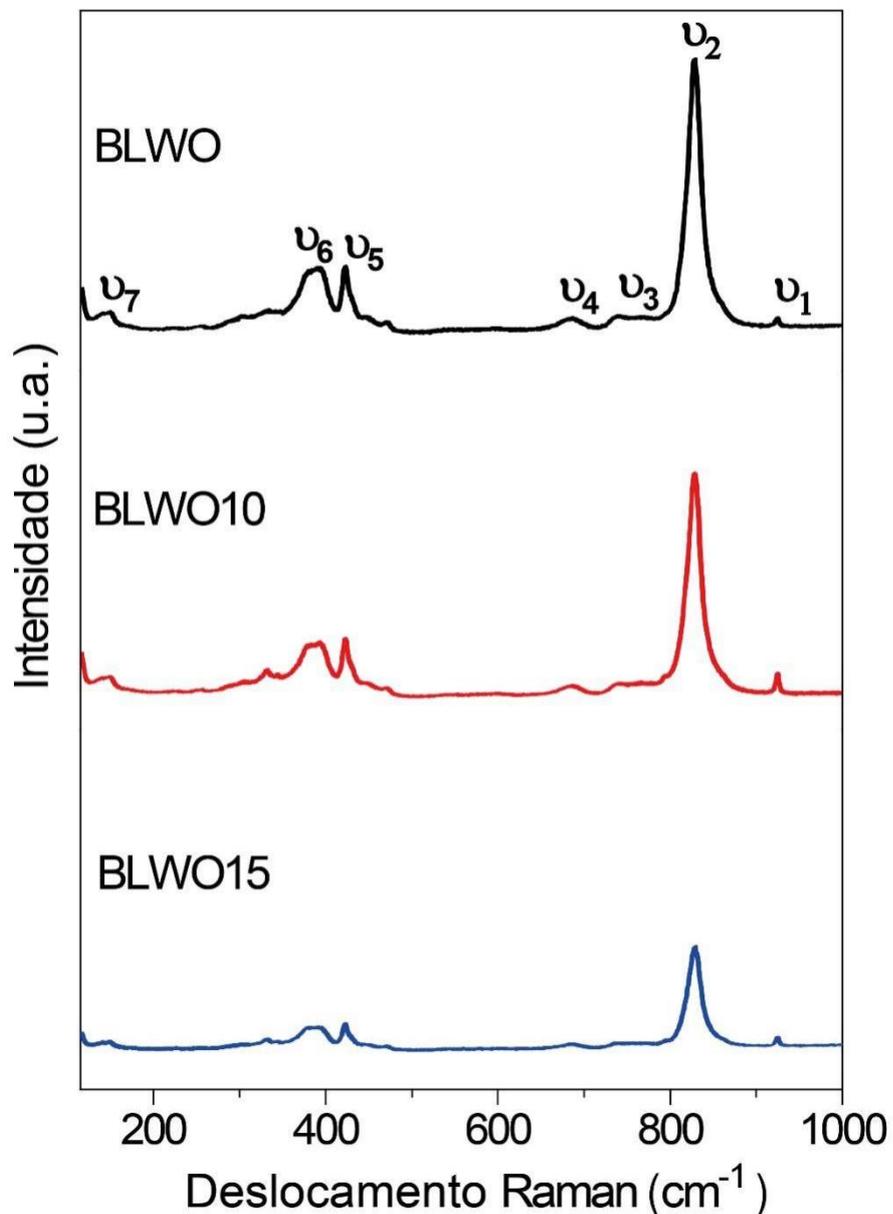
### 6.2.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi usada nesse trabalho como técnica complementar no estudo de caracterização estrutural do BLWO. Na literatura é relatado que o BLWO apresenta 7 modos Raman em 835, 750, 690, 610 ,560, 438 e 395  $cm^{-1}$  (BLASSE, 1975), sendo o de maior intensidade para o modo de 835  $cm^{-1}$  e os demais sendo de baixa intensidade. Os

modos de menor intensidade presentes são relativos a vibrações do sítio octédrico do tungstênio e dos sítios de tungstênio compartilhado com o lítio.

Os espectros Raman, Figura 13, mostram os modos  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  e  $\nu_6$  como característicos do BLWO em todas as três amostras analisadas, como era esperado pelos resultados de DRX. Os modos assinalados como  $\nu_1$  e  $\nu_7$  nos espectros são modos característicos do BWO, onde na literatura o BWO apresenta diversos modos raman, 13 modos (CAVALCANTE et al., 2009), sendo o mais intenso deles em  $926 \text{ cm}^{-1}$ . Como observado há um aumento relativo a banda de maior intensidade do BWO, que está associado ao aumento da fase de BWO observado no estudo de DRX.

Figura 13 – Espectros Raman para cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 6.2.1.3 Estudo das densidades

Para se verificar as propriedades dielétricas de uma eletrocerâmica é importante que a densidade relativa dessa seja a maior possível, ou seja, o mais próximo de um. As densidades experimentais ( $d_e$ ) das cerâmicas após o processo de sinterização foram obtidas pelo volume e pela massa do cilindro cerâmico utilizado nas medidas dielétricas na região de micro-ondas e foram posteriormente comparadas com a densidade teórica da mistura das duas fases presente na cerâmica estudada. Essa densidade teórica é calculada através dos valores da densidade do monocrystal ( $d_t$ ) de cada fase obtido pelo refinamento de Rietveld (CALLISTER, 2007) e do uso da Equação 2 (secção 5.2.4). Posteriormente, as densidades relativas ( $d_r$ ) foram obtidas de acordo com a Equação 3 (secção 5.2.4). As densidades relativas ( $d_r$ ) das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 sinterizadas a 1150°C foram de 65,42, 81,26 e 82,56%, respectivamente. A literatura reporta altos valores de  $d_r$  (maiores que 80%) da cerâmica BLWO com sinterização entre 1000 a 1150°C. No entanto, temperaturas de sinterização acima de 1150°C pode provocar a diminuição da  $d_r$  (FANG et al., 2014b). Os valores das densidades  $d_m$ ,  $d_t$  e  $d_r$  podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores das densidades do monocrystal ( $d_m$ ), teórica ( $d_t$ ) e relativa ( $d_r$ ) para as cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15.

Amostras	Fases	$d_m$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$d_t$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$d_r$ (%)
BLWO	Ba <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	7,28	7,20	65,42
	BaWO <sub>4</sub>	6,39		
BLWO10	Ba <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	7,27	7,15	81,26
	BaWO <sub>4</sub>	6,41		
BLWO15	Ba <sub>5</sub> Li <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	7,28	7,11	82,56
	BaWO <sub>4</sub>	6,39		

Fonte: Elaborada pela autora.

A  $d_r$  da cerâmica BLWO (65,42%) é considerada muito baixa quando comparada aos valores relatados na literatura para a mesma fase com outras condições de síntese (FANG et al., 2014b). Assim, a temperatura de sinterização interfere diretamente na densidade

relativa, sendo possível controlar a contribuição de cada etapa do processo de síntese das cerâmicas.

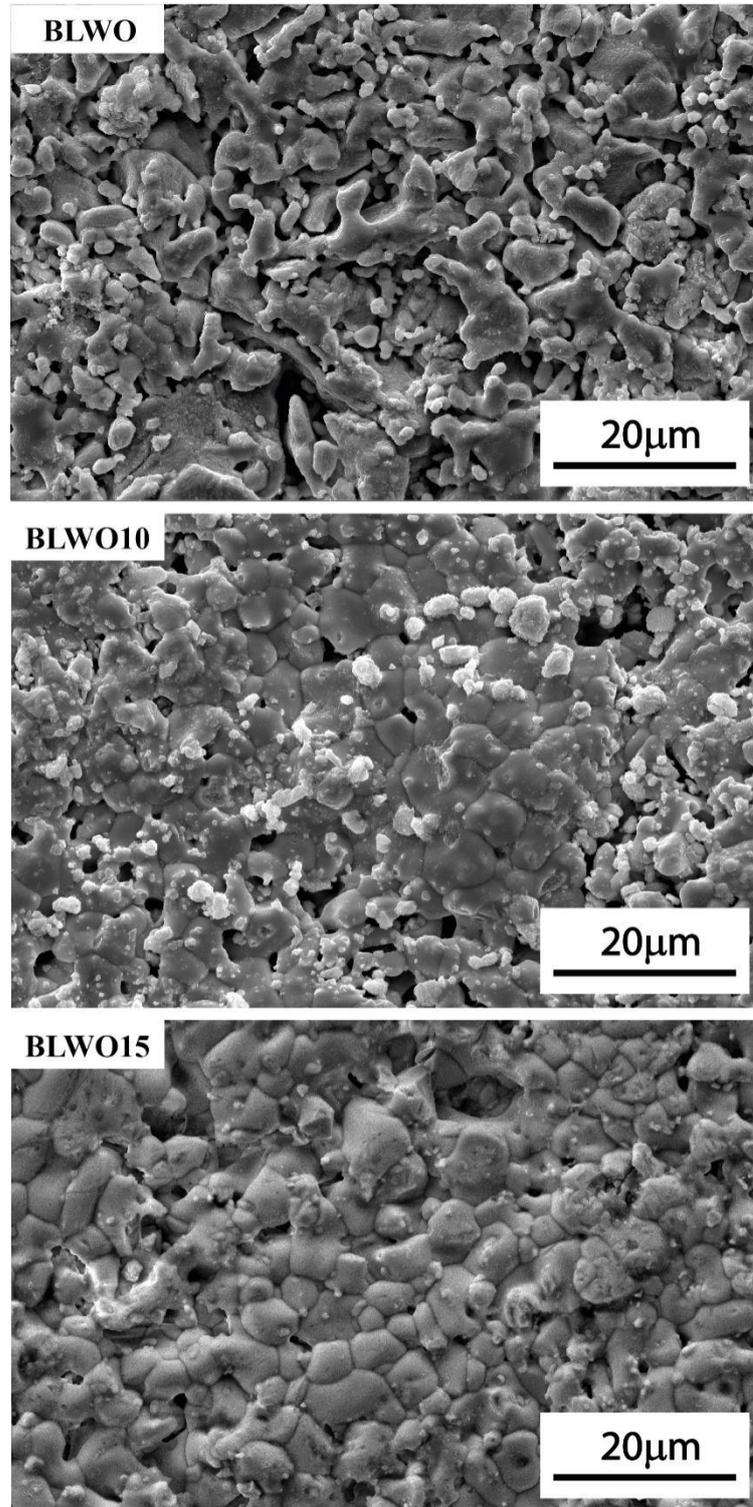
A literatura também relata, em outras estruturas, o efeito do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  com aumento da densidade do material (SIDDIQI; MOHAMED; AHMAD, 2017; ZHANG et al., 2012). Isso pode ser observado nas cerâmicas BLWO10 (81,26%) e BLWO15 (82,56%) que tiveram um aumento significativo no processo de densificação quando comparadas a cerâmica BLWO. No entanto, com base nos dados de refinamento das medições do DRX, o aumento da fase BWO em BLWO10 e BLWO15 pode ser um fator que também contribui para a maior densificação das cerâmicas. A literatura reporta que a fase BWO pode ser segregada em contornos de grão e pode facilitar o crescimento de grão (ANIL KUMAR; PAMU, 2017).

#### *6.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura*

As cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 foram investigadas quanto a superfície, porosidade e densificação. A temperatura de sinterização para as amostras foi de  $1150^\circ\text{C}/2\text{h}$ , visando uma maior densificação do material. Assim, a temperatura de sinterização interfere diretamente na densidade relativa, sendo possível controlar a contribuição de cada etapa do processo de síntese das cerâmicas.

A Figura 14 mostra as micrografias das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 com um fator de ampliação de 5000 vezes. A superfície das cerâmicas indica uma morfologia porosa em certas regiões com natureza aglomerada e uma distribuição de tamanho de partículas polidispersas. Foi observado na micrografia da amostra BLWO uma porosidade significativa na maior parte da região, com estruturas particuladas sem morfologia bem definida, confirmada por uma baixa densificação de cerca de 65%. Nas micrografias das amostras BLWO10 e BLWO15 a maioria das regiões mostra crescimento de grão e contorno de grãos bem definidos, com pouca porosidade.

Figura 14 – Micrografias das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15.



Fonte: Elaborado pela autora.

Podemos concluir que a adição de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nas cerâmicas BLWO10 e BLWO15 melhora acentuadamente a densificação do material e promove o crescimento de grãos. Observa-se também uma homogeneização razoável, devido à boa distribuição dos grãos, o que favorece a coalescência dos grãos nas cerâmicas BLWO10 e BLWO15, tornando a

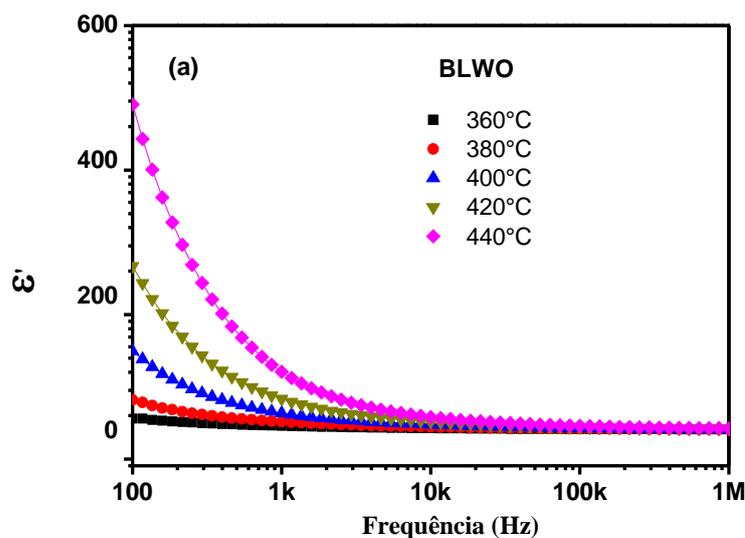
cerâmica mais densa em 81 e 82%, respectivamente. Esse comportamento está associado à capacidade do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ter baixo ponto de fusão ( $\sim 723^\circ\text{C}$ ) o que melhorou ainda mais a transferência de massa e a sinterização por solubilização e segregação em estado sólido (YANG et al., 2016).

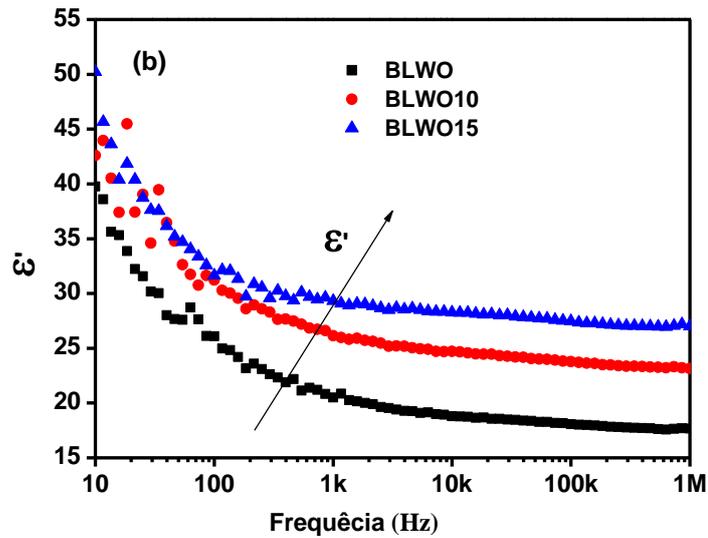
## 6.2.2 Caracterização Dielétrica

### 6.2.2.1 Radiofrequência

A caracterização dielétrica na região de RF das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 foram investigadas a fim de ser explorada para possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos. A Figura 15a mostra a  $\epsilon_r$  em função da frequência na faixa de 100 Hz a 1 MHz com variação das temperaturas de  $360^\circ\text{C}$  a  $440^\circ\text{C}$ . Observa-se um comportamento onde a  $\epsilon_r$  sofre um decaimento brusco em baixas frequências (100 Hz a 1 kHz) em todas as temperaturas e diminui até permanecer constante em altas frequências (10 kHz a 1MHz). Esta queda brusca dos valores da  $\epsilon_r$  no espectro pode ser atribuída à polarização das cargas espaciais e relaxação dos dipolos acumuladas próximas dos eletrodos (KUMAR et al., 2006).

Figura 15 – Espectros de  $\epsilon_r$  (a) para cerâmica BLWO na faixa de temperatura de 360 a  $440^\circ\text{C}$  e (b) espectros de  $\epsilon_r$  para as amostras de BLWO, BLOW10 e BLWO15 na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .





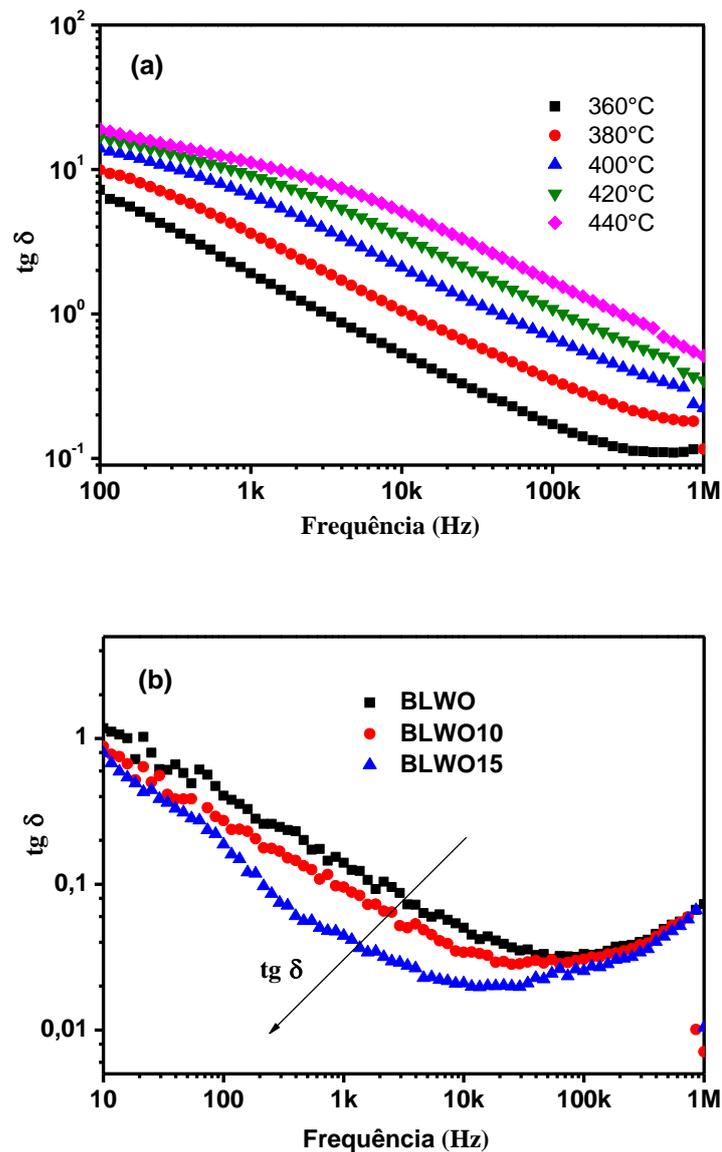
Fonte: Elaborado pela autora.

Esse comportamento da  $\epsilon_r$  na região de radiofrequência é explicado pelos modelos de Maxwell-Wagner (KOOPS, 1951), onde em altas frequências, os dipolos não sofrem o efeito da polarização por não terem tempo de se rearranjarem com o campo elétrico. Assim, podemos dizer que a  $\epsilon_r$  passa a depender principalmente da temperatura e que valores dentro da faixa (10 kHz a 1 MHz) sofrem pouquíssima variação da  $\epsilon_r$ .

A Figura 15b mostra a  $\epsilon_r$  na temperatura ambiente (30°C) das cerâmicas BLWO, BLOW10 e BLWO15. Podemos observar que as amostras contendo o excesso de lítio contribuíram para o aumento da  $\epsilon_r$  em relação a amostra BLWO. O aumento da permissividade das amostras BLWO10 e BLWO15 se deve muito ao aumento da densidade relativa das cerâmicas onde o carbonato de lítio adicionado atuou como um agente de sinterização melhorando o processo de sinterização do BLWO. Esse aumento também pode estar associado com o aumento da concentração de BWO, como visto no estudo de DRX.

A Figura 16a também mostra a diminuição, de forma mais gradativa, da  $tg\delta$  com o aumento da frequência à medida que a temperatura diminui, ficando evidente esse comportamento em todas as temperaturas. Na Figura 16b, vemos o comportamento da  $tg\delta$  na temperatura ambiente (30°C), onde observamos que a contribuição da fase BWO nas amostras BLWO10 e BLWO15 favoreceu a diminuição da  $tg\delta$ .

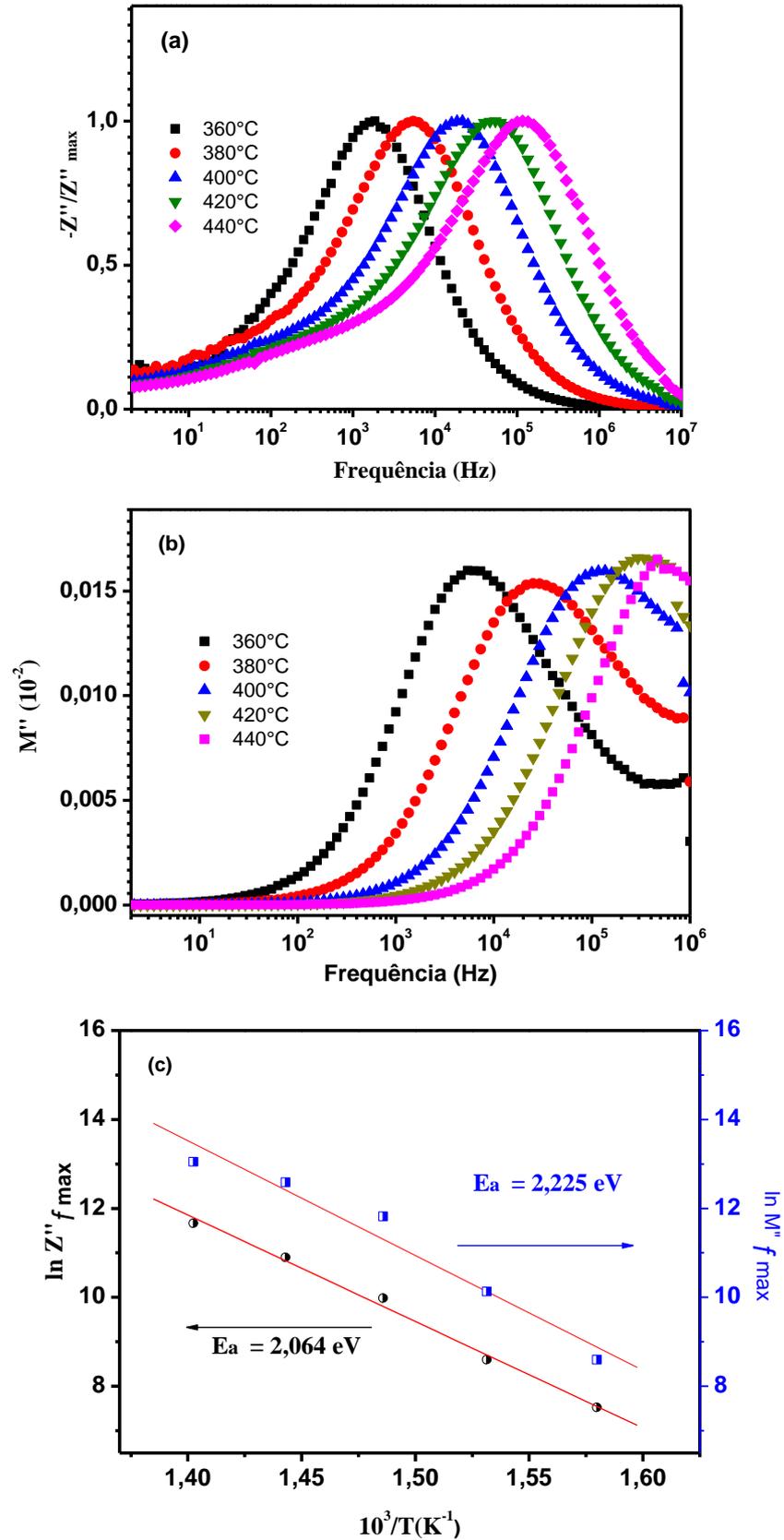
Figura 16 – Espectros da  $tg\delta$  (a) para cerâmica BLWO na faixa de temperatura de 360 a 440°C e (b) espectros de  $tg\delta$  das cerâmicas BLWO, BLOW10 e BLWO15 na temperatura de 30°C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os processos ativados por temperatura foram analisados para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 através dos espectros da impedância imaginária ( $Z''$ ), módulo imaginário ( $M''$ ) e condutividade ( $\sigma'$ ) variando a temperatura de medida. A Figura 17 mostra os espectros de  $Z'' / Z''_{MAX}$  (a) e  $M''$  (b) em função da temperatura de 360 a 440°C para a amostra BLWO e suas respectivas  $E_a$ . Pode ser observado na Figura 17 (a e b) o deslocamento do pico para maiores frequências com o aumento da temperatura, indicando a ocorrência de processos termoativados (MAHAMOUD et al., 2011). O processo de condução é ativado pela temperatura, sendo mais comum em eletrocerâmicos (OUNI, 2013). Já a presença dos picos máximos no decorrer das frequências descreve um fenômeno de relaxação elétrica no sistema (KOLEKAR; SANCHEZ; RAMANA, 2014).

Figura 17 – Espectros de  $Z''/Z''_{\text{MAX}}$  (a) e  $M''$  (b) com variação de temperatura da amostra BLWO e suas respectivas  $E_a$  (c).

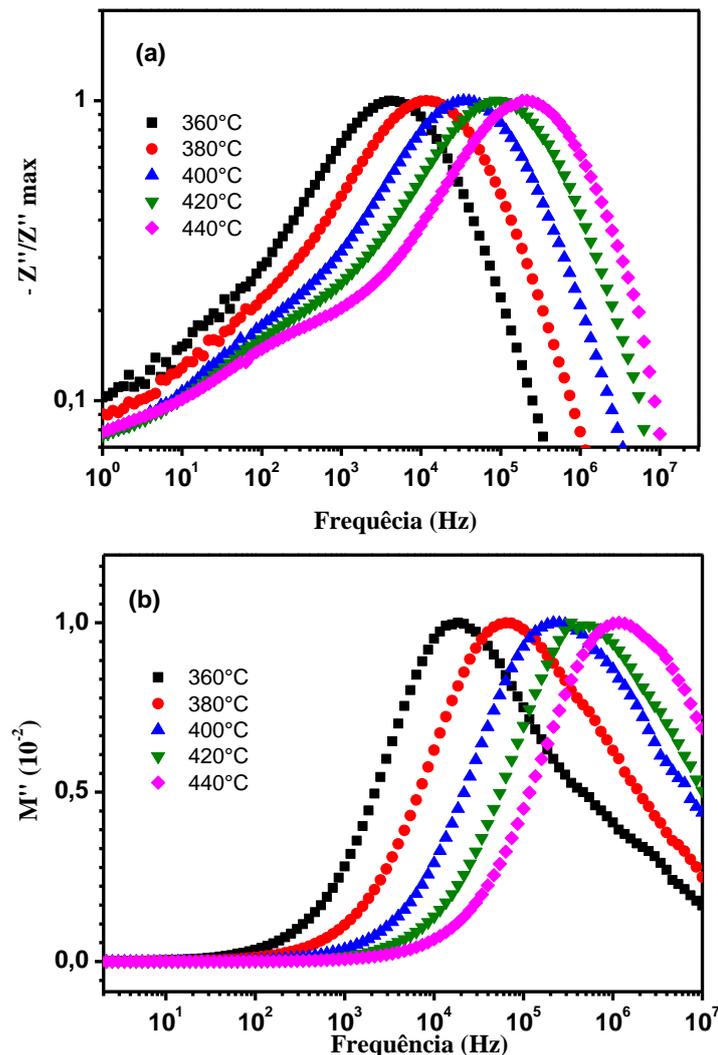


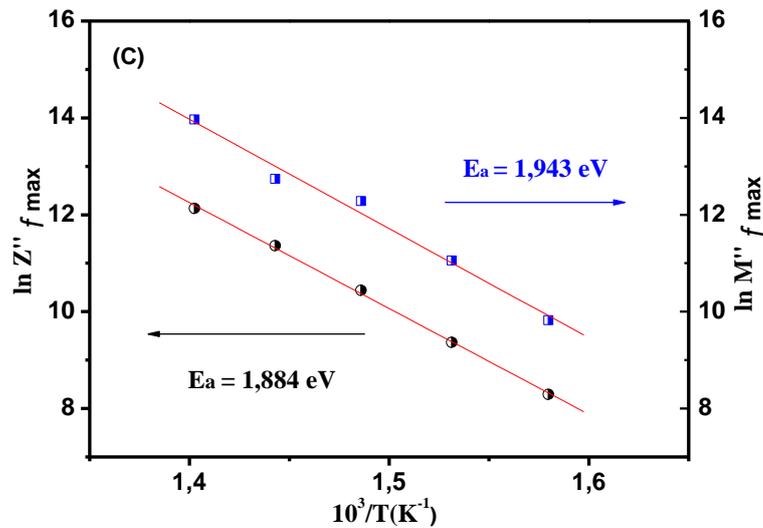
Fonte: Elaborada pela autora.

O formalismo do módulo elétrico juntamente com o formalismo das impedâncias ajudam na identificação de processos de relaxação (TAHER; OUESLATI; GARGOURI, 2015). A Figura 17b mostra um processo de relaxação dielétrica, onde os espectros se deslocam para frequências mais altas conforme o aumento da temperatura, sugerindo um caráter condutor iônico da amostra (RAHMOUNI et al., 2012). Assim, a cerâmica BLWO mostrou o deslocamento do pico de relaxação do material em  $Z''$  e  $M''$  pela frequência com a variação da temperatura. A  $E_a$  foi calculada pela Equação de Arrhenius para  $Z''$  e  $M''$  (Figura 17c) com valores de 2,064 e 2,225 eV, respectivamente.

O mesmo processo de condução termoativado e relaxação dielétrica é previsto para a amostra BLWO10, Figura 18 (a, b). Os valores de  $E_a$  em  $Z''$  e  $M''$  (Figura 18c) foram de 1,884 e 1,943 eV, considerados bem menores que para amostra BLWO, o que demonstra ser um material mais isolante.

Figura 18 – Diagramas  $Z''$  (a) e  $M''$  (b) com variação de temperatura da amostra BLWO10 e suas respectivas  $E_a$  (c).

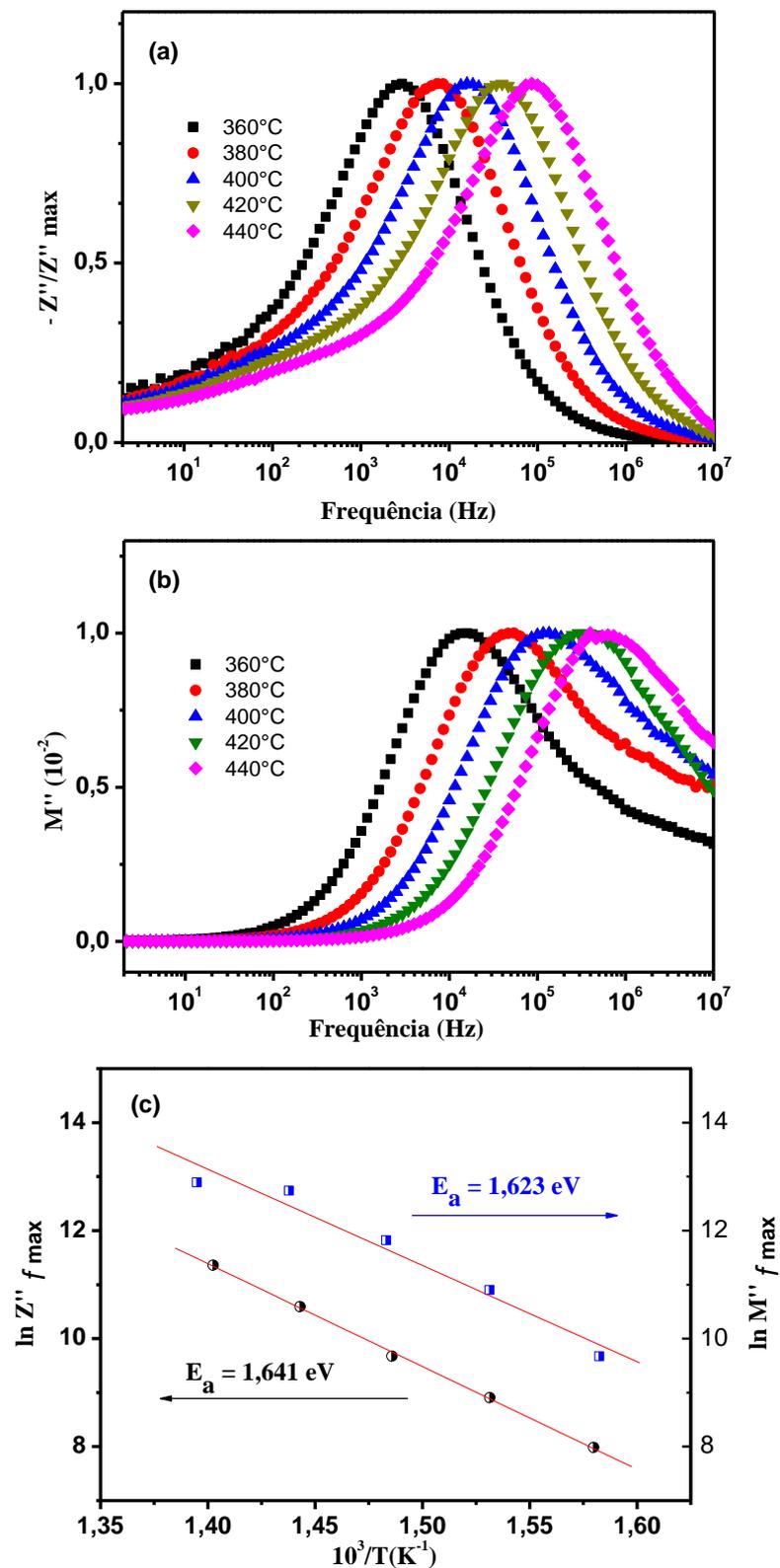




Fonte: Elaborado pela autora.

Na cerâmica BLWO15 também temos os mesmos processos apresentados nas amostras anteriores. A Figura 19 (a e b) mostra um maior deslocamento para maiores frequências devido a processos termoativados. Nesse caso, podemos dizer que existe uma diminuição nos tempos de relaxação medidos em  $M''$  e as  $E_a$  calculadas por  $Z''$  e  $M''$  de BLWO15 tiveram valores semelhantes de 1,641 e 1,623 eV, conforme a Figura 19c. Os valores de  $E_a$  foram menores em BLWO10 e BLWO15 quando comparados a BLWO. Isso se deve a maior contribuição da fase BWO nessas cerâmicas que tem sua  $E_a$  em torno de 1,4 eV conforme relatada na literatura (AFIF et al., 2019). Sendo assim, o aumento de BWO nas cerâmicas BLWO10 e BLWO15 promove a diminuição da  $E_a$  como foi visto anteriormente.

Figura 19 – Espectros de  $Z''$  (a) e  $M''$  (b) verso a variação de temperatura da amostra BLWO15 e suas respectivas  $E_a$  (c).

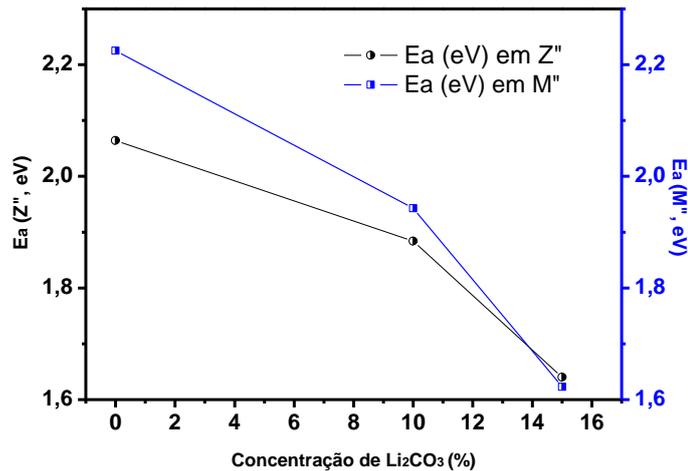


Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 20 mostra o comportamento da  $E_a$  em função do excesso de lítio nas cerâmicas. Comparando BLWO com as amostras BLWO10 e BLWO15 podemos observar uma significativa diminuição da  $E_a$ , demonstrando que a adição de um excesso de lítio torna a

cerâmica de BLWO mais isolante. A literatura reporta esse comportamento em alguns compósitos cerâmicos com valores de  $E_a$  próximos ao encontrado nas amostras (KHOKHAR et al., 2013).

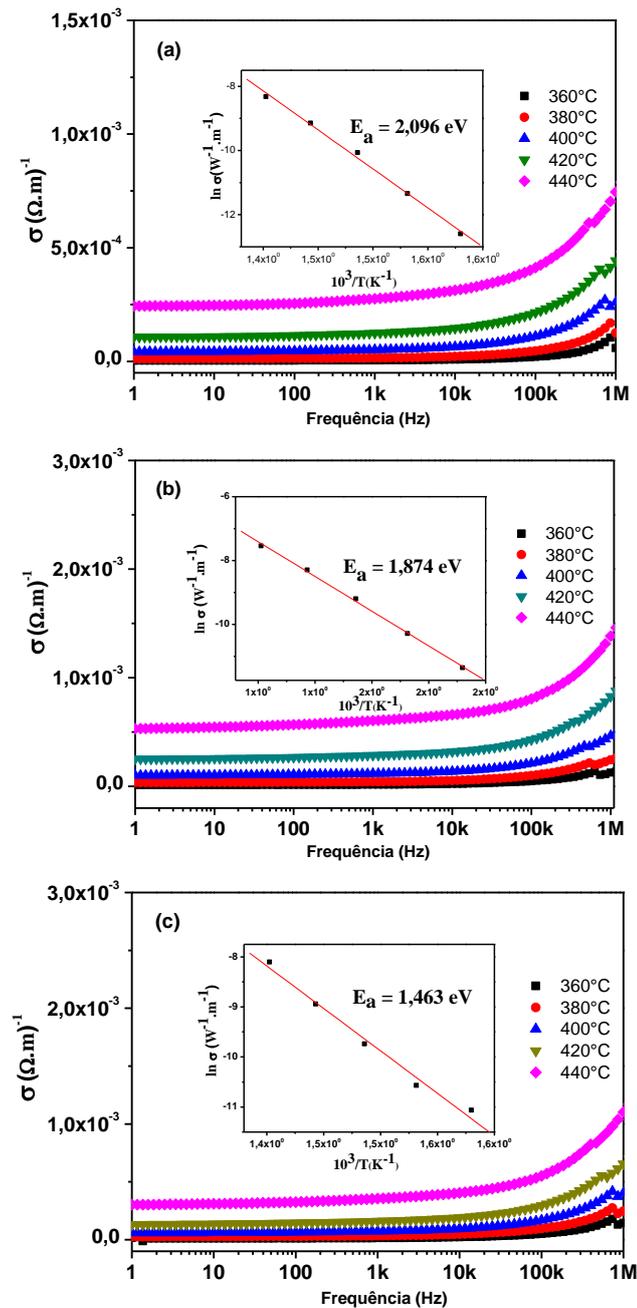
Figura 20 – Comportamento da  $E_a$  (eV) em função da composição de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nas amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.



Fonte: Elaborada pela autora.

Outro parâmetro analisado no processo ativado por temperatura foi a condutividade ( $\sigma$ ) e suas respectivas  $E_a$ . A Figura 21 (a, b e c) mostra o comportamento da condutividade das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 sobre a ação da temperatura. Os espectros da condutividade revelam duas regiões distintas bem definidas com uma região de baixa e outra de alta frequência. Em altas frequências, um comportamento que caracteriza a condutividade elétrica alternada ( $\sigma_{ac}$ ) que aumenta gradualmente com o aumento da frequência enquanto em baixas a condutividade elétrica pode ser considerada como contínua ( $\sigma_{dc}$ ) por apresentar valores constantes nessa faixa do espectro.

Figura 21 – Comportamento da  $\sigma'$  em função da frequência e as  $E_a$  (inset) das amostras BLWO (a), BLWO10 (b) e BLWO15(c).



Fonte: Elaborada pela autora.

Pode ser observado em todas as amostras um aumento da  $\sigma$  em função da temperatura. Em baixas frequências de 1 Hz a 10 kHz a  $\sigma$  é independente da frequência, correspondendo à condutividade  $\sigma'_{dc}$ . Esse comportamento se deve a maior mobilidade dos portadores de carga no interior do material, ou seja, a difusão dos íons como o lítio ocorre devido aos defeitos presentes na cerâmica (DASH et al., 2014; ISLAM; BREDOW, 2016).

Observa-se também que a dependência com a temperatura é forte nessa frequência analisada, sugerindo que os processos de ativação térmica do material são atribuídos à variação da condutividade com a temperatura. O processo é considerado termicamente

ativado pela  $\sigma'_{dc}$  em baixa frequência, obedecendo à relação de Arrhenius através dos espectros de condutividade. Assim, as  $E_a$  foram calculadas para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 com seus respectivos valores de 2,096, 1,874 e 1,463 eV. Os gráficos de Arrhenius foram mostrados na Figura 21 (*inset* a, b e c).

A análise da  $E_a$  por três métodos diferentes mostrou valores muito próximos entre si e são indicativos do mesmo fenômeno de condução. As  $E_a$  calculadas pela relação de Arrhenius através dos espectros  $Z''$ ,  $M''$  e  $\sigma'_{dc}$  para todas as amostras são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de  $E_a$  em função da  $Z''$  (fmax),  $M''$  (fmax) e  $\sigma_{dc}$  (1Hz) para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.

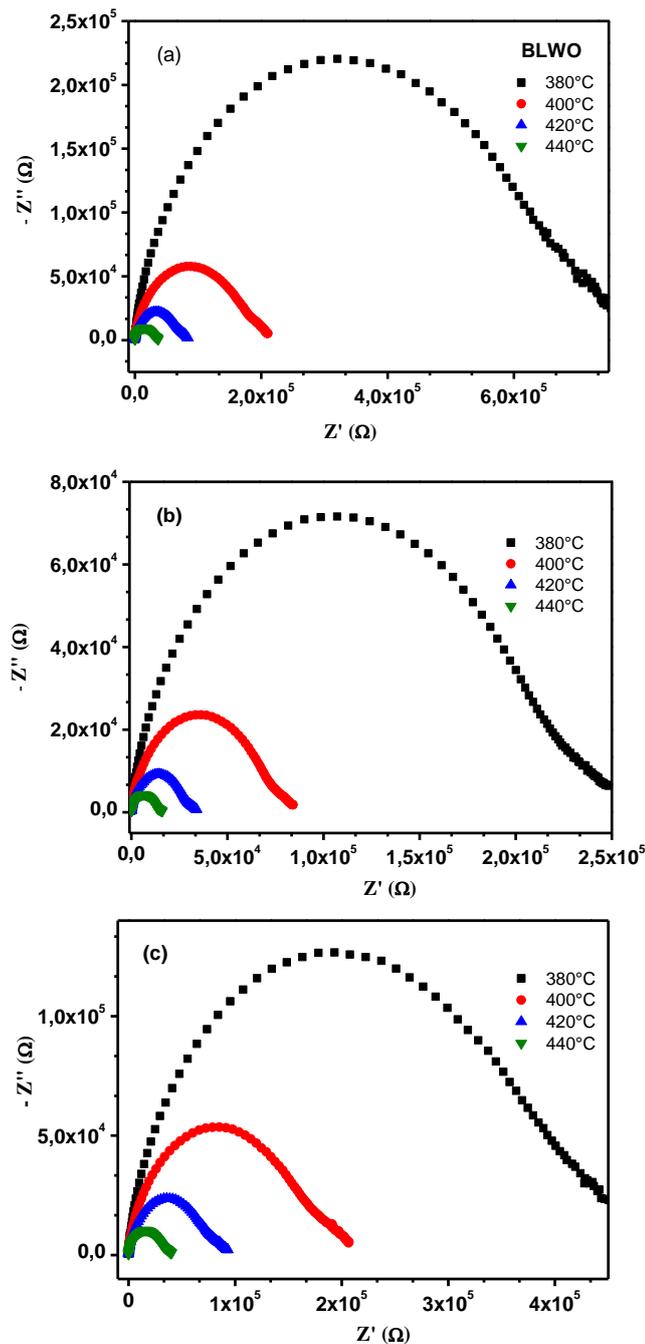
Amostra	$E_a$ (eV)		
	$Z''$ fmax	$M''$ fmax	$\sigma'_{dc}$ (1 Hz)
BLWO	2,064	2,225	2,096
BLWO10	1,884	1,943	1,874
BLWO15	1,641	1,623	1,463

Fonte: Elaborada pela autora.

Neste caso, pode ser observado uma diminuição das  $E_a$  nas amostras com do excesso de lítio, BLWO10 e BLWO15, para todos os métodos calculados, demonstrando que o aumento da fase BWO está associado com a adição do lítio na mistura. Outra cerâmica hexagonal NBO ( $Ba_5Nb_4O_{15}$ ) contendo diferentes composições de BWO ( $BaWO_4$ ) relata suas  $E_a$  bastante reduzidas (ANIL KUMAR; PAMU, 2017).

As respostas elétricas de grão e contorno de grão podem ser analisadas através do diagrama de “Nyquist” fornecidos pelos valores do plano complexo de impedância ( $-Z''$  versus  $Z'$ ) obtidos das amostras. A Figura 22 (a, b e c) mostra as medidas de impedância para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 com semicírculos bem definidos.

Figura 22 – Diagramas de Nyquist para as amostras BLWO (a), BLWO10 (b) e BLWO15(c).



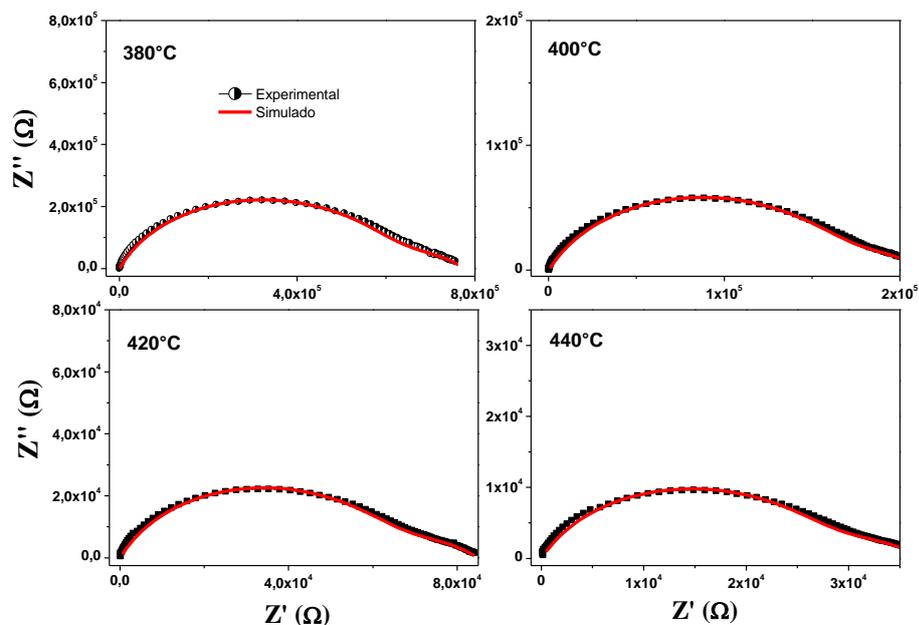
Fonte: Elaborada pela autora.

Na faixa de temperatura de 360 a 450 °C foi observado um comportamento de semicírculo bem definido das impedâncias em todas as temperaturas e com a diminuição do arco com o aumento da temperatura de medida e isso está relacionado ao processo de condução termoativado devido a contribuição das propriedades da estrutura do grão, contorno de grão e o efeito do eletrodo (IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990).

### 6.2.2.2 Circuito Equivalente

Os semicírculos apresentados nos diagramas de Nyquist podem representar relaxação e os processos elétricos que ocorrem dentro da amostra, podendo ser modelados através de circuitos equivalentes com a mesma resposta elétrica obtidas nas medidas experimentais (RAHMOUNI, 2007; SHUKLA, A.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, 2009; YANG et al., 2012). Em todas as amostras é verificado um comportamento do tipo não-Debye, ou seja, com um semicírculo único e irregular. Os resultados foram ajustados pelo modelo de circuito equivalente nas temperaturas 380, 400, 420 e 440 °C para cada amostra. A Figura 23 mostra os ajustes do circuito equivalente para BLWO, mostrando uma boa correlação dos dados experimentais com os simulados.

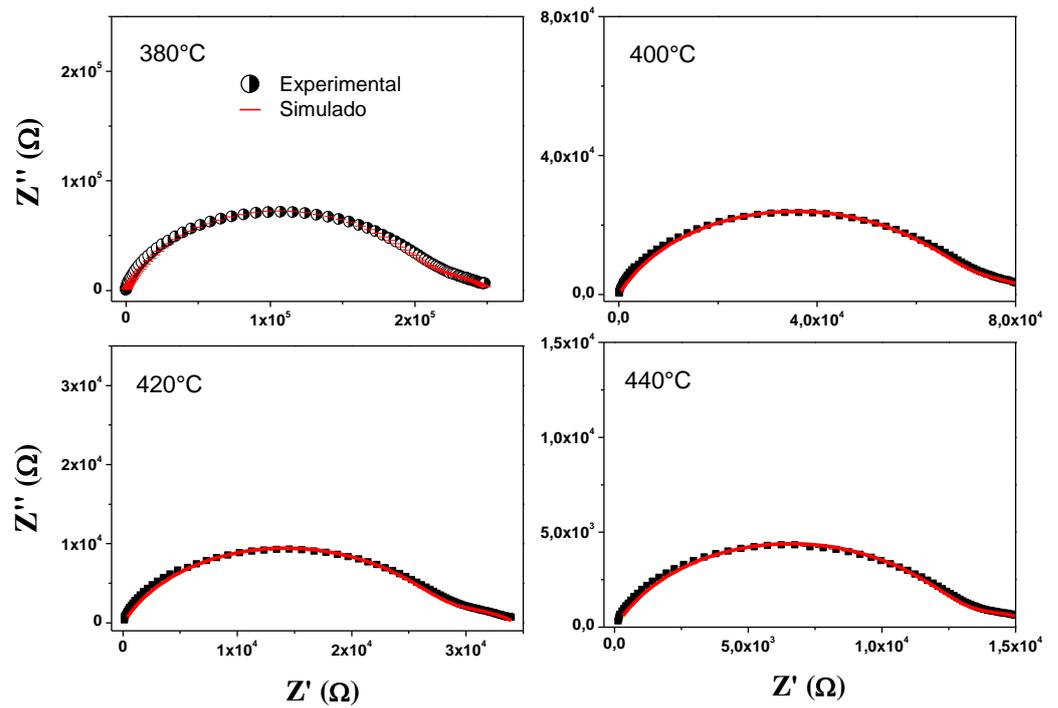
Figura 23 – Ajustes do circuito equivalentes para BLWO nas temperaturas de 380, 400, 420 e 440°C.



Fonte: Elaborada pela autora.

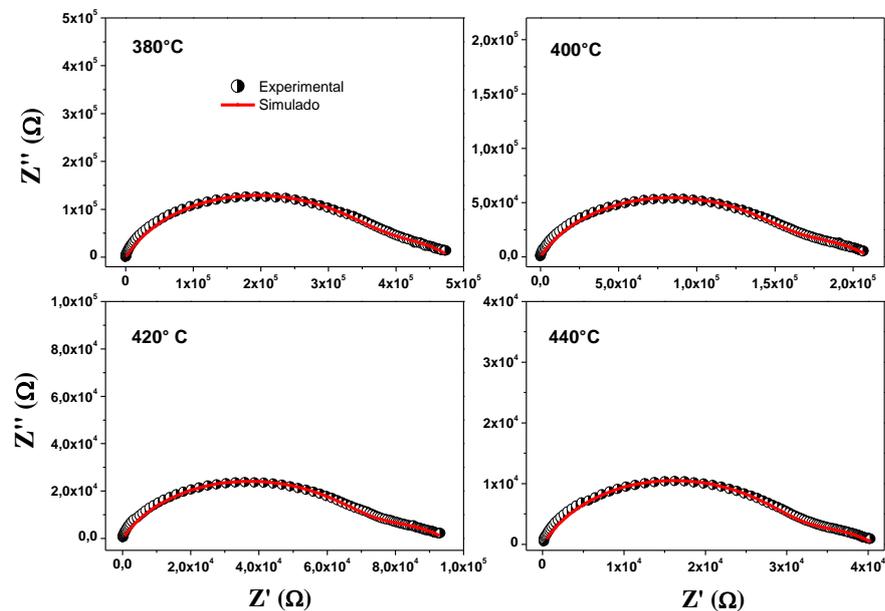
Nas amostras BLWO10 e BLWO15 os ajustes também apresentam boa correlação com os dados experimentais, conforme as Figuras 24 e 25.

Figura 24 – Ajustes do circuito equivalentes para BLWO10 nas temperaturas de 380, 400, 420 e 440°C.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 25 – Ajustes do circuito equivalentes para BLWO10 nas temperaturas de 380, 400, 420 e 440°C.



Fonte: Elaborada pela autora.

O modelo de circuito equivalente que melhor descreve as amostras é constituído de um par em série de componentes, cada um formado pelos elementos resistor (R) e pelo elemento de fase constante (CPE) ligados em paralelo.

A Tabela 6 mostra os valores de ajuste dos parâmetros usados no circuito equivalente. Pode ser observada a contribuição do grão e contorno de grão na amostra, onde

ocorre a diminuição da resistência  $R_g$  e  $R_{cg}$  (resistência do grão e contorno do grão) com o aumento da temperatura devido ao aumento da condutividade. Isso ocorre para todas as amostras. Os parâmetros  $R$  (resistência),  $q$  (fator de proporcionalidade) e  $n$  (expoente que depende do comportamento do CPE) foram obtidos por ajuste e apresentam valores diferentes, dependendo da temperatura.

Tabela 6 – Ajuste dos parâmetros  $R$ ,  $q$  e  $n$  do grão e contorno de grão para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 nas temperaturas de 380, 400, 420 e 440 °C.

Amostras	Temperatura (°C)	Grão			Contorno de grão		
		$R_g$ ( $\Omega$ )	$q_g$	$n_g$	$R_{cg}$ ( $\Omega$ )	$q_{cg}$	$n_{cg}$
BLWO	380	$1,8393 \times 10^5$	$2,2298 \times 10^{-7}$	0,50745	$5,9136 \times 10^5$	$4,7261 \times 10^{-10}$	0,78145
	400	$1,5916 \times 10^5$	$8,2725 \times 10^{-10}$	0,76168	54455	$4,9305 \times 10^{-07}$	0,48519
	420	6,0999	$1,012 \times 10^{-9}$	0,76246	23820	$7,49 \times 10^{-07}$	0,47595
	440	2,6009	$1,1356 \times 10^{-9}$	0,76818	11221	$1,1458 \times 10^{-6}$	0,46916
BLWO10	380	$2,007 \times 10^5$	$8,7318 \times 10^{-10}$	0,76976	52267	$8,7271 \times 10^{-7}$	0,47464
	400	18337	$1,7734 \times 10^{-6}$	0,45856	66792	$1,207 \times 10^{-9}$	0,76384
	420	26560	$1,5856 \times 10^{-9}$	0,75951	7799,8	$3,9257 \times 10^{-6}$	0,4327
	440	12287	$1,8118 \times 10^{-9}$	0,76308	3977,3	$9,8766 \times 10^{-6}$	0,39432
BLWO15	380	$1,3337 \times 10^5$	$2,8399 \times 10^{-7}$	0,49282	$3,484 \times 10^5$	$7,6165 \times 10^{-10}$	0,76256
	400	61625	$5,2763 \times 10^{-7}$	0,47891	$1,4916 \times 10^5$	$1,0194 \times 10^{-9}$	0,75593
	420	66953	$1,3372 \times 10^{-9}$	0,75052	27524	$1,2076 \times 10^{-6}$	0,44893
	440	29112	$1,5752 \times 10^{-9}$	0,75338	11739	$2,2558 \times 10^{-6}$	0,43696

Fonte: Elaborada pela autora.

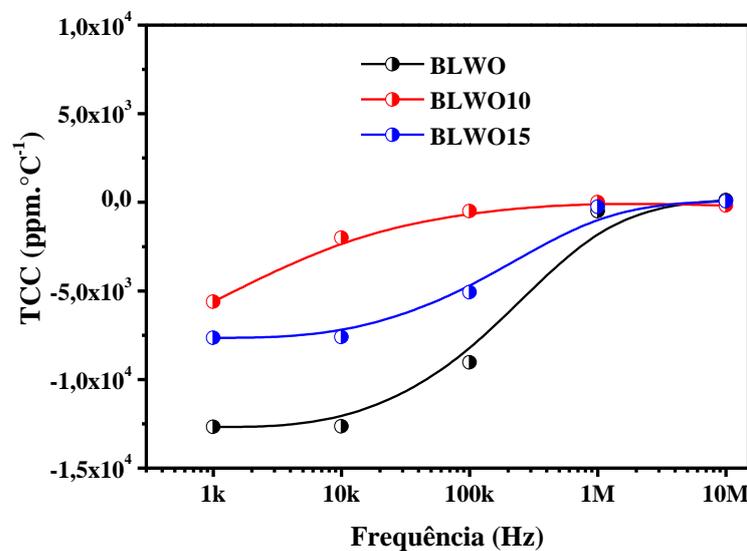
Nas amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 o parâmetro  $n$  do grão ( $n_g$ ) aumenta com o aumento da temperatura, tornando o grão mais resistivo e quanto mais próximo de 1 mais próximo esse componente se torna de um capacitor ideal. Já  $n_{cg}$  diminui com o aumento da temperatura pois o contorno de grão se torna mais condutor e a característica capacitiva cessa (PAIVA et al., 2016a).

O contorno do grão contribui mais para a resistência total do material do que o próprio grão. As contribuições significativas são as originadas do grão e do contorno do grão, sendo os efeitos de eletrodo desprezíveis (na simulação). Há um ajuste bom entre o experimental e o simulado, sugerindo que o circuito proposto é representativo do material.

### 6.2.2.3 Coeficiente de estabilidade térmica (TCC)

O TCC quando igual a zero, é considerado ideal para aplicações em dispositivos elétricos, onde o material não sofre oscilações em suas propriedades dielétricas com a variação da temperatura (SILVA, 2013). Para investigar a estabilidade térmica do material calculou-se o TCC de acordo com a Equação 12 (seção 4.2.3). O TCC das cerâmicas (BLWO, BLWO10 e BLWO15) foram obtidos na faixa de temperatura entre de 30 e 100 °C em frequências de 1 k, 10 k, 100 k, 1 M e 10 M (Hz), conforme indicados na Figura 26.

Figura 26 – Variação de TCC em função da f para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.



Fonte: Elaborada pela autora.

A cerâmica BLWO apresenta valores negativos tendendo a zero, assim como as cerâmicas BLWO10 e BLWO15 com valores ainda menores de TCC e estes estão se aproximando a valores próximos de zero com o aumento das frequências, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de TCC (ppm/°C) para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 nas frequências de 1 k, 10 k, 100 k, 1 M e 10 M (Hz).

Frequência (Hz)	BLWO	BLWO10	BLWO15
1k	-12673,91	-5612,24	-7641,72
10k	-12642,02	-1999,02	-7603,31
100k	-9029,34	-504,20	-5073,19
1M	-501,25	0	-257,40

10M                      126,42                      -180,83                      63,78

Fonte: Elaborada pela autora.

A amostra BLWO15 apresenta uma inversão do sinal do TCC na frequência de 10 MHz, enquanto a amostra BLWO10 apresentou o valor ideal de zero na frequência de 1MHz, fazendo com que esse material seja um bom candidato para dispositivos que operem nessa frequência. Para as outras frequências analisadas a possibilidade de ter TCC com valores próximos a zero seria com a adição de algum outro material com valores de TCC positivos nessas frequências abaixo de 1 MHz, ou seja, a formação de um composto cerâmico.

#### 6.2.2.4 Análise Dielétrica em MW

As propriedades dielétricas em MW das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 foram investigadas por Hakki-Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960). A Tabela 8 mostra os valores de  $\epsilon_r$ ,  $tg \delta$ ,  $Q \times f$  e  $\tau_f$  para todas as cerâmicas.

Tabela 8 – Propriedades dielétricas das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15.

<i>Amostras</i>	$f_0$ (GHz)	$\epsilon_r$	$tg\delta$ ( $10^{-3}$ )	$Q \times f$ (GHz)	$\tau_f$ (ppm °C <sup>-1</sup> )
BLWO	7,300	15,38	1,26	5860	10,67
BLWO 10	8,152	14,62	1,20	6829	7,09
BLWO 15	7,980	13,91	1,39	5800	6,59

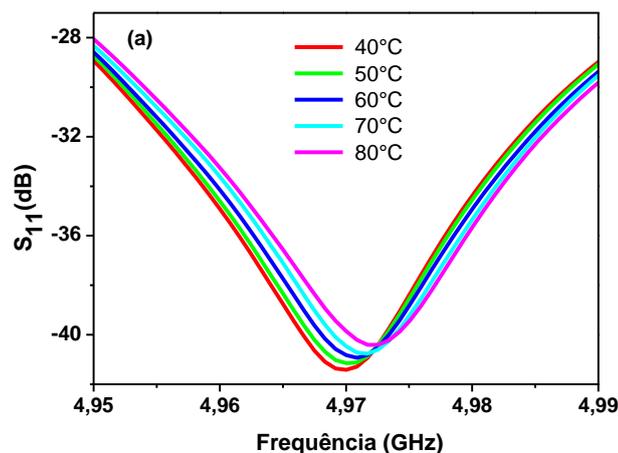
Fonte: Elaborada pela autora.

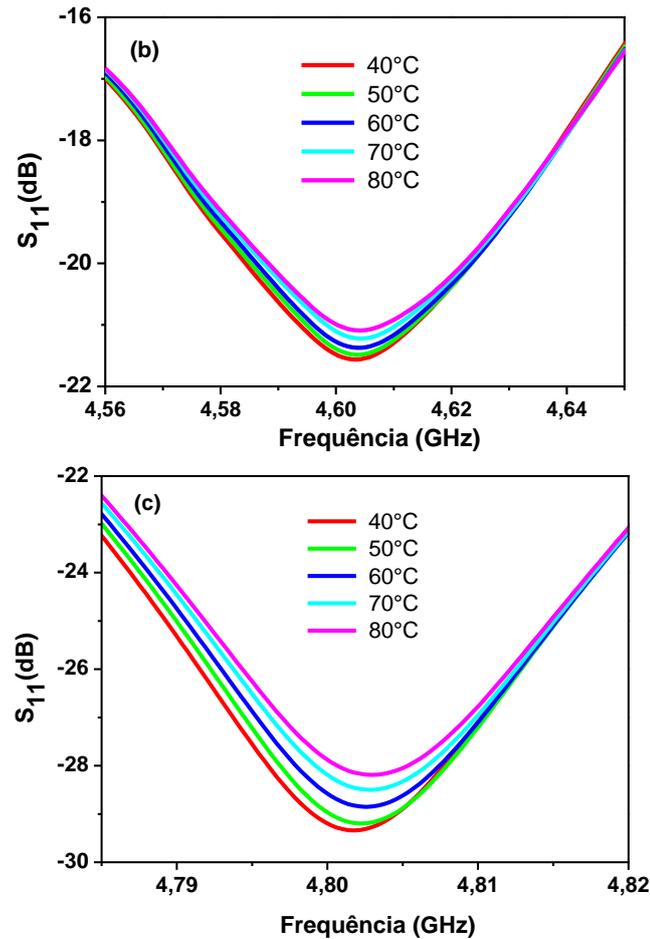
Os valores de  $\epsilon_r$ ,  $tg\delta$  e  $Q \times f$  (GHz) da cerâmica BLWO sinterizada a 1150°C foi comparada a cerâmicas de estruturas semelhantes sinterizadas a 1120 e 1330 °C, onde apresentaram valores de  $\epsilon_r$  entre 25,4 e 29,0, respectivamente (DAVIES, 2004; F. ZHAO, Z. YUE, Z. GUI, 2005; FANG et al., 2014a). As  $\epsilon_r$  das cerâmicas BLWO10 e BLWO15 apresentaram valores próximos de 14,62 e 13,91, respectivamente. Além disso, a literatura reporta a  $\epsilon_r$  da fase BaWO<sub>4</sub> em torno de 8-10, ou seja, menor que a fase BLWO, o que contribui para uma diminuição do  $\epsilon_r$  nas composições contendo um excesso de carbonato de lítio (REANEY; IDDLES, 2006a). E como já foi visto anteriormente essas cerâmicas apresentaram (BLWO10 e BLWO15) uma maior densificação, sendo consideradas candidatas promissoras para aplicação em ressoadores dielétricos. Comparado com outras perovskitas (Sr

( $\text{Na}_{2/5}\text{W}_{3/5}\text{O}_3$ ) (HIKICHI; SUZUKI, 1987b), a  $\text{tg}\delta$  da série analisada teve valores semelhantes.

O  $\tau_f$  das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 foi medido, usando a frequência do modo  $\text{HE}_{11\delta}$  variando a temperatura entre 40 a 80°C. Na Figura 27 (a, b e c) observa-se o deslocamento da frequência do modo  $\text{HE}_{11\delta}$  nos espectros de reflexão com o aumento da temperatura o que é um indicativo de variação das propriedades dielétricas do material. A relação das variáveis temperatura e frequência do modo  $\text{TE}_{011}$  foi utilizada para calcular o  $\tau_f$  conforme Equação 14 (secção 4.2.6.). A Figura 27a mostra os espectros de reflexão se deslocando para frequências mais altas com o aumento da temperatura com  $\tau_f$  de 10,67 ppm. °C<sup>-1</sup>. O comportamento dos espectros em BLWO mostra um pequeno deslocamento na frequência enquanto permanece estável em BLWO10 (Figura 27b) e BLWO15 (Figura 27c) com seus  $\tau_f$  de 7,0 e 6,6 ppm °C<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto, uma maior estabilidade térmica do material é observada nas cerâmicas que contêm excesso de lítio o que também pode estar relacionado com a contribuição da fase BWO. Os resultados demonstraram que as cerâmicas apresentam potencial para aplicações em MW devido aos valores de  $\tau_f$  próximos de zero correspondendo a faixa de -10 a +10 ppm. °C<sup>-1</sup> (REANEY; IDDLES, 2006b; SEBASTIAN, 2008). Os valores de  $\tau_f$  para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 mostraram boa concordância quando comparados aos resultados da literatura (FANG et al., 2014b).

Figura 27 – Comportamento dos espectros  $S_{11}$  com variação de temperatura (a, b e c) para as amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15.





Fonte: Elaborada pela autora.

Com base nos dados de refinamento do DRX, um aumento do conteúdo da fase BWO em função do excesso de lítio diminui os valores de  $\tau_f$  para mais próximo de zero, como mostrado nos valores de  $\tau_f$  das cerâmicas BLWO10 e BLWO15. Assim, os resultados indicaram que a adição utilizada nesta investigação contribuiu para uma menor variação da frequência ressonante dentro dessa faixa de temperatura (40 a 80°C). Esses resultados podem estar relacionados à contribuição negativa do valor  $\tau_f$  da fase BWO ( $-78 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (SEBASTIAN, 2008), em que um aumento do conteúdo de BWO com um valor  $\tau_f$  positivo da fase BLWO pode causar um ajuste para atingir um valor mais próximo de zero.

#### 6.2.2.5 Simulação Numérica das Antenas

Para avaliar as eletrocerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 como DRAs na faixa de MW, foram realizadas medições experimentais e simulações numéricas. Analisamos a aplicação do material como DRA, usando o monopolo para caracterização da impedância da

DRA e da perda de retorno. As medições da antena foram realizadas de acordo com o esquema ilustrado na Figura 10 (secção 5.3.4).

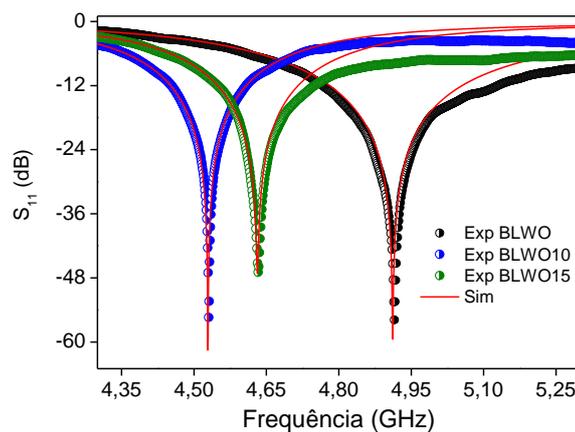
A impedância avalia o acoplamento com a linha de transmissão, assim como também, o seu uso na simulação, as quais preveem de forma confiável os parâmetros de campo distante. A modelagem dos dados foi feita pela simulação numérica com o programa HFSS, apresentando o comportamento de parâmetros importantes para esse tipo de dispositivo, como perda de retorno, ganho, diretividade e padrões de radiação. A frequência de operação ( $f_0$ ) é dado pela Equação 20.

$$f_0 = \frac{6.324c}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r + 2}} \left[ 0.27 + 0.36 \left( \frac{a}{2h} \right) + 0.02 \left( \frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (20)$$

onde  $f_0$  (GHz) é a frequência de operação medida,  $c$  é a velocidade da luz,  $a$  é o raio do DRA cilíndrico,  $h$  é a altura do DRA cilíndrico e  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa do material.

A Figura 28 mostra as medições experimentais e simuladas dos dados ( $S_{11}$ ) para as DRAs de BLWO, BLWO10 e BLWO15. As medidas experimentais concordaram bem com as simulações numéricas bem como podem ser utilizadas para aplicações de antenas devido aos valores serem inferiores a -10 dB (BALANIS, 2012; PAIVA et al., 2018b).

Figura 28 – Perda de retorno experimental e simulada ( $S_{11}$ ) do ressonador dielétrico cerâmico BLWO, BLWO10 e BLWO15.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores experimentais para  $f_0$  foram 4,915, 4,530 e 4,633 GHz para o BLWO, BLWO10 e BLWO15, respectivamente. Genericamente, a Equação 20 descreve como a operação de frequência muda com diferentes valores de  $\epsilon_r$  e dimensões cilíndricas das

cerâmicas. O aumento do teor da fase BWO provocou alterações no  $\epsilon_r$  das cerâmicas (de 15,38 para 13,91). Assim,  $f_0$  se deslocou para valores maiores, conforme mostrado na Figura 28.

No entanto, os resultados demonstraram que a  $f_0$  da cerâmica BLWO10 foi menor que a da cerâmica BLWO15. A Tabela 9 mostra os valores de  $S_{11}$  (experimental e simulado) e as frequências ressonante (experimental e simulado) das cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15 com seus respectivos valores do erro.

Tabela 9 – Parâmetros  $S_{11}$  (-dB) e  $f$  das antenas para o ressonador dielétrico cerâmico BLWO, BLWO10 e BLWO15.

<i>Amostras</i>	$S_{11 \text{ Exp}}$	$S_{11 \text{ Sim}}$	<i>Erro</i> (%)	$f_{\text{Exp}}$ (GHz)	$f_{\text{Sim}}$ (GHz)	<i>Erro</i> (%)
BLWO	-55,87	-58,24	4,25	4,915	4,912	0,07
BLWO10	-55,44	-61,53	11,00	4,530	4,529	0,04
BLWO15	-46,98	-46,11	1,85	4,633	4,632	0,02

Fonte: Elaborada pela autora.

Outros parâmetros como ganho, diretividade, eficiência e largura de banda foram obtidas por simulação numérica e estão representados na Tabela 10. Os valores de ganho obtidos neste trabalho ficaram entre 5,28 dBi e 5,83 dBi, que são superiores aos de outras eletrocerâmicas conhecidas:  $\text{CaTiO}_3$  (2,56 dBi),  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  (5,00 dBi) e  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,5\% \text{TiO}_2$  (3,23 dBi) (CAMPOS et al., 2015; PAIVA et al., 2018c, 2019b). Além disso, nossas amostras tiveram uma temperatura de sinterização (1150°C) menor do que a mencionada para outros DRAs (PAIVA et al., 2018b, 2019a). Já a eficiência (acima de 97%) obtidos da simulação foram superiores aos de outros DRAs (ABREU et al., 2021; HAYDOURA et al., 2021; PAIVA et al., 2016b). As eletrocerâmicas estudadas apresentaram vantagens quando comparadas a outras DRAs.

Tabela 10 – Parâmetros como ganho, diretividade, eficiência e largura de banda dos dados simulados e medidas experimentais.

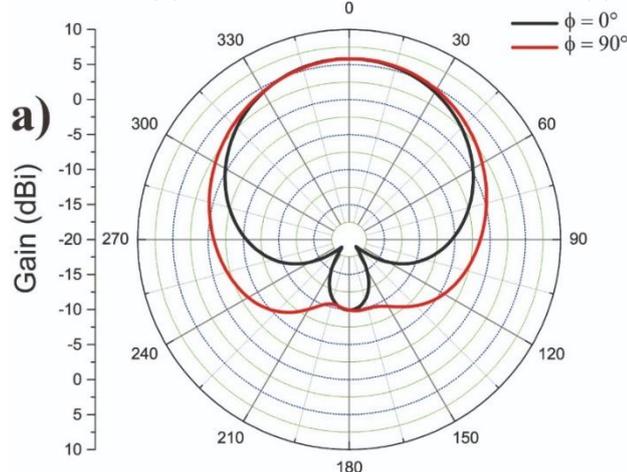
Amostras	Ganho (dBi)	Diretividade (dBi)	Eficiência (%)	BW <sub>Exp</sub> (GHz)	BW <sub>Sim</sub> (GHz)
BLWO	5,83	5,88	98,87	0,463	0,353
BLWO10	5,28	5,38	97,87	0,205	0,200
BLWO15	5,42	5,52	97,77	0,265	0,213

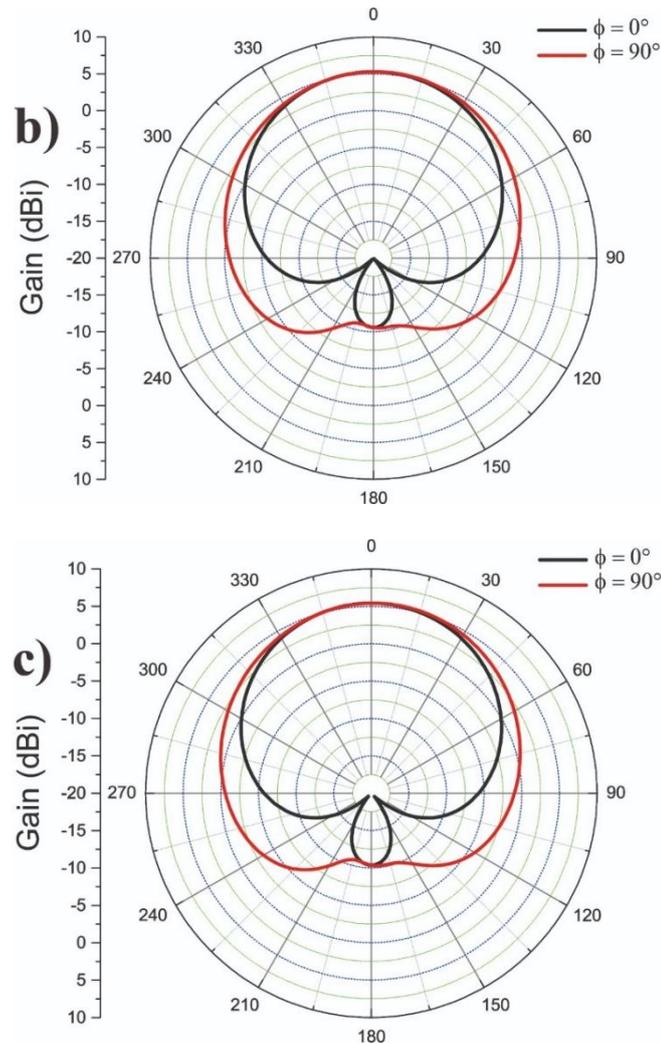
Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados experimentais para a largura de banda (BW), que foi extraída da frequência em -10 dB, mostraram boa concordância com os dados simulados. Os DRAs BLWO, BLWO10 e BLWO15 tinham uma frequência de operação de 4 a 8 GHz (banda C), portanto, podem ser bons candidatos para diversas aplicações, como dispositivos Wi-Fi e sistemas de radar meteorológico (BALANIS, 2016). Além disso, suas eficiências em torno de 97 e 98 (%) são bem relevantes quando comparadas a outras antenas.

Outro parâmetro de campo distante obtido das simulações numéricas das DRAs mostra como a antena está irradiando no espaço. Os diagramas polares simulados para radiação das amostras BLWO, BLWO10 e BLWO15 podem ser vistos na Figura 29. A partir desses resultados, pode-se observar que todas as DRAs fabricadas neste trabalho apresentaram uma direção máxima para a radiação, sendo que os diagramas mostram que a radiação máxima ocorreu no topo de cada antena simulada. Este comportamento é típico de antenas cilíndricas.

Figura 29 – Diagrama polar simulado de radiação de  $E\theta$  ( $\varphi = 0^\circ, 90^\circ$ ) para BLWO (a), BLWO10 (b) e DRA baseado em BLWO15 (c).





Fonte: Elaborada pela autora.

## 7 CONCLUSÃO

Neste estudo a síntese desenvolvida para as cerâmicas BLWO, BLWO10 e BLWO15, usando a reação de estado sólido, mostrou resultados satisfatórios. Os resultados obtidos por DRX e espectroscopia Raman mostraram a formação das duas fases cristalinas ( $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$  e  $\text{BaWO}_4$ ) em todas as amostras analisadas. O excesso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nas matrizes BLWO contribuiu para o aumento da fase BWO, melhorando a estabilidade térmica dos materiais, bem como um aumento na densificação. As micrografias da cerâmica BLWO mostrou porosidade significativa sem morfologia bem definida. Já nas cerâmicas BLWO10 e BLWO15 observou-se um crescimento de grão e contorno de grãos bem definidos, com pouca porosidade.

Nas medidas de RF evidenciou-se processos de relaxação dielétrica e condução, indicando processo termoativado. A condutividade da corrente contínua ( $\sigma'_{dc}$ ) em várias

temperaturas foi observada devido a maior mobilidade das cargas. A  $E_a$  usando  $Z''$ ,  $M''$  e  $\sigma'_{dc}$  em diferentes frequências mostrou valores semelhantes entre si e o TCC das amostras foram próximos de zero. O diagrama de Nyquist apresentou semicírculos bem definidos e as impedâncias imaginárias simuladas através do circuito equivalente mostrou o material mais condutor em BLWO10 e BLWO15.

As propriedades dielétricas de todas as cerâmicas apresentaram alta permissividade relativa, baixa perda dielétrica e valores de  $\tau_f$  próximos a zero. Esses resultados tornam essas cerâmicas candidatas promissoras para aplicação em ressoadores dielétricos. Algumas cerâmicas cilíndricas foram testadas como DRAs e todas apresentaram coeficiente de reflexão abaixo de -10 dB. As medidas experimentais e as simulações numéricas concordaram bem. Além disso, os valores de ganho, diretividade e eficiência foram considerados bons resultados quando comparados a antenas comerciais, sendo consideradas cerâmicas que podem ser aplicadas como dispositivos de antena.

## REFERÊNCIA

- A. J. MOULSON, J. M. H. **Electroceramics Materials, Properties, Applications, Second Edition**. [s.l: s.n.].
- ABREU, T. O. et al. A novel ceramic matrix composite based on  $\text{YNbO}_4\text{-TiO}_2$  for microwave applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 15424–15432, jun. 2021.
- AFIF, A. et al. Scheelite type  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) for possible application in Solid Oxide Fuel Cell electrolytes. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2019.
- ANDERSON, M. et al. B-cation arrangements in double perovskites. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 197–233, 1993.
- ANIL KUMAR, C.; PAMU, D. Microwave dielectric properties of low temperature fired  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  -  $\text{BaWO}_4$  ceramics supplemented with their own nanoparticles for LTCC applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 14, n. 2, p. 191–199, 2017.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory Analysis and Design Third Edition**. New Jersey: Wiley, 2005a.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory: Analysis and Design**. [s.l.] Wiley, 2012.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory: Analysis and Design, Fourth Edition**. John Wiley & Sons, Inc., 2016.
- BALANIS, C. E. **Antenna Theory: Analysis and Design**,. 3. ed. [s.l: s.n.].
- BAO, J. et al. A new type of microwave dielectric ceramic based on  $\text{K}_2\text{O-SrO-P}_2\text{O}_5$  composition with high quality factor and low sintering temperature. **Ceramics International**, v. 48, n. 1, p. 784–794, jan. 2022.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. [s.l.] Wiley, 2005.
- BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3–26, 13 nov. 2000.
- BLASSE, G. Luminescence and vibrational spectra of  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 366–371, ago. 1975.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**,

v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 2000.

BRAUN, P. et al. Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes. **Journal of Electroceramics**, v. 38, n. 2–4, p. 157–167, 14 jun. 2017.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7, ilustra. ed. Universidade de Minnesota: [s.n.].

CAMPOS, R. V. B. et al. A Study of the Dielectric Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> Composite in the Microwave and RF Regions. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 11, p. 4220–4226, 11 nov. 2015.

CAO, Y. et al. Crystal structure, phonon characteristics, and dielectric properties of CaMgGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: A novel diopside microwave dielectric ceramic. **Ceramics International**, v. 48, n. 6, p. 8783–8788, 2022.

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, jul. 2006.

CAVALCANTE, L. S. et al. Synthesis, Characterization, Anisotropic Growth and Photoluminescence of BaWO<sub>4</sub>. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 2, p. 1002–1012, 4 fev. 2009.

CHEN, H. et al. The dielectric constant and quality factor calculation of the microwave dielectric ceramic solid solutions. **Ceramics International**, v. 43, n. 10, p. 7383–7386, jul. 2017.

CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504.1-4504.9, dez. 2008.

D. D. KHALYVIN, J. HAN, A. M. R. SENAS, P. Q. M. “Synthesis and Dielectric Properties of Tungsten Based Complex Perovskites,.” **J. Mater. Res.**, v. 18, p. 2600–6, 2003.

DASH, U. et al. Effect of Li<sup>+</sup> ion mobility on the grain boundary conductivity of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> nanoceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 3, n. 2, p. 98–108, 1 jun. 2014.

DAVIES, H. W. AND P. K. “Non-Stoichiometric 1:2 Ordered Perovskites in the Ba(Li<sub>1/4</sub>Nb<sub>3/4</sub>)O<sub>3</sub>–Ba(Li<sub>2/5</sub>W<sub>3/5</sub>)O<sub>3</sub> System,.” **J. Solid State Chem**, v. 177, p. 3469–78, 2004.

- DE MORAIS, J. E. V. et al. Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub> Mixtures. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 8, p. 5193–5200, 27 ago. 2017.
- DOS SANTOS, C. M. et al. Synthesis of FeNi Alloy Nanomaterials by Proteic Sol-Gel Method: Crystallographic, Morphological, and Magnetic Properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.
- DUBE, D. C. et al. Dielectric Measurements on High-Q Ceramics in the Microwave Region. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 1095–1100, 21 jan. 2005.
- F. ZHAO, Z. YUE, Z. GUI, AND L. L. “Preparation Characterization and Microwave Dielectric Properties of A<sub>2</sub>BWO<sub>6</sub> [A = Sr, Ba, B = Co, Ni, Zn] Double Perovskite Ceramics,”. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 44, p. 8066–70, 2005.
- FANG, L. et al. Preparation and microwave dielectric properties of a new A<sub>5</sub>B<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-type cation-deficient perovskites: Ba<sub>4</sub>LaTiTaO<sub>15</sub>. **Materials Letters**, v. 62, n. 4–5, p. 670–672, fev. 2008.
- FANG, L. et al. Novel low-firing microwave dielectric ceramic LiCa<sub>3</sub>MgV<sub>3</sub>O<sub>12</sub> with low dielectric loss. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 3, p. 688–690, 2013.
- FANG, L. et al. Ba<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>15</sub>: A New Li-Containing Perovskite-Type Microwave Ceramic with High Q and Low s. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 2, n. 00, p. 498–500, 2014a.
- FANG, L. et al. Ba<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>15</sub>: A new Li -containing perovskite-type microwave ceramic with high Q and low τf. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 2, p. 498–500, 2014b.
- GAS, P. Optimization of multi-slot coaxial antennas for microwave thermotherapy based on the S<sub>11</sub> -parameter analysis. **Biocybernetics and Biomedical Engineering**, v. 37, n. 1, p. 78–93, 2017.
- GEORGE, S.; SEBASTIAN, M. T. Synthesis and Microwave Dielectric Properties of Novel Temperature Stable High Q, Li<sub>2</sub>ATi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (A=Mg, Zn) Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 8, p. 2164–2166, ago. 2010.
- GREENHOE, B. M. et al. Universal power law behavior of the AC conductivity versus frequency of agglomerate morphologies in conductive carbon nanotube-reinforced epoxy networks. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 19, p. 1918–1923,

1 out. 2016.

H. B. YANG, Y. LIN, J. F. ZHU, F. WANG, AND Z. H. D. "A new  $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{WO}_4$  low Temperature Firing Microwave Dielectric Ceramic,". **J. Alloy. Compd.**, v. 502, 2010.

HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 8, n. 4, p. 402–410, jul. 1960.

HAYDOURA, M. et al. Perovskite  $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$  ceramics: From dielectric characterization to dielectric resonator antenna applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 872, p. 159728, ago. 2021.

HIKICHI, Y.; SUZUKI, S. Preparation of Cubic Perovskites  $\text{A}(\text{B}_2/5\text{W}_3/5)\text{O}_3$  (A=Ba or Sr, B=Na or Li). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 5, p. C-99- C–100, maio 1987a.

HIKICHI, Y.; SUZUKI, S. Preparation of Cubic Perovskites  $\text{A}(\text{B}_2/5\text{W}_3/5)\text{O}_3$  (A=Ba or Sr, B=Na or Li). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 5, p. C-99- C–100, maio 1987b.

HORROBIN, D. J. et al. Rahaman; M. (2003). Ceramic Processing and Sintering. Boca. **Romanian Reports of Physics**, 2009.

HU, C.; LIU, P. Microwave dielectric properties of  $\text{SiO}_2$  ceramics with addition of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . **Materials Research Bulletin**, v. 65, p. 132–136, maio 2015.

IRVINE, B. J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics : Characterization by Impedance Spectroscopy. v. 2, n. 3, p. 132–138, 1990.

ISLAM, M. M.; BREDOW, T. Lithium Diffusion Pathways in  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$  : A Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 13, p. 7061–7066, 7 abr. 2016.

JACOBSON, A. J.; COLLINS, B. M.; FENDER, B. E. F. A powder neutron-diffraction determination of the structure of  $\text{Ba}_4\text{Sb}_3\text{LiO}_{12}$  : the preparation and structure of the perovskite-related compounds  $\text{Ba}_4\text{M}_3\text{LiO}_{12}$  ( M = Sb, Bi) and  $\text{Ba}_5\text{M}_3\text{LiO}_{15-x}$  ( M = Te, U). **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 1705–1711, 1 jul. 1974.

JAWAHAR, I. N.; MOHANAN, P.; SEBASTIAN, M. T.  $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$  (A=Ba, Sr, Mg, Ca, Zn; B=Nb, Ta) microwave dielectric ceramics. **Materials Letters**, v. 57, n. 24–25, p. 4043–4048,

ago. 2003.

KAMBA, S. et al. High frequency dielectric properties of A5B4O15 microwave ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 7, p. 3900–3906, abr. 2001.

KAWASHIMA, S. et al. Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 6, p. 421–423, jun. 1983.

KHOKHAR, A. et al. Sintering characteristics and electrical properties of BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ferroelectric ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 2013.

KIM, E. S. et al. Effects of packing fraction and bond valence on microwave dielectric properties of A<sub>2</sub>+B<sub>6</sub>+O<sub>4</sub> (A<sub>2</sub><sup>+</sup>: Ca, Pb, Ba; B<sub>6</sub><sup>+</sup>: Mo, W) ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 7, p. 1731–1736, 1 maio 2010.

KOLEKAR, Y. D.; SANCHEZ, L. J.; RAMANA, C. V. Dielectric relaxations and alternating current conductivity in manganese substituted cobalt ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 14, p. 144106, 14 abr. 2014.

KOOPS, C. G. On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies. **Physical Review**, v. 83, n. 1, p. 121–124, 1 jul. 1951.

KRŽMANC, M. M. et al. Dielectric and microstructural study of the SrWO<sub>4</sub>, BaWO<sub>4</sub>, and CaWO<sub>4</sub> scheelite ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 8, p. 2464–2472, 2011.

KUMAR, A. et al. Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO<sub>3</sub> using impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 150–159, set. 2006.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report**, p. 86–74, 1994.

LIU, W.; ZUO, R. A novel Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>CeO<sub>3</sub> ceramic composite with excellent microwave dielectric properties for low-temperature cofired ceramic applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 119–123, 2018a.

LIU, W.; ZUO, R. A novel Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>–Li<sub>2</sub>CeO<sub>3</sub> ceramic composite with excellent microwave dielectric properties for low-temperature cofired ceramic applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 119–123, jan. 2018b.

LUK, K. M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**. [s.l.] Research Studies Press,

2003.

MAHAMOUD, H. et al. Impedance and modulus analysis of the  $(\text{Na}_{0.6}\text{Ag}_{0.4})_2\text{PbP}_2\text{O}_7$  compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 20, p. 6083–6089, 2011.

MARTINEZ, A. L. **Síntese e crescimento de cristal da fase  $\text{BiNbO}_4$** . [s.l.] Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

MASIN, B.; ASHOK, K.; SREEMOOLANADHAN, H. Microwave Hybrid Sintering of  $0.95(\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})\text{TiO}_3-0.05\text{CaTiO}_3$  Ceramics and its microwave dielectric properties. **Journal of the European Ceramic Society**, abr. 2022.

MOLODETSKY, I.; DAVIES, P. K. Effect of  $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$  on the cation order and properties of  $\text{Ba}(\text{CO}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  microwave ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 15, p. 2587–2591, 2001.

MOYNIHAN, C. T. Analysis of electrical relaxation in glasses and melts with large concentrations of mobile ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 172–174, p. 1395–1407, set. 1994.

MSE, D. P.; BORISEVICH, A. Y.; DAVIES, P. K. Scholarly Commons Crystalline Structure and Dielectric Properties of  $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$  M-Phase Solid Solutions. v. 85, n. 3, p. 573–578, 2002.

NUNES, M. B. Impactos ambientais na indústria da cerâmica vermelha. 2012.

OLIVEIRA, R. G. M. DE. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DAS MATRIZES CERÂMICAS  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (NN) COM ADITIVO DE  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E MICROONDAS**. Fortaleza: Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2012.

OLIVEIRA, R. G. M. ET AL. Dielectrical and structural studies of composite matrix  $\text{BiVO}_4-\text{CaTiO}_3$  and temperature effects by impedance spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2018.

OUNI, B. ET AL. Investigation of electrical and dielectric properties of antimony oxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) semiconductor thin films for TCO and optoelectronic applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 367, n. 1, p. 1–7, 2013.

PAIVA, D. V. M. et al. Dielectric investigation of the  $\text{Sr}_3\text{WO}_6$  double perovskite at RF/microwave frequencies. **RSC Advances**, 2016a.

- PAIVA, D. V. M. et al. Dielectric investigation of the  $\text{Sr}_3\text{WO}_6$  double perovskite at RF/microwave frequencies. **RSC Adv.**, v. 6, n. 48, p. 42502–42509, 2016b.
- PAIVA, D. V. M. et al. Properties of the  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  electroceramic for RF/microwave devices. **Journal of Alloys and Compounds**, mar. 2018a.
- PAIVA, D. V. M. et al. Properties of the  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  electroceramic for RF/microwave devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 766–773, jun. 2018b.
- PAIVA, D. V. M. et al. Properties of the  $\text{Sr}_3\text{MoO}_6$  electroceramic for RF/microwave devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 766–773, jun. 2018c.
- PAIVA, D. V. M. et al. Magneto-dielectric composite based on  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  –  $\text{CaTiO}_3$  for radio frequency and microwave applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 783, p. 652–661, 2019a.
- PAIVA, D. V. M. et al. Magneto-dielectric composite based on  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  –  $\text{CaTiO}_3$  for radio frequency and microwave applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 783, p. 652–661, abr. 2019b.
- PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, 2002.
- PELTONEN, J. et al. The electrical resistivity and relative permittivity of binary powder mixtures. **Powder Technology**, v. 325, p. 228–233, fev. 2018.
- PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. [s.l.: s.n.].
- POOLE, C.; DARWAZEH, I. **Microwave Active Circuit Analysis and Design**. San Diego: Elsevier, 2016.
- POOLE, C.; DARWAZEH, I. **Introduction**. [s.l.] Elsevier, 2016.
- RAHMOUNI, H. et al. Chromium effects on the transport properties in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ . v. 533, p. 93–96, 2012.
- RAHMOUNI, H. ET AL. Electrical conductivity and complex impedance analysis of 20% Ti-doped  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, n. 1, p. 23–28, 2007.
- REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 060428035142006-

???, 28 abr. 2006a.

REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 060428035142006, 28 abr. 2006b.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering**. [s.l.] CRC Press, 2005.

RODRIGUES, C. H.; GUERRA, J. DE LOS S. Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos. **Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia**, v. 9, p. 1–24, 2015.

SALES, A. J. M. **Efeitos dos aditivos de cobre(Cu) e zinco(Zn), nas propriedades dielétricas da matriz de BiNbO<sub>4</sub> (BNO), para aplicações em rádio-frequência(RF) e microondas(MW)**. Fortaleza: (Dissertação de mestrado do curso de Engenharia de telecomunicações da Universidade Federal do Ceará), 2011.

SALES, A. J. M. **Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do composto (BiNbO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-(CaTiO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> para aplicações em comunicações**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2016.

SANTOS, H.; SILVA, L. DE P. C.; PASSOS, F. B. Perovskite-type Mixed Oxides as Catalyst for Syngas Production by Methane Conversion. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 2015.

SCHANTZ, H. **The Art and Science of Ultrawideband Antennas, Second Edition**. Atlanta: Artech House, 2005.

SEBASTIAN, M.; UBIC, T. R.; JANTUNEN, H. Microwave Materials and Applications. **UK: Wiley**, 2017.

SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Measurement of Microwave Dielectric Properties and Factors Affecting Them. In: Microwave Materials and Applications 2V Set. **Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd**, p. 1– 51., 2017.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication**. [s.l.] Elsevier, 2008.

SEBASTIAN, M. T. . J. H. U. . Microwave Materials and Applications. In: **John Wiley & Sons, Ltd All**. [s.l: s.n.]. v. I.

SEBASTIAN MT, J. H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. **Int Mater Rev.**, v. 53, p. 57– 90., 2013.

SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic materials. **Acta Materialia**, 2000.

SHUKLA, A.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Thermal, structural and complex impedance analysis of Mn<sup>4+</sup> modified BaTiO<sub>3</sub> electroceramic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 1, p. 1401–1407, 2009.

SIDDIQUI, M.; MOHAMED, J. J.; AHMAD, Z. A. Piezoelectric and dielectric properties of Pb<sub>0.93</sub>La<sub>0.02</sub>Sr<sub>0.05</sub>(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> ceramics doped with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at low sintering temperature. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 2644–2649, fev. 2017.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, 2012.

SILVA, P. M. DE O. Estudo dos efeitos da adição de ZnO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (BBT) e suas aplicações em antenas. 2013.

SOUZA, N. D. G. et al. Microwave Dielectric Properties of Ba<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>15</sub> Ceramic with Excess Lithium for Dielectric Resonator Antenna Application. **Journal of Electronic Materials**, v. 51, n. 2, p. 761–768, 24 fev. 2022.

SUZUKI, Y. S. Preparation of Cubic Perovskites ( A = Ba or Sr , B = Na or Li ). **Communications of the American Ceramic Society**, v. 100, n. May, p. 99–100, 1987.

TAHER, Y. BEN; OUESLATI, A.; GARGOURI, M. ac conductivity and NSPT model conduction of KAIP 2 O 7 compound. p. 1321–1332, 2015.

UBIC, R.; SUBODH, G.; SEBASTIAN, M. T. High Permittivity Materials. In: **Microwave Materials and Applications 2V Set**. [s.l.: s.n.].

V.M., G. The laws of crystal chemistry. *Naturwissenschaften*. v. 14, p. 477–85, 1926.

VARGHESE, P.; SEBASTIAN, M. T. Microwave Telecommunication Applications. v. 74, p. 60–74, 2007.

VASCONCELOS, S. J. T. **Estudo das propriedades estruturais e elétricas em radiofrequência e micro-ondas de perovskitas (lafe)(1-m)(cati)mo<sub>3</sub> ( 0 ≤ m ≤ 1)**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2020.

VINEIS, C. et al. Microwave dielectric properties of hexagonal perovskites. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 5, p. 431–437, 1 maio 1996.

VINODHA, E.; RAGHAVAN, S. A broadband inverted umbrella shaped cylindrical dielectric resonator antenna for “WLAN” and “C” band applications. **International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering**, v. 27, n. 6, p. 1–7, 2017.

WANG, Z. et al. Enhanced microwave dielectric properties of CeO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> ceramics by adding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for microstrip antenna application. **Ceramics International**, v. 48, n. 10, p. 14378–14385, maio 2022.

WILLIAMSON, T.; CREPAZ-KEAY, D. **When opposites attract? A Life in the Day**, 2006.

XIANG, H. et al. Ultralow temperature cofired BiZn<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> dielectric ceramics doped with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for ULTCC applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 3, p. 1218–1226, mar. 2019.

YANG, W. et al. Effects of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition on the microstructure and magnetic properties of low-temperature-fired NiCuZn ferrites. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14609–14613, out. 2016.

YANG, Y. et al. ChemComm One-step synthesis of amino-functionalized fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonization of chitosan w. p. 380–382, 2012.

YOON, S. et al. Microwave Dielectric Properties of Sr-Substituted Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 55, n. 4, p. 364–367, 2018a.

YOON, S. O. et al. Microwave dielectric properties of sr-substituted Ba(Mg<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. **Journal of the Korean Ceramic Society**, 2018b.

YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method. In: **The Rietveld Method**. [s.l.: s.n.].

YUAN, L. L.; BIAN, J. J. Microwave dielectric properties of the lithium containing compounds with rock salt structure. **Ferroelectrics**, v. 387, n. 1 PART 1, p. 123–129, 2009.

YUAN, X.-Z. ET AL. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. **Springer London**, 2010.

YUAN, X. Z. et al. **Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: Fundamentals and applications**. [s.l.: s.n.].

ZHANG, Y. et al. Effects of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the sintering behavior and piezoelectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-excess (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 1, p. 204–209, jan. 2012.

# APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

## Artigo publicado

Journal of Electronic Materials  
<https://doi.org/10.1007/s11664-021-09334-4>

ORIGINAL RESEARCH ARTICLE



### Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$ Ceramic with Excess Lithium for Dielectric Resonator Antenna Application

N. D. G. Souza<sup>1</sup> · D. V. M. Paiva<sup>1</sup> · S. E. Mazzetto<sup>2</sup> · M. A. S. Silva<sup>3</sup> · A. S. B. Sombra<sup>3</sup> · P. B. A. Fechine<sup>1</sup>

Received: 6 July 2021 / Accepted: 5 November 2021  
 © The Minerals, Metals & Materials Society 2021

#### Abstract

$\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$  (BLWO) electroceramics with different amounts of lithium carbonate (10–15%) were synthesized using the solid-state route. Powder x-ray diffraction (PXRD) and Raman spectroscopy showed the presence of the  $\text{BaWO}_4$  (BWO) phase in the samples. The excess lithium in the BLWO matrices contributed to an increase in the BWO phase and improved the thermal stability. Images obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed grains without a well-defined morphology and with a low porosity. The dielectric properties in the microwave (MW) range for the dielectric resonator based on BLWO were analysed by the Hakkı–Coleman and Silva–Fernandes–Sombra methods. The near-zero temperature coefficient of resonant frequency ( $6.59 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ ) was obtained for the sample synthesized with 15%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Numerical studies based on the coefficient of reflection ( $S_{11}$ ) and impedance values of the BLWO-based dielectric resonator antennas (DRA) were also conducted. They agreed well with the experimental results, which indicates that this material can be applied as an antenna device in the MW range.

**Keywords** Ceramics · perovskite · dielectric resonator antennas · microwave frequencies

#### Introduction

The production of new materials used in the development of wireless communication systems, such as electronic components, filters, and oscillators, has increased considerably in recent years.<sup>1,2</sup> The need for miniaturization of these devices, which operate in the microwave (MW) range, has been highlighted; these devices can be designed for a wide range of applications, such as satellite communication systems that use dielectric resonator antennas (DRAs).<sup>3,4</sup>

Therefore, dielectric materials that have a moderate dielectric constant ( $10 < \epsilon_r < 30$ ), low dielectric loss ( $\tan \delta < 1 \times 10^{-3}$ ) or a high-quality factor ( $Q \times f$ ), and an almost zero temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) have been reported in the literature to meet the requirements for MW applications.<sup>1,5</sup> A large class of high-quality materials used for DRAs belongs to the perovskite family. Materials with a complex perovskite crystalline structure can be used in electronic devices due to their propensity for ionic substitution.<sup>6–11</sup>

Tungstates have attracted attention due to their good dielectric properties and chemical stability.<sup>12</sup> Many tungstates, such as  $\text{Ca}_3\text{LnW}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ),<sup>12</sup>  $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{WO}_4$ ,<sup>13</sup>  $\text{BiREWO}_6$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$  and  $\text{Nd}$ ),<sup>14</sup> and  $\text{Sr}_3\text{WO}_6$ ,<sup>15</sup> demonstrated attractive MW dielectric properties. Among the tungstates,  $\text{Ba}_5\text{Li}_2\text{W}_3\text{O}_{15}$  (BLWO), which has a hexagonal perovskite-type structure, has been reported to have good MW dielectric properties with  $\epsilon_r$  of 25.4, a high  $Q \times f$  value of approximately 39,000 GHz and  $\tau_f$  near zero ( $10 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ ).<sup>16</sup> Thus, this is a good ceramic candidate for MW applications.

Despite presenting satisfactory results as a dielectric ceramic, BLWO perovskite materials may form a small amount of the  $\text{BaWO}_4$  (BWO) phase. Thus, syntheses

✉ P. B. A. Fechine  
 fechine@ufc.br

<sup>1</sup> Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMat), Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará – UFC, Campus do Pici, CP 12100, Fortaleza, CE CEP 60451-970, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bl. 940, Fortaleza, CE 60440-900, Brazil

<sup>3</sup> Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil

## **APÊNDICE B – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realizar novas sínteses utilizando a matriz da cerâmica  $A_5Li_2B_3O_{15}$ , onde A= Sr, Ca e Mg; B= Mo afim de estudar as suas propriedades estruturais e dielétricas em dispositivos que operam na faixa de MW e RF, bem como compará-las com as cerâmicas trabalhadas nesse trabalho.