



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

**FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA**

**Síntese e caracterização da matriz  $\text{BaMoO}_4$  e seus compósitos ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) para aplicações em componentes na região de micro-ondas e radiofrequência**

**FORTALEZA**

**2023**

FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA

Síntese e caracterização da matriz  $\text{BaMoO}_4$  e seus compósitos ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) para aplicações em componentes na região de micro-ondas e radiofrequência

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2023

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)

---

- N675s Nobrega, Francisco Alekson Chaves.  
Síntese e caracterização da matriz BaMoO<sub>4</sub> e seus compósitos (CaTiO<sub>3</sub>, BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) para aplicações em componentes na região de micro-ondas e radiofrequência / Francisco Alekson Chaves Nobrega. – 2023.  
144 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.
1. Molibdato de bário. 2. Antena ressoadora dielétrica. 3. Micro-ondas. 4. Radiofrequência. 5. Mecanossíntese. I. Título.

CDD 540

---

FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA

Síntese e caracterização da matriz BaMoO<sub>4</sub> e seus compósitos (CaTiO<sub>3</sub>, BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) para aplicações em componentes na região de micro-ondas e radiofrequência

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: 02/08/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Dieric dos Santos de Abreu  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva  
Universidade Federal de Sergipe (UFS)

---

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez  
Universidade de São Paulo (USP)

*In memoriam* aos meus pais,  
Francisco Dulcimar Medeiros Nobrega e  
Maria Nazaré Chaves Nobrega.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra, por me aceitar no Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) e me orientar no desenvolvimento desta pesquisa, pois ele foi um profissional dedicado e sério, suas orientações são fundadas na ética, atualidade e desenvolvimento científico. Seu conhecimento foi importante neste trabalho, pois ele repassou-me para o desenvolvimento desta pesquisa. Suas orientações também foram parcialmente importantes para a minha formação intelectual.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FUNCAP, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES por todo o apoio financeiro em forma de bolsa e manutenção da estrutura para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará por me dar oportunidade de publicar esta Tese de doutorado a comunidade científica.

Aos professores participantes da banca examinadora Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine, Dr. Dieric dos Santos de Abreu, Dr. Ronaldo Santos da Silva e Dr. Antonio Carlos Hernandes por contribuírem para publicação deste trabalho.

Aos professores suplentes da banca examinadora Dr. Adonay Rodrigues Loiola e Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire por contribuírem para publicação deste trabalho.

Ao Ms. Talisson de Oliveira Abreu por me sugerir a realizar um trabalho de materiais no LOCEM. Ao Ms. Roterdan Fernandez Abreu pela parceria de trabalhos científicos e também pelo ensinamento de antenas. Ao Dr. Marcelo Antônio Santos Silva pela suborientação desta pesquisa realizada. Ao Dr. João Paulo Costa do Nascimento pela suborientação de pesquisa bibliográficas. Ao Dr. Felipe Félix do Carmo pelos ensinamentos experimentais.

A Samantha do Carmo Alves por executar seus trabalhos administrativos no LOCEM.

Ao Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará por realizar as primeiras difrações de Raios X do BaMoO<sub>4</sub> sintetizados neste trabalho.

Ao Laboratório de Física da Universidade Federal de Sergipe por realizar as difrações de Raios X do BaMoO<sub>4</sub> e dos compósitos formados por BaMoO<sub>4</sub> e CaTiO<sub>3</sub> sintetizados neste trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Vibracional da Universidade Federal do Ceará por realizar a análise de Espectroscopia Raman do BaMoO<sub>4</sub> sintetizados neste trabalho.

A Central Analítica da Universidade Federal do Ceará pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Também agradecer pelo convívio dos parceiros do LOCEM: Ana Maria Amaral Silva, Antônio Jefferson Mangueira Sales, Antônio Jefferson Oliveira da Silva, Daniel Barros de Freitas, Diego da Mota Colares, Francisco Enilton Alves Nogueira, Helenilson de Oliveira Barros, José Eduardo Vasconcelos de Moraes, Julio César Goes Juscelino Sales Chaves, Kaio Jonathas Alencar Gurgel, Lucas Freire de Holanda, Manoel Henrique Bezerra Junior, Marcio André Moreira Araújo, Raphael Victor Barros Campos, Samuel Oliveira Saturno, Sebastião Júnior Teixeira Vasconcelos, Victor Carvalho Martins, Wellington Viana de Sousa Reis.

“Os materiais estão mais enraizados em nossa cultura do que a maioria de nós se dá conta.”  
(Callister, 2016, p. 01).

## RESUMO

Algumas eletro cerâmicas podem ser empregadas como componentes eletrônicos na rede de comunicação sem fio. Pois estas se destacam, por terem a possibilidade de receber e transmitir radiação em uma certa frequência podendo ser utilizada como antena ressoadora. Uma das cerâmicas utilizadas como antena é o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) que apresenta permissividade ( $\epsilon'_r$ ) acima de 150,00 na frequência de 2,39 GHz. No entanto, o seu coeficiente de temperatura na frequência ressonante ( $\tau_f$ ) é maior do que 650,00 ppm/°C, valor fora da faixa de -10,00 até + 10,00 ppm/°C. Em radiofrequência o  $\text{CaTiO}_3$  apresenta condutividade em torno de  $10^{-12}$  a  $10^{-20}/\Omega\text{m}$  e pode ser utilizado como isolador elétrico. No entanto, busca-se sintetizar compósitos cerâmicos com valores de  $\tau_f$  na faixa de -10,00 até + 10,00 ppm/°C. Com isso, este trabalho pretende sintetizar o molibdato de bário ( $\text{BaMoO}_4$ ) e fabricar seus compósitos ambos pela reação de estado sólido e que exibam propriedades dielétricas para serem aplicados como antenas ressoadoras e isoladores elétricos, também sintetizar o  $\text{BaMoO}_4$  por mecanossíntese. Foram sintetizados os compósitos (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  - (x)  $\text{CaTiO}_3$ , (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  - (x)  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  e o (1-x)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  - (x)  $\text{BaMoO}_4$  em que a formação de suas fases foram caracterizadas pela difração de Raios X. Também foi realizado a síntese do  $\text{BaMoO}_4$  por mecanossíntese em 6, 8, 10 e 12 h de moagem. Na região de micro-ondas todos os compósitos apresentaram ao menos uma amostra com valor de  $\tau_f$  na faixa de -10,00 a + 10,00 ppm/°C. Nos estudos de antenas, as amostras (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  - (x)  $\text{CaTiO}_3$  apresentaram eficiência acima de 75 %, diretividade acima de 4,40 dB e o Gain acima de 3,93 dBi. Na avaliação de radiofrequência pela espectroscopia de impedância demonstrou que a matriz  $\text{BaMoO}_4$  e os compósitos apresentaram processos termicamente ativados havendo um decréscimo da energia de ativação ( $E_a$ ) de 1,48 a 0,31 eV com o aumento da concentração de  $\text{CaTiO}_3$  na matriz, também se destacam o alto valor de permissividade  $\epsilon'_r = 13700$  (em 1 Hz a 30 °C) do  $\text{BaMoO}_4$ . Conclui-se que os compósitos de  $\text{BaMoO}_4$  podem apresentar amostras com  $\tau_f$  na faixa de -10,00 a +10,00 ppm/°C, os compósitos (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  - (x)  $\text{CaTiO}_3$  podem ser fabricados pela reação de estado sólido com sinterização a temperatura de 900 °C, e exibir propriedades dielétricas na região de micro-ondas e radiofrequência. E o  $\text{BaMoO}_4$  pode ser sintetizado por mecanossíntese.

**Palavras-chave:** molibdato de bário; antena ressoadora dielétrica; micro-ondas; radiofrequência; mecanossíntese.

## ABSTRACT

Some electroceramics can be used as electronic components in the wireless communication network. These stand out because they have the possibility of receiving and transmitting radiation at a certain frequency and can be used as a resonator antenna. One of the ceramics used as an antenna is calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) which has a permittivity ( $\epsilon'_r$ ) above 150.00 at the 2.39 GHz frequency. However, its temperature coefficient at the resonant frequency ( $\tau_f$ ) is greater than 650.00 ppm/ $^\circ\text{C}$ , a value outside the range of -10.00 to + 10.00 ppm/ $^\circ\text{C}$ . In radiofrequency,  $\text{CaTiO}_3$  presents conductivity around  $10^{-12}$  to  $10^{-20}/\Omega\text{m}$  and can be used as an electrical insulator. However, we seek to synthesize ceramic composites with  $\tau_f$  values in the range of -10.00 to + 10.00 ppm/ $^\circ\text{C}$ . With this, this work intends to synthesize barium molybdate ( $\text{BaMoO}_4$ ) and manufacture its composites both by solid-state reaction and that exhibit dielectric properties to be applied as resonator antennas and electrical insulators, also synthesize  $\text{BaMoO}_4$  by mechano-milling. The composites (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  - (x)  $\text{CaTiO}_3$ , (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  - (x)  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  and (1-x)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  - (x)  $\text{BaMoO}_4$  were synthesized in which the formation of their The phases was characterized by X-Ray diffraction. The synthesis of  $\text{BaMoO}_4$  by mechanosynthesis was also carried out at 6, 8, 10, and 12 h of milling. In the microwave region, all composites showed at least one sample with a  $\tau_f$  value in the range of -10.00 to + 10.00 ppm/ $^\circ\text{C}$ . In the antenna studies, the samples (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  - (x)  $\text{CaTiO}_3$  showed efficiency above 75%, directivity above 4.40 dB and Gain above 3.93 dBi. In the radiofrequency evaluation by impedance spectroscopy, it was demonstrated that the  $\text{BaMoO}_4$  matrix and the composites presented thermally activated processes, with a decrease in activation energy ( $E_a$ ) from 1.48 to 0.31 eV with the increase of  $\text{CaTiO}_3$  concentration in the matrix, as well the high permittivity value  $\epsilon'_r = 13700$  (in 1 Hz at 30  $^\circ\text{C}$ ) of  $\text{BaMoO}_4$  stands out. It is concluded that the  $\text{BaMoO}_4$  composites can present samples with  $\tau_f$  in the range of -10.00 to +10.00 ppm/ $^\circ\text{C}$ , the (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  - (x)  $\text{CaTiO}_3$  composites can be manufactured by the reaction of solid state with sintering at a temperature of 900  $^\circ\text{C}$ , and exhibit dielectric properties in the microwave and radio frequency region. And  $\text{BaMoO}_4$  can be synthesized by mechano-milling.

**Keywords:** barium molybdate; dielectric resonator antenna; microwave; radio frequency; mechano-milling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Representação das vibrações de estiramento e deformação nas moléculas .....	26
Figura 2	– Representação da estrutura tetragonal de BaMoO <sub>4</sub> .....	29
Figura 3	– Curvas de programação com valores de temperatura e tempo de sinterização dos capacitores e DRAs compostos por (1-x) BaMoO <sub>4</sub> –(x) CaTiO <sub>3</sub> .....	33
Figura 4	– Curvas de programação com valores de temperatura e tempo de sinterização das DRAs compostas por (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub> ..	35
Figura 5	– Curvas de programação com valores de temperatura e tempo de sinterização das DRAs compostas por (1-x) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (x) BaMoO <sub>4</sub> .....	36
Figura 6	– Esquema de medidas da DRA .....	39
Figura 7	– Esquema de medidas da técnica de Hakki-Coleman.....	40
Figura 8	– Circuito equivalente baseado em resistência e elemento de fase constante...	41
Figura 9	– Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de: (a) BMO, (b) LTO e (c) BCTFO.....	44
Figura 10	– Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de: (a) BMO20CT (b) BMO40CT, (c) BMO60CT e (d) BMO80CT.....	46
Figura 11	– Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de: (a) LT32BM, (b) LT40BM e (c) LT50BM.....	48
Figura 12	– Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de: (a) BM20BC, (b) BM22BC, (c) BM24BC, (d) BM260CT e (e) BM28BC.....	50
Figura 13	– Espectro Raman da cerâmica BMO após calcinação (600 °C) a partir de seus precursores (BaO e MoO <sub>3</sub> ), no laser 1064 nm.....	54
Figura 14	– Espectro Raman do CTO (Aldrich, 99,9 % de pureza) no laser $\lambda = 1064$ nm.....	57
Figura 15	– Representação da estrutura ortorrômbica do CaTiO <sub>3</sub> .....	58

Figura 16 – Espectro Raman do BMO, dos compósitos e do CTO (Aldrich, 99,9 % de pureza) no laser $\lambda = 1064$ nm.....	58
Figura 17 – Espectro Raman dos compósitos cerâmico (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – CaTiO <sub>3</sub> , (a) BM20CT, (b) BM40CT, (c) BM60CT e (d) BM80CT experimentais e simulados, no laser $\lambda = 1064$ nm.....	61
Figura 18 – Representação da estrutura monoclinica de Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> .....	62
Figura 19 – Espectro Raman da cerâmica LTO após calcinação (850 °C) de seus precursores (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e TiO <sub>2</sub> ), no laser $\lambda = 1064$ nm.....	63
Figura 20 – Espectro Raman do LTO, dos compósitos e do BMO no laser $\lambda = 1064$ nm.	63
Figura 21 – Espectro Raman dos compósitos cerâmico (1-x) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (x) BaMoO <sub>4</sub> , (a) LT32BM, (b) LT40BM e (c) LT50BM experimentais e simulados, no laser $\lambda = 1064$ nm.....	65
Figura 22 – Micrografias da superfície das amostras: (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT (d) BM60CT e (e) BM80CT com fator de ampliação de 500×.....	67
Figura 23 – Micrografias da superfície das amostras: (a) BM20BC, (b) BM22BC, (c) BM24BC (d) BM26BC e (e) BM28BC com fator de ampliação de 500×.....	68
Figura 24 – Micrografias da superfície das amostras: (a) LT32B, (b) LT40B e (c) LT50B com fator de ampliação de 1000×.....	69
Figura 25 – Perda de retorno ( $S_{11}$ ) da DRA composta por BMO em função da temperatura.....	70
Figura 26 – Valores de frequência da DRA composta por BMO em função da temperatura.....	70
Figura 27 – Valores de $\tau_f$ dos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) CaTiO <sub>3</sub> em função da concentração de CTO.....	72
Figura 28 – Valores de $\tau_f$ dos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub> em função da concentração de BCTFO.....	73
Figura 29 – Valores de $\tau_f$ dos (1-x) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> - (x) BaMoO <sub>4</sub> em função da concentração de BMO.....	75

Figura 30	– Coeficiente de reflexão experimental e simulado do (a) BMO, (b) BMO20CT, (c) BMO40CT, (d) BMO60CT e (e) BMO80CT.....	77
Figura 31	– Espectros experimentais e simulados de impedância real.....	78
Figura 32	– Espectros experimentais e simulados de impedância imaginária.....	79
Figura 33	– Constante dielétrica de BMO e dos compósitos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) CaTiO <sub>3</sub> na variação de frequência (de 1 Hz à 10 M) à temperatura ambiente.....	82
Figura 34	– Constante dielétrica do (a) BMO e dos compósitos (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT com variação de temperatura (300° - 380 °C) .....	84
Figura 35	– Espectro de impedância real (Z') em função da frequência em diferentes temperaturas (300 a 380 °C) das amostras: (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT.....	85
Figura 36	– Espectro de impedância imaginária (Z'') em função da frequência em diferentes temperaturas (300 a 380 °C) das amostras: (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT.....	87
Figura 37	– Condutividade em função da frequência em diferentes temperaturas das amostras (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT	89
Figura 38	– Módulo elétrico da amostra BMO em função da frequência.....	90
Figura 39	– Linhas de tendência para a determinação das Ea das amostras.....	91
Figura 40	– Valores de TCC das amostras em diferentes frequências.....	93
Figura 41	– Diagramas de Nyquist (Z' x Z'') das amostras (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT nas temperaturas de 300 a 380 °C...	96
Figura 42	– Difractogramas após o Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de BaO e MoO <sub>3</sub> ; misturado e moídos a: (a) 6 h; (b) 8 h; (c) 10 h e (d) 12 h .....	99

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Designação de Bandas (L-Ka) para faixas de frequências de micro-ondas....	19
Tabela 2 – Movimentos vibracionais das moléculas e suas representações .....	26
Tabela 3 – Amostra de BaMoO <sub>4</sub> , compósitos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) CaTiO <sub>3</sub> e suas respectivas abreviaturas .....	33
Tabela 4 – Amostra de compósitos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub> , BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub> e suas respectivas abreviaturas .....	34
Tabela 5 – Amostra de Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , compósitos (1-x) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (x) BaMoO <sub>4</sub> e suas respectivas abreviaturas.....	35
Tabela 6 – Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e composição das amostras cerâmicas BMO, LTO e BCTFO.....	44
Tabela 7 – Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e composição dos materiais investigados .....	47
Tabela 8 – Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e composição dos materiais investigados dos compósitos (1-x) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (x) BaMoO <sub>4</sub> .....	49
Tabela 9 – Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e composição dos compósitos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub> .....	51
Tabela 10 – Atribuição dos modos vibracionais da fase BaMoO <sub>4</sub> , e nos compósitos.....	54
Tabela 11 – Atribuição dos modos vibracionais da fase CaTiO <sub>3</sub> , e no compósito (1-x) BaMoO <sub>4</sub> - (x) CaTiO <sub>3</sub> .....	59
Tabela 12 – Atribuição dos modos vibracionais da fase Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> , e no compósito.....	64
Tabela 13 – Valores das propriedades dielétricas, densidade e $\tau_f$ dos compósitos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) CaTiO <sub>3</sub> .....	71
Tabela 14 – Valores das propriedades dielétricas, densidade e $\tau_f$ dos compósitos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub> .....	73
Tabela 15 – Valores dos coeficientes de temperatura na frequência ressonante dos compósitos (1-x) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (x) BaMoO <sub>4</sub> sintetizados pela reação do estado sólido.....	74

Tabela 16 – Processos numéricos e experimentais para antenas ressonantes dielétricas cilíndricas .....	79
Tabela 17 – Parâmetros operacionais da DRA determinados pela simulação no HFSS ....	81
Tabela 18 – Valores da energia de ativação ( $E_a$ ) das cerâmicas.....	92
Tabela 19 – Valores de TCC do BMO e dos compósitos $(1-x)$ BaMoO <sub>4</sub> – $(x)$ CaTiO <sub>3</sub> em diferentes frequências .....	94
Tabela 20 – Ajustes dos parâmetros dos circuitos equivalentes das amostras nas temperaturas de 300 a 380 °C.....	97
Tabela 21 – Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e de rede das amostras BaO e MoO <sub>3</sub> misturadas e moídas em moagem de alta energia por mecanossíntese.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCTFO	$\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$
BM20BC	$(0,980) \text{BaMoO}_4 - (0,020) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$
BM20CT	$(0,80) \text{BaMoO}_4 - (0,20) \text{CaTiO}_3$
BM22BC	$(0,978) \text{BaMoO}_4 - (0,022) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$
BM24BC	$(0,976) \text{BaMoO}_4 - (0,024) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$
BM26BC	$(0,974) \text{BaMoO}_4 - (0,026) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$
BM28BC	$(0,972) \text{BaMoO}_4 - (0,028) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$
BM40CT	$(0,60) \text{BaMoO}_4 - (0,40) \text{CaTiO}_3$
BM60CT	$(0,40) \text{BaMoO}_4 - (0,60) \text{CaTiO}_3$
BM80CT	$(0,20) \text{BaMoO}_4 - (0,80) \text{CaTiO}_3$
BMO	$\text{BaMoO}_4$
CIF	Crystallographic Information File
COD	Crystallography Open Database
CPE	Constant Phase Element
CTO	$\text{CaTiO}_3$
Dir	Directividade
DRA	Dielectric Resonator Antenna
DRX	Difração de Raios X
Eff	Eficiência da radiação.
Exp	Experimental
Gan	Ganho
GSAS	General Structure Analysis System
HFSS	High Frequency Structure Simulator
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
LT32BM	$(0,68) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,32) \text{BaMoO}_4$
LT40BM	$(0,60) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,40) \text{BaMoO}_4$
LT50BM	$(0,50) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,50) \text{BaMoO}_4$
LTCC	<i>Low-temperature cofired ceramics</i>
LTO	$\text{Li}_2\text{TiO}_3$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RF	Radiofrequência
Sim	Simulado
TCC	temperature coeficiente of capacitance
VSWR	Voltage standing wave ratio

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
1.1	Fundamentação teórica .....	17
1.2	Cerâmicas dielétricas .....	18
1.3	DRA em micro-ondas .....	19
1.3.1	<i>Coefficiente de temperatura da frequência ressonante (<math>\tau_f</math>)</i> .....	20
1.4	Capacitores em radiofrequência .....	23
1.4.1	<i>Espectroscopia de impedância em radiofrequência</i> .....	23
1.5	Síntese de cerâmicas .....	25
1.6	Caracterização .....	25
1.7	<i>Low-temperature co-fired ceramic (LTCC)</i> .....	27
1.8	Molibdatos.....	28
2	OBJETIVO GERAL .....	30
2.1	Objetivos específicos.....	30
3	PARTE EXPERIMENTAL .....	31
3.1	Reagentes.....	31
3.2	Síntese do BaMoO <sub>4</sub> .....	31
3.3	Síntese do Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> .....	31
3.4	Síntese do BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub> .....	32
3.5	Sinterização e formação dos dispositivos eletrônicos .....	32
3.5.1	<i>BaMoO<sub>4</sub> e compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub>- (x) CaTiO<sub>3</sub></i> .....	32
3.5.2	<i>Compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub>- (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub></i> .....	34
3.5.3	<i>Compósitos (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>- (x) BaMoO<sub>4</sub></i> .....	35
3.6	Caracterização .....	36
3.6.1	<i>Difração de Raios X</i> .....	36
3.6.2	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	37
3.6.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	38
3.7	Medidas de micro-ondas .....	38
3.7.1	<i>Coefficiente de temperatura na frequência ressonante (<math>\tau_f</math>)</i> .....	38
3.7.2	<i>Técnica de Hakki-Coleman na região de micro-ondas</i> .....	39
3.8	Medidas de radiofrequência .....	41
3.8.1	<i>Circuito equivalente</i> .....	41
3.9	Mecanossíntese.....	42
4	RESULTADOS .....	43

<b>4.1</b>	<b>Caracterização das amostras.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.2</b>	<b><i>Difração de Raio X .....</i></b>	<b>43</b>
<b>4.1.2.1</b>	<b><i>Fases cerâmicas .....</i></b>	<b>43</b>
<b>4.1.2.2</b>	<b><i>Compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> .....</i></b>	<b>45</b>
<b>4.1.2.3</b>	<b><i>Compósitos (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub> .....</i></b>	<b>47</b>
<b>4.1.2.4</b>	<b><i>Compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> .....</i></b>	<b>50</b>
<b>4.2</b>	<b>Espectro Raman.....</b>	<b>52</b>
<b>4.2.1</b>	<b><i>Modos vibracionais do BaMoO<sub>4</sub> e seus compósitos .....</i></b>	<b>53</b>
<b>4.2.2</b>	<b><i>Modos vibracionais do CaTiO<sub>3</sub> e seus compósitos .....</i></b>	<b>57</b>
<b>4.2.3</b>	<b><i>Modos vibracionais do Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> e seus compósitos .....</i></b>	<b>62</b>
<b>4.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>66</b>
<b>4.4</b>	<b>Análises de DRA na região de micro-ondas .....</b>	<b>69</b>
<b>4.4.1</b>	<b><i>Coefficiente de temperatura na frequência ressonante (<math>\tau_f</math>) da matriz cerâmica BaMoO<sub>4</sub> e dos seus compósitos .....</i></b>	<b>69</b>
<b>4.4.2</b>	<b><i>Propriedades dielétricas.....</i></b>	<b>75</b>
<b>4.4.3</b>	<b><i>Medidas de antenas ressoadoras dielétricas (DRA) .....</i></b>	<b>76</b>
<b>4.5</b>	<b>Medidas dos dispositivos na região de radiofrequência.....</b>	<b>81</b>
<b>4.5.1</b>	<b><i>Coefficiente de temperatura de capacitância (TCC) .....</i></b>	<b>92</b>
<b>4.5.2</b>	<b><i>Diagrama de Nyquist .....</i></b>	<b>94</b>
<b>4.6</b>	<b>BaMoO<sub>4</sub> sintetizado por mecanossíntese.....</b>	<b>98</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>104</b>
	<b>ANEXO A – LISTA DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>118</b>
	<b>ANEXO B – GRAVURAS REFERENTE AS PRODUÇÕES CIENTÍFICAS .....</b>	<b>121</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Fundamentação teórica

As cerâmicas avançadas vêm sendo estudadas para aplicação na tecnologia de telecomunicações, mais precisamente em componentes eletrônicos, por exibirem propriedades dielétricas com alto valor de permissividade dielétrica ( $\epsilon'_r$ ) e baixo valor de perda dielétrica ( $tg \delta$ ) (M T Sebastian, 2010).

Um exemplo destas cerâmicas destacadas, são os óxidos cerâmicos que são utilizadas para dispositivos eletrônicos, um modelo deste é o óxido de titânio ( $TiO_2$ ) que apresenta  $\epsilon'_r = 85,61$ ,  $tg \delta = 1,76 \times 10^{-4}$  e coeficiente de temperatura na frequência ressonante ( $\tau_f$ ) = + 364,97 na região de micro-ondas. Na região de radiofrequência o  $TiO_2$  apresenta  $\epsilon'_r = 2410,00$ ,  $tg \delta = 1,1 \times 10^{-1}$ ,  $E_a = 0,72$  eV e valores de TCC que variam de -7186,12 a 737,57 ppm/°C na faixa de 1 Hz a 1 MHz (M. A. S. Silva et al., 2019). As cerâmicas podem ser estudadas para aplicação como dispositivos na área de telecomunicações.

As cerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos. A maioria das cerâmicas são de compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, para os quais as ligações inter atômicas são totalmente ou predominantemente iônicas, mas com alguma natureza covalente. Material rígido que consiste em uma rede tridimensional infinita de grãos cristalinos sinterizados compreendendo metais ligados a carbono, nitrogênio ou oxigênio (Book, 2012) (Callister & Rethwisch, 2016).

O termo cerâmica geralmente se aplica a qualquer classe de produto inorgânico e não metálico submetido a altas temperaturas durante a fabricação ou uso. As propriedades desejáveis desses materiais são obtidas normalmente por meio de um processo de tratamento térmico, a uma temperatura alta. (Ayode et al., 2020). (Callister & Rethwisch, 2016), (Ring, 1996).

Em relação ao comportamento mecânico, os materiais cerâmicos são rígidos e resistentes — os valores de rigidez e de resistência são comparáveis aos dos metais (Callister & Rethwisch, 2016). Os avanços tecnológicos, deram o impulso para o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com menor condutividade, maior permissividade, resistividade.

Os materiais cerâmicos também são tipicamente isolantes à passagem de calor e eletricidade (têm baixa condutividade elétrica) e são mais resistentes a temperaturas elevadas e a ambientes severos que os metais e os polímeros (Callister & Rethwisch, 2016). Em

comparação, os metais podem sofrer oxidação e conseqüentemente comprometer a sua estrutura, já os polímeros podem ser desgastados por ácidos ou bases, com isso as cerâmicas não sofrem oxidação. Devido a essas propriedades as cerâmicas avançadas, especificamente as cerâmicas dielétricas oferecem uma alternativa a materiais metálicos para dispositivos eletrônicos (Pontevedra et al., 2018).

## 1.2 Cerâmicas dielétricas

As cerâmicas dielétricas são consideradas isolantes elétricos por apresentarem condutividade elétrica da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-20}$   $\Omega\text{m}$  em que muitas suportam o campo elétrico, sem que ocorra ruptura do isolamento, por isso são utilizados na proteção elétrica de equipamentos eletrônicos ou de capacitores (Hao et al., 2023).

As cerâmicas dielétricas também são utilizadas como dispositivos que operam na região de micro-ondas, faixa que compreende de 300 MHz a 300 GHz (Gheorghiu et al., 2018), pois nesta região requer que estas cerâmicas sejam miniaturizadas, onde é necessário cerâmicas com alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica (Fechine, 2020) pois estes dispositivos são muito utilizados no setor de telecomunicações. Este setor tem se desenvolvido em função das melhorias na fabricação de circuitos digitais de micro-ondas em que muitas delas são utilizadas como antena ressoadora dielétrica (DRA), do inglês, “*Dielectric Resonator Antenna*” (Oliveira et al., 2019). Essas antenas podem irradiar e/ou captar ondas eletromagnéticas e pode aprimorar na comunicação sem o uso de fios (Omar et al., 2022). Estes são dispositivos que operam na faixa de radiação de micro-ondas, (Gheorghiu et al., 2018). Na tecnologia de guia de ondas, a região de micro-ondas tem uma faixa de frequência que corresponde de 1,12 até 40 GHz, essa faixa é dividida em bandas em que cada banda é designada como letra de código, em que cada letra corresponde a uma determinada faixa de frequência (Moulson & Herbert, 2003) conforme listado na Tabela 1.

Tabela 1 – Designação de Bandas (L-Ka) para faixas de frequências de micro-ondas

Banda	Faixa de frequência (GHz)
L	1,12 – 1,70
R	1,70 – 2,60
S	2,60 – 3,95
H	3,95 – 5,85
C	5,85 – 8,20
X	8,20 – 12,40
Ku	12,40 – 18,00
K	18,00 – 26,50
Ka	26,50 – 40,00

Fonte: Moulson & Herbert (2003, p. 511).

Na região de micro-ondas um dos dispositivos eletrônicos que operam bem nesta faixa de frequência são as antenas ressoadoras dielétricas

### 1.3 DRA em micro-ondas

Uma DRA geralmente consiste de um material com determinada morfologia podendo ser cubo, paralelogramo, cone ou cilindro cerâmico que apresenta permissividade e baixo fator de dissipação, são projetadas para irradiar com eficiência energia para o espaço livre, quando exposto ao espaço livre pode irradiar energia de micro-ondas quando alimentado adequadamente e pode ser utilizado como radiadores eficientes sendo usado principalmente em dispositivos de comunicação sem fio (Chen et al., 2004) (Kamutzki et al., 2021; M T Sebastian, 2010).

Algumas cerâmicas dielétricas apresentam baixa perda dielétrica, permitindo que a energia não se dissipe; e altos valores de constantes dielétricas, possibilitando a miniaturização dos dispositivos. No entanto, para que uma cerâmica possa ser utilizada como dispositivo eletrônico é necessário que as cerâmicas utilizadas apresentem algumas características como: constante dielétrica ( $\epsilon'_r$ ), para miniaturizar o tamanho dos dispositivos e fator de qualidade elevado ( $Q \times f$ ) para minimizar a perda de potência de dissipação do dispositivo (SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017). As principais propriedades necessárias para um DRA são alto fator de qualidade ( $Q \times f$ ), alta permissividade relativa ( $\epsilon'_r$ ) e coeficiente de

temperatura próximo de zero da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) (M T Sebastian, 2010).

O fator de qualidade é o inverso da perda dielétrica e está relacionado a dissipação de energia de uma DRA., um alto fator de qualidade significa menor dissipação de energia. Algumas DRAs podem dissipar grande quantidade de energia e conseqüentemente causar o seu aquecimento, o que pode prejudicar a sua operação. Para uma DRA é importante que esta tenha um alto fator de qualidade e conseqüentemente uma menor dissipação de energia, o que pode evitar o seu aquecimento (Moulson & Herbert, 2003).

A permissividade ou constante dielétrica ( $\epsilon'_r$ ) no material mostra sua capacidade de armazenamento de energia quando um potencial é aplicado a ele. A  $\epsilon'_r$  também está relacionada às propriedades macroscópicas como polarização ou capacitância. Para a miniaturização de circuitos, geralmente se emprega um material de alto " $\epsilon'_r$ ". Um alto  $\epsilon'_r$  facilita a miniaturização do circuito porque o comprimento de onda dentro da DRA é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua permissividade, conforme dado pela Equação 1:

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon'_r}} \quad (1).$$

Onde:

$\lambda_d$  é o comprimento de onda no dielétrico;

$\lambda_0$  é o comprimento de onda no ar (na verdade, no vácuo).

Permissividade ou constante dielétrica descreve a interação do material com o campo elétrico aplicado. O campo elétrico interage com o material de duas maneiras: armazenamento de energia e dissipação de energia (SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017). O armazenamento de energia descreve a parte sem perdas de troca de energia entre o campo e o material, já a dissipação de energia ocorre quando energia eletromagnética é absorvida pelo material. Por essa razão, inúmeras pesquisas têm sido feitas para encontrar materiais com propriedades dielétricas adequadas, como alta permissividade e baixa perda dielétrica (Chu et al., 2021), (Sun et al., 2021).

### ***1.3.1 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ )***

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) é o parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressoador. O  $\tau_f$  indica quanto a frequência de ressonância varia

com a mudança de temperatura, como apresentado na Equação 2

$$\tau_f = \frac{1}{f_o} \cdot \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \quad (2).$$

Em que:

$f_o$  é a frequência inicial;

$\Delta f$  é a variação de frequência;

$\Delta T$  é a variação de temperatura.

Os componentes eletrônicos (como ressoadores) de micro-ondas requerem valores de  $\tau_f$  o mais próximo possível de zero, o valor deverá estar no intervalo, que é de  $-10$  a  $+10$  ppm/ $^\circ\text{C}$ . Pois é importante que dispositivos eletrônicos como antenas tenham suas características preservadas em qualquer temperatura a que sejam submetidos. Os circuitos de micro-ondas normalmente devem ter algumas características: baixos valores de  $\tau_f$ , de modo que suas propriedades sejam preservadas com a variação de temperatura. Por esta razão, os valores de  $\tau_f$  dos ressoadores necessários são tipicamente diferentes de zero, fora da faixa de  $-10$  a  $+10$  ppm/ $^\circ\text{C}$ , mas com algum valor finito. Para um ressonador ideal, o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância deve ser próximo de zero (M T Sebastian, 2010).

Um DRA ideal que satisfaz essas três propriedades simultaneamente: alto fator de qualidade ( $Q \times f$ ), alta permissividade relativa ( $\epsilon'_r$ ) e coeficiente de temperatura próximo de zero da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) é difícil de conseguir em um determinado material. Com isso muitas pesquisas estão sendo realizadas afim de obter uma DRA com essas características. Mas os compósitos cerâmicos fabricados com determinados elementos químicos possibilitam que algumas DRAs apresentem duas propriedades interessantes para seu uso, como exemplos as DRAs que são descritas a seguir.

Um exemplo de compósito cerâmico é o  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  que tem alto fator de qualidade  $Q \times f = 44000$  GHz e  $\tau_f = -206,00$  ppm/ $^\circ\text{C}$ , o que mostra que esta cerâmica não apresenta estabilidade térmica. No entanto, com a adição de  $\text{TiO}_2$  com valor de  $\tau_f$  positivo,  $\tau_f = 460,00$  ppm/ $^\circ\text{C}$  (Haoran Zheng et al., 2017), forma-se um compósito cerâmico com propriedades dielétricas termicamente estável com  $\tau_f = +8,80$  ppm/ $^\circ\text{C}$  na região de micro-ondas (Gu et al., 2022), estando na faixa de  $\pm 10,00$  ppm/ $^\circ\text{C}$ .

O segundo exemplo é o compósito cerâmico  $\text{Ba}_{16}\text{ZrNb}_{12}\text{O}_{48}$  sintetizado pela reação do estado sólido de sinterização a  $1450$   $^\circ\text{C}$  que apresenta na região de micro-ondas alto valor

de permissividade e fator de qualidade,  $\epsilon'_r = 36,85$  e  $Q \times f = 57000$  GHz respectivamente, entretanto apresentando  $\tau_f$  fora da faixa ótima (Zhang et al., 2021).

O terceiro exemplo é o compósito cerâmico  $0,94 \text{ Li}_2\text{SrSiO}_4 - 0,06 \text{ SrTiO}_3$  que apresenta  $\tau_f = -1,9$  ppm/°C e  $Q \times f = 63200$  GHz, mas apresenta baixo valor de permissividade,  $\epsilon'_r = 8,2$  (Du et al., 2021).

Com isso é importante estudar as propriedades das cerâmicas e, em seguida, propor algumas alterações em alguma etapa de síntese ou sintetizar compósitos cerâmicos que obtenha uma DRA com propriedades ideais para operar na região de micro-ondas.

Para obter uma DRA com propriedades ideais, no Laboratório de Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM) foram sintetizadas algumas DRAs que apresentam propriedades dielétricas na região de micro-ondas, são estes:  $\text{CaTiO}_3$  (CTO);  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  (BCTFO) e  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (LTO). E seus resultados foram publicados.

O CTO apresenta características destacadas na região de micro-ondas com permissividade  $\epsilon'_r = 156,83$ ,  $\text{tg } \delta = 1,29 \times 10^{-3}$ ,  $\tau_f = +669,65$  ppm/°C (M. A. S. Silva et al., 2019), em que pode ser utilizado como antena e filtros. Em radiofrequência o CTO apresenta algumas propriedades destacadas:  $E_a = 0,86$  eV,  $\epsilon'_r = 175$  (em 100 Hz a 30 °C) e  $\text{tg } \delta = 1,60 \times 10^{-2}$  (M. A. S. Silva et al., 2019). Pois sua  $E_a$  é baixo para ocorrer o processo de condução e o alto valor de  $\epsilon'_r$  possibilita a sua miniaturização

O BCTFO apresenta as seguintes características na região de micro-ondas permissividade  $\epsilon'_r = 230,88$ ,  $\text{tg } \delta = 2,08 \times 10^{-2}$ ,  $\tau_f = +2852,00$  ppm/°C, em que se destaca o seu alto valor de  $\tau_f$  (Freitas et al., 2021).

O LTO apresenta interessantes características na região de micro-ondas permissividade  $\epsilon'_r = 17,65$ ,  $\text{tg } \delta = 5,48 \times 10^{-3}$ ,  $\tau_f = +19,92$  ppm/°C em que se destaca o moderado valor de  $\epsilon'_r$  (Martins et al., 2019).

Visto que cada cerâmica apresenta suas propriedades dielétricas únicas, há também os grupos de cerâmicas dielétricas que podem ser sintetizadas, por exemplo os titanatos, os vanadatos e os molibdatos, sendo este último que são cerâmicas que contem molibdênio na sua composição e são bastante estudados na literatura. No entanto é necessário utilizar uma técnica de síntese que seja a mais viável para uma determinada cerâmica ou grupo de cerâmica dielétrica.

## 1.4 Capacitores em radiofrequência

Em 1953, Schlicke (Schlicke, 1953) relatou sobre materiais de alta permissividade ( $> 1000$ ) e suas aplicações como capacitores em frequências de radiofrequência (RF) relativamente baixas. Este artigo trata dos efeitos de ressonância em corpos sólidos circularmente cilíndricos de dielétricos de alto valor de  $\varepsilon'_r$ , como titanatos, sendo esses materiais não metalizados, parcialmente ou totalmente metalizados por prata. O artigo descreve que a sua alta constante dielétrica tem dois efeitos pronunciados: (a) Miniaturização, uma redução linear de tamanho na ordem de magnitude de 1/100; e (b) Realização de condições de contorno que se aproximam da impedância de onda infinita (Schlicke, 1953).

Atualmente para investigar os dielétricos e sua aplicação em radiofrequência é utilizado a técnica de espectroscopia de impedância, que é uma técnica útil para fornecer informações do comportamento de um determinado material na presença de um campo elétrico.

### 1.4.1 Espectroscopia de impedância em radiofrequência

A espectroscopia de impedância é uma técnica que possibilita a caracterização dielétrica de materiais cerâmicos, através de seus resultados pode se discutir condutividade, processo de ativação, resposta elétrica do material, entre outros. Pois alguns materiais desempenham uma resposta elétrica em um dispositivo eletrônico, sendo o capacitor um dos mais utilizados em dispositivos eletrônicos (Barsoukov & Macdonald, 2018b)

Pela técnica de Espectroscopia de Impedância Complexa é possível obter informações, como sua natureza elétrica, mecanismos de condução e energia de ativação. Em que as propriedades dielétricas das cerâmicas podem ser analisadas em um espectro de frequência, na faixa de radiofrequência (menor que 300 MHz)(Barsoukov & Macdonald, 2018a). Uma das primeiras análises a ser realizada é a permissividade dielétrica.

A permissividade dielétrica complexa  $\varepsilon_r^*$  no domínio da frequência angular ( $\omega$ ) pode ser escrita na Equação 3,

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - j\varepsilon''_r \quad (3)$$

A parte real da equação ( $\varepsilon'_r$ ) é a componente de armazenamento de energia, comumente chamada de permissividade relativa dielétrica, e representa o alinhamento do

dipolo, enquanto a parte complexa da equação ( $\varepsilon''_r$ ) representa a condução iônica (Vadim F. Lvovich Wiley, 2012). De acordo com o fenômeno de relaxamento observado, o modelo mais adequado para abordar o comportamento da permissividade relativa dielétrica ( $\varepsilon'_r$ ) é o Havriliak-Negami, como mostra a Equação 4 (Macdonald & Barsoukov, 2005; Vadim F. Lvovich Wiley, 2012).

$$\varepsilon'_r = \varepsilon_{r\infty} + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (4)$$

Onde:

$\varepsilon_{rs}$  é a permissividade estática relativa;

$\varepsilon_{r\infty}$  é a permissividade relativa para altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ );

$\omega$  é a frequência natural do oscilador angular; e

$\tau$  é o tempo de relaxação.

Equação 4 depende dos valores de  $\alpha$  e  $\beta$  que devem fazer parte dos intervalos  $0 < \alpha < 1$  e  $0 < \beta < 1$ .

Os capacitores podem cumprir várias funções em circuitos elétricos, incluindo bloqueio, acoplamento e desacoplamento, separação, filtragem e armazenamento de energia. As capacidades operacionais dos vários tipos de capacitores são comparadas com a ajuda das características descritas abaixo.

Os isoladores têm condutividade muito baixa, geralmente no intervalo de  $10^{-12}$  a  $10^{-20} / \Omega\text{m}$ . Muitas vezes, assumimos isoladores não são magnéticos, então eles são realmente dielétricos. Na análise teórica de materiais dielétricos, um modelo ideal, dielétrico perfeito, é frequentemente utilizado, representando um material cuja parte imaginária de permissividade é assumido como zero:  $\varepsilon'' = 0$  (Chen et al., 2004).

Em um semiconductor, a condutividade é maior do que um dielétrico, mas menor do que de um condutor. Normalmente, as condutividades dos semicondutores à temperatura ambiente estão no intervalo de  $10^{-7}$  a  $10^4 / \Omega\text{m}$ . Essas características são exibidas por algumas cerâmicas dielétricas, como também pode se planejar e sintetizar cerâmicas dielétricas isoladoras ou semicondutoras para atuarem como capacitores (Chen et al., 2004).

Como descrito anteriormente as cerâmicas avançadas podem ser aplicadas em dispositivos eletrônicos na região de micro-ondas e radiofrequência, e atualmente se pode

sintetizar um tipo de cerâmica dielétrica para desempenhar para tal aplicação em uma determinada região, mas isso depende de sua técnica de síntese.

### **1.5 Síntese de cerâmicas**

Algumas técnicas podem ser utilizadas para a síntese de cerâmicas, que são: síntese hidrotermal, neste método as suspensões, que são aquosas, juntamente com os precursores são adicionados em reatores os quais são selados e aquecidos; Solvo térmica, nesta técnica as suspensões, que são orgânicas (solventes como etilenodiamina, etilenoglicol e etanol), juntamente com os precursores da síntese são adicionadas em reatores e aquecidas; a mecanossíntese, que é a formação de fase pela mistura e moagem de alta energia dos precursores até a formação de fase; a reação do estado sólido, que envolve a mistura e o aquecimento dos precursores durante a síntese (Callister & Rethwisch, 2016). Após sintetizar uma determinada fase cerâmica, é necessário realizar a sua caracterização afim de confirmar a fase formada pela síntese utilizada.

### **1.6 Caracterização**

Um das técnicas para a caracterização de fases cerâmicas é a difração de Raios X que é uma técnica utilizada para determinar a fase de um material cristalino e os elementos que compõem o material. A técnica de difração de Raios X na caracterização de amostras pode ocorrer em dois processos, o primeiro, um processo qualitativo que consta na análise dos picos de difração da amostra e conseqüentemente a comparação destes picos com os picos referente a um material policristalino que é registrado no banco de dados, isso para poder indicar qualitativamente a amostra analisada. O segundo processo é a análise do padrão de difração experimental através do método de Rietveld, que consiste no refinamento deste padrão com o padrão simulado (Rietveld, 1969).

Outra técnica de caracterização de fase cerâmica é a espectroscopia Raman, em que esta técnica demonstra os modos que são atribuídos aos movimentos vibracionais dos elementos que compõem os elementos químicos da cerâmica. Nesta técnica demonstra os tipos de vibrações que ocorrem entre as ligações dos elementos, em que as principais vibrações que uma molécula pode apresentar são estiramento e deformação que são apresentadas na Tabela 2.

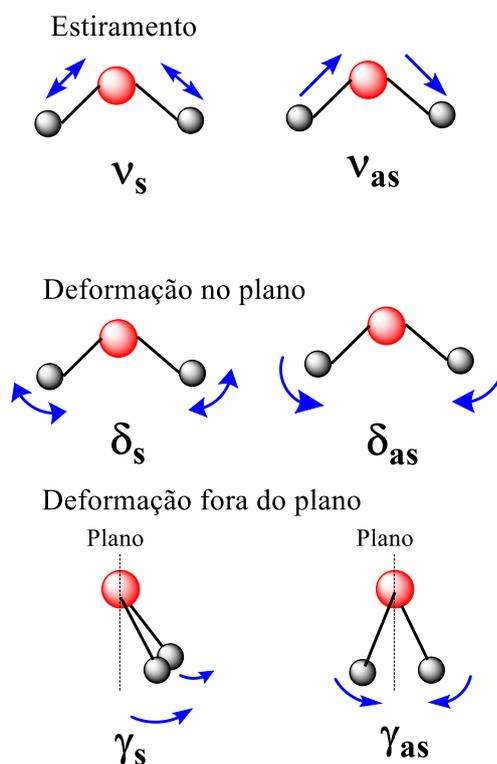
Tabela 2 – Movimentos vibracionais das moléculas e suas representações

Movimento vibracional	Representação
Estriamento simétrico	$\nu_s$
Estriamento assimétrico	$\nu_{as}$
Deformação no plano simétrica	$\delta_s$
Deformação no plano assimétrica	$\delta_{as}$
Deformação fora do plano simétrica	$\gamma_s$
Deformação fora do plano assimétrica	$\gamma_{as}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 1 são representados os movimentos vibracionais de estiramento e deformação nas moléculas.

Figura 1 – Representação das vibrações de estiramento e deformação nas moléculas



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com isso, esta técnica permite caracterizar os modos vibracionais dos elementos de uma cerâmica.

Com a grande variedade de técnicas de síntese para um mesmo material, a escolha da técnica mais adequada a ser utilizada deve atender ao menos dois critérios. O primeiro se refere a diminuição de soluções que são utilizadas durante a síntese, em muitas dessas soluções podem poluir o meio ambiente se forem descartados inadequadamente. O outro critério é a viabilidade deste processo em ser realizado em laboratório ou escala industrial.

Dentre as técnicas mais adequadas na síntese de cerâmicas avançadas se destaca a reação do estado sólido, pois nesta técnica não se utiliza solução e pode ser realizada em laboratório ou escala industrial, mas requer longos períodos de aquecimento em altas temperaturas em comparação as outras (Dollase, 2014). Na reação do estado sólido permite-se sintetizar diversos tipos de cerâmicas em diferentes temperaturas, pois a maioria das cerâmicas sintetizadas nesta técnica são sinterizadas em temperaturas acima de 1000 °C, então é importante sintetizar cerâmicas com uma menor temperatura possível, como exemplo as cerâmicas de baixa temperatura de sinterização – LTCC, do inglês *Low-temperature cofired ceramics* (Jiang et al., 2022), (Kamutzki et al., 2021), (Ullah et al., 2021).

### **1.7 Low-temperature co-fired ceramic (LTCC)**

Uma classe de cerâmicas que estão sendo sintetizadas e estudadas para utilização como DRA e capacitor são as LTCCs e o parâmetro mais importante é a sua temperatura de sinterização, que é igual ou abaixo de 900 °C (Moulson & Herbert, 2003).

LTCC é uma tecnologia que possibilita a fabricação de componentes, como resistores, capacitores e indutores, dentro de um substrato cerâmico. Podendo ser uma mistura de cerâmicas com valores de ponto de fusão abaixo de 900 °C, o que garante uma boa adesão entre as cerâmicas e minimiza falhas estruturais como rachaduras (SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017).

Algumas LTCCs apresentam baixa expansão térmica, alta resistência e por isso é considerada uma tecnologia muito desejável especialmente para circuitos que operam em radiofrequência. Outro parâmetro importante da LTCC é que este tipo de material pode ser empregado aos conceitos atuais em módulos microeletrônicos e de micro-ondas, pois podem apresentar altos valores de permissividade dielétrica, e estas permitem uma mistura versátil de componentes de micro-ondas, como ressonadores, capacitores e antenas (Moulson & Herbert, 2003),(SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, 2017) .

Recentemente novos LTCCs com alto fator de qualidade ( $Q \times f$ ), baixa perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ), permissividade relativa ( $\epsilon'_r$ ) moderada e coeficiente de temperatura ressonante ( $\tau_f$ ) no zero foram desenvolvidos (Chu et al., 2021; Nobrega et al., 2022; Sun et al., 2021; D. Wang et al., 2021).

No desenvolvimento das LTCC podemos citar algumas destas aplicadas na região de micro-ondas: Uma das LTCCs é a cerâmica  $\text{Li}_4\text{NbO}_4\text{F}$ , que foi sinterizado a  $825^\circ\text{C}$ , com essa temperatura foi possível obter uma DRA com alta densidade relativa e com microestrutura homogênea, está também apresentou um alto fator de qualidade ( $Q \times f$ ) = 61111,00 GHz (Chu et al., 2021). Há também um compósito cerâmico composto por  $\text{CaWO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  que foi sinterizado a  $900^\circ\text{C}$  e tem baixa perda dielétrica,  $\text{tg } \delta = 1,10 \times 10^{-4}$  e alto fator de qualidade  $Q \times f = 105660,00$  GHz (Sun et al., 2021).

A tecnologia LTCC é uma das que possibilita sintetizar uma cerâmica dielétrica para 5 G, por exemplo, o compósito cerâmico com base na matriz  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  foi sinterizado a  $750^\circ\text{C}$  e apresenta permissividade relativa moderada,  $\epsilon'_r = 23,77$  (D. Wang et al., 2021).

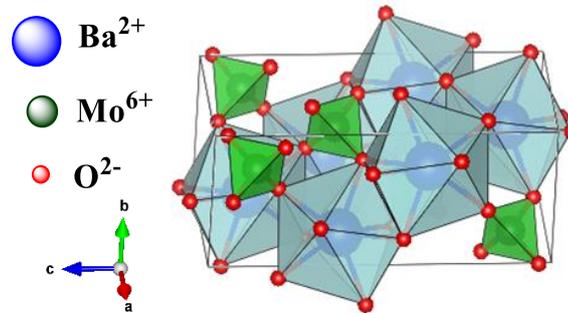
A tecnologia LTCC é importante, pois foi utilizada neste trabalho para a síntese e publicação científica de um compósito cerâmico de  $\text{BaMoO}_4$  e  $\text{CaTiO}_3$  sinterizado a  $900^\circ\text{C}$  que apresenta propriedades dielétricas na região de micro-ondas e um valor de  $\tau_f$  no zero (Nobrega et al., 2022). Algumas cerâmicas LTCCs além de serem sintetizadas em baixas temperaturas de sinterização também são consideradas cerâmicas dielétricas.

## 1.8 Molibdatos

Dentre as cerâmicas com propriedades interessantes destacam-se os molibdatos, que apresentam uma fórmula geral  $\text{AMoO}_4$  onde A pode ser  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  em um sistema tetragonal, em que têm sido bastante pesquisados devido às suas diversas aplicações tecnológicas, tais como materiais supercondutores, materiais luminescentes, dentre outros (Yuhang et al., 2018), (Jianhui Guo et al., 2018). Os compostos  $\text{AMoO}_4$  também são adequados para aplicações de materiais dielétricos de micro-ondas, com baixa permissividade, na faixa de 7 a 11, baixa perda dielétrica em torno de  $2,7 \times 10^{-4}$  a  $1,1 \times 10^{-4}$  e coeficiente de temperatura relativamente pequeno da frequência ressonante em torno de  $-57$  a  $-87$  ppm/ $^\circ\text{C}$  (Jing Guo et al., 2011)(Choi et al., 2007). Um dos molibdatos reportados na literatura é o  $\text{BaMoO}_4$  (BMO) pois é uma cerâmica LTCC que apresenta uma estrutura tetragonal *scheelita*, de grupo espacial  $I4_1/a$ . No  $\text{BaMoO}_4$ , o molibdênio é cercado por quatro átomos de oxigênio  $[\text{MoO}_4]$  em um

arranjo tetraédrico, e o bário é circundado por oito átomos de oxigênio [BaO<sub>8</sub>] em uma configuração pseudo-cúbica (Figura 2) (Sczancoski et al., 2010), (Soni & Rai, 2018).

Figura 2 – Representação da estrutura tetragonal de BaMoO<sub>4</sub>



Fonte: Elaborada pelo Autor.

O BaMoO<sub>4</sub> apresenta as seguintes propriedades dielétricas na região de micro-ondas: permissividade dielétrica,  $\epsilon'_r = 9,84$  e perda dielétrica  $\text{tg } \delta = 5,0 \times 10^{-4}$  e  $\tau_f = -79,24$  ppm/°C (Xiao et al., 2018) (Jing Guo et al., 2012b), já em radiofrequência não foram encontrados valores das propriedades do BMO.

Com a revisão de literatura, pretende-se sintetizar a matriz cerâmica BaMoO<sub>4</sub> e formar compósitos com CaTiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> e BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>, respectivamente, formar DRAs da matriz e dos compósitos para analisar o seu coeficiente na temperatura ressonante, em seguida, realizar o depósito de patente de seus resultados.

Analisar o comportamento do BMO e dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> como antena em micro-ondas avaliar seus resultados e divulgar para a comunidade científica por meio de um artigo.

Sintetizar peças de BMO e (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> para análise de radiofrequência, avaliar seus resultados e publicar em uma revista científica.

## 2 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar a matriz cerâmica  $\text{BaMoO}_4$  e seus compósitos cerâmicos e estudar suas aplicações em micro-ondas e radiofrequência.

### 2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar o  $\text{BaMoO}_4$  e os compósitos cerâmicos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ ,  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  e  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  pela reação do estado sólido na sinterização em temperatura de LTCC;
- Caracterizar as formações de fases sintetizadas por DRX;
- Realizar um estudo de espectroscopia Raman do  $\text{BaMoO}_4$ , dos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  e dos  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  por espectroscopia vibracional Raman;
- Realizar as microfichas das amostras analisada na microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Formar DRAs compostas por  $\text{BaMoO}_4$ ,  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ ,  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  e  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  para analisar os valores de coeficientes de temperatura na frequência ressonante ( $\tau_f$ );
- Analisar as DRAs compostas por  $\text{BaMoO}_4$  e  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  como antenas na região de micro-ondas;
- Fabricar compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  para análise na região de radiofrequência;
- Sintetizar o  $\text{BaMoO}_4$  por mecanossíntese.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes: carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), Aldrich (99 % de pureza), óxido de bário ( $\text{BaO}$ ), Aldrich (99 % de pureza), óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Aldrich (99 % de pureza), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), Aldrich (99 % de pureza), óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), Aldrich (99 % de pureza), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (III), Aldrich (99 % de pureza), óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), Aldrich (99 % de pureza), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), Aldrich (99 % de pureza) e titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), Aldrich (99 % de pureza).

#### 3.2 Síntese do $\text{BaMoO}_4$

A síntese do  $\text{BaMoO}_4$  ocorreu pela reação de estado sólido, inicialmente óxido de bário ( $\text{BaO}$ ), Aldrich (99% de pureza) e óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), Aldrich (99% de pureza).

As amostras foram sintetizadas em alíquotas de 10 gramas, que corresponde 10,20 % de esferas utilizadas na síntese. Em cada alíquota utilizou-se um reator de poliacetal de volume  $184,62 \text{ cm}^3$  onde foram adicionados 5,16 g de  $\text{BaO}$  e 4,84 g de  $\text{MoO}_3$ , em seguida, foram adicionadas 98 g de esferas de zircônio de diâmetro igual a 2,24 mm para efetuar o choque mecânico dos precursores durante a rotação no reator, em seguida o reator foi fechado e levado ao moinho planetário, onde ocorreu a moagem de alta energia (Fritsch, Pulverisette 5) que operou na rotação de 360 Rotações Por Minuto (rpm) em um período 4 horas, dentro deste período, a cada 30 minutos havia um intervalo de 10 minutos. Finalizada a moagem a amostra foi analisada termicamente.

#### 3.3 Síntese do $\text{Li}_2\text{TiO}_3$

A síntese do  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  ocorreu pela reação de estado sólido descrita na literatura (Martins et al., 2019). Inicialmente o carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), Aldrich (99% de pureza) passou por um processo térmico de aquecimento a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  em um intervalo de 2 horas, em seguida, o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) anatase, Aldrich (99% de pureza) foram pesados estequiometricamente na proporção de 1:1, foram sintetizadas em alíquotas de 10 gramas que corresponde 10,20 % de esferas utilizadas na síntese. Em cada alíquota utilizou-se um reator de poliacetal de volume  $184,62 \text{ cm}^3$  onde foram adicionados 6,73 g de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e 8,73 g de  $\text{TiO}_3$ ,

em seguida, foram adicionadas 98 g de esferas de zircônio de diâmetro igual a 2,24 mm para efetuar o choque mecânico dos precursores durante a rotação no reator, em seguida o reator foi fechado e levado ao moinho planetário, que operou na rotação de 360 rpm em um período 4 horas, em que a cada 30 minutos havia um intervalo de 15 minutos. Após a moagem a amostra foi calcinada em um forno resistivo, em que foi aquecida com variação de temperatura de 10 °C/min até a temperatura de 850 °C, em que permaneceu nesta temperatura por 4 horas.

### 3.4 Síntese do $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$

A síntese do  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  ocorreu pela reação de estado sólido (Freitas et al., 2021), em que foram utilizados os seguintes reagentes:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Aldrich (99% de pureza),  $\text{CuO}$  Aldrich (99% de pureza),  $\text{TiO}_2$  rutilo Aldrich (99% de pureza) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Aldrich (99% de pureza) foram pesados estequiometricamente, logo as amostras foram sintetizadas em alíquotas de 10 gramas que corresponde 10,20 % de esferas utilizadas na síntese. Em cada alíquota utilizou-se um reator de poliacetal de volume  $184,62 \text{ cm}^3$  onde foram adicionados 2,94 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e 3,63 g de  $\text{TiO}_3$ , 3,02 de  $\text{CuO}$ , 1,01 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em seguida, foram adicionadas 98 g de esferas de zircônio de diâmetro igual a 2,24 mm para efetuar o choque mecânico dos precursores durante a rotação no reator, em seguida o reator foi fechado e levado ao moinho planetário que operou na rotação de 360 rpm por um período 4 horas, com parada de 15 min a cada 30 min de moagem a cada 30 minutos havia um intervalo de 15 minutos. Após a moagem a amostra foi calcinada a 800 °C por 4 h, seguindo uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### 3.5 Sinterização e formação dos dispositivos eletrônicos

#### 3.5.1 $\text{BaMoO}_4$ e compósitos $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$

Após a calcinação do  $\text{BaMoO}_4$  foi realizado a síntese dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ , o  $\text{BaMoO}_4$  calcinado neste trabalho foi misturado com o  $\text{CaTiO}_3$ , Aldrich (99% de pureza) em um almofariz, em que foram obtidos os compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  na qual  $x = 0,20; 0,40; 0,60; \text{ e } 0,80$  em mol, em que suas abreviaturas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Amostra de BaMoO<sub>4</sub>, compostos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> e suas respectivas abreviaturas

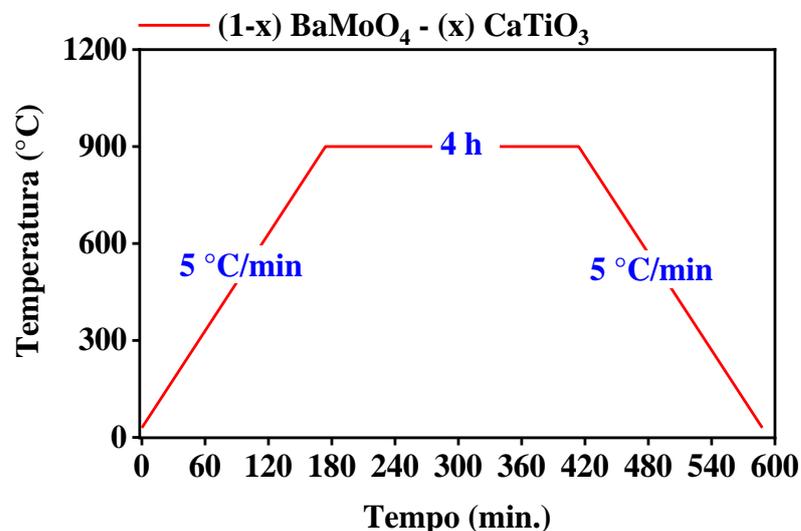
Amostra	Abreviatura
BaMoO <sub>4</sub>	BMO
(0,80) BaMoO <sub>4</sub> - (0,20) CaTiO <sub>3</sub>	BMO20CT
(0,60) BaMoO <sub>4</sub> - (0,40) CaTiO <sub>3</sub>	BMO40CT
(0,40) BaMoO <sub>4</sub> - (0,60) CaTiO <sub>3</sub>	BMO60CT
(0,20) BaMoO <sub>4</sub> - (0,80) CaTiO <sub>3</sub>	BMO80CT
CaTiO <sub>3</sub>	CTO

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a formação dos capacitores compostos por BMO e pelos compostos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> ambos foram modelados em forma cilíndrica, foram levados a uma prensa uniaxial e pressionados a 3 toneladas por 5 minutos, formando um cilindro com aproximadamente 1 mm de altura e 16 mm de diâmetro.

Para formar as DRAs, as amostras obtiveram um formato cilíndrico com aproximadamente 8 mm de altura e 16 mm de diâmetro, em seguida, as amostras (capacitores e DRAs) foram sinterizadas, em que foram aquecidas com o aumento de temperatura em uma taxa de 5 °C/min até 900 °C, nesta temperatura as amostras permaneceram por 4 horas. Após este tempo a temperatura diminuiu com uma rampa de 5 °C/min. Como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 – Curvas de programação com valores de temperatura e tempo de sinterização dos capacitores e DRAs compostos por (1-x) BaMoO<sub>4</sub> –(x) CaTiO<sub>3</sub>



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.5.2 Compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub>- (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>

A fabricação dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>, iniciou-se com a síntese do BMO calcinado conforme o item 3.2.1, em seguida, o BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> foi sintetizado pela reação do estado sólido em que BiO, CuO, TiO<sub>2</sub> e FeO<sub>2</sub> foram pesados estequiometricamente e levados ao moinho de alta energia em um processo de moagem por 4 horas com intervalo de 10 minutos, sinterizado conforme a literatura, (Freitas et al., 2021). Após calcinados o BMO e BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> foram pesados estequiometricamente e misturados em um almofariz, foram obtidos os compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> em que x = 0,020; 0,022; 0,024; 0,026 e 0,028 em mol, neste trabalho estes compósitos foram abreviados conforme a Tabela 4.

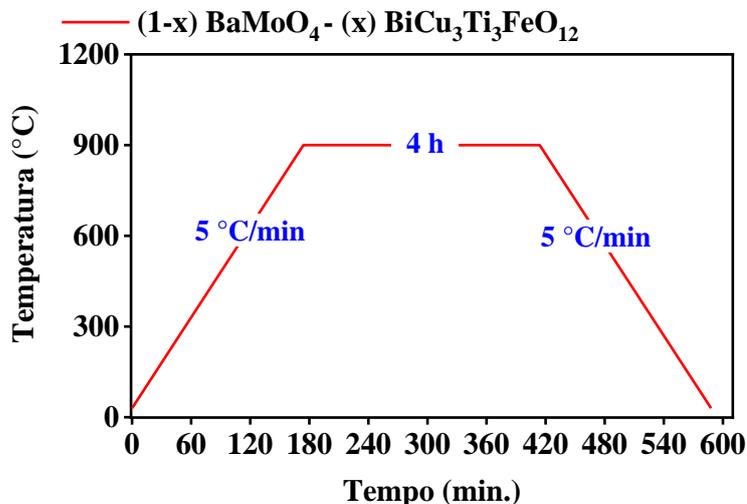
Tabela 4 - Amostra de compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>, BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> e suas respectivas abreviaturas

Amostra	Abreviatura
(0,980) BaMoO <sub>4</sub> – (0,020) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	BM20BC
(0,978) BaMoO <sub>4</sub> – (0,022) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	BM22BC
(0,976) BaMoO <sub>4</sub> – (0,024) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	BM24BC
(0,974) BaMoO <sub>4</sub> – (0,026) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	BM26BC
(0,972) BaMoO <sub>4</sub> – (0,028) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	BM28BC
BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	BCTFO

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a formação das DRAs o BCTFO e os compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> individualmente foram modelados em forma cilíndrica, foram levados a uma prensa uniaxial e pressionados a 3 toneladas por 5 minutos, formando um cilíndrico com aproximadamente 8 mm de altura e 16 mm de diâmetro, e em seguida, as amostras foram sinterizadas a 900 °C por 4 h, seguindo uma taxa de aquecimento e de resfriamento de 5 °C/min. (Figura 4).

Figura 4 – Curvas de programação com valores de temperatura e tempo de sinterização das DRAs compostas por  $(1-x)$  BaMoO<sub>4</sub> –  $(x)$  BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>



Fonte: elaborada pelo autor.

### 3.5.3 Compósitos $(1-x)$ Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>- $(x)$ BaMoO<sub>4</sub>

Para a síntese dos compósitos  $(1-x)$  Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> -  $(x)$  BaMoO<sub>4</sub> foram utilizadas as fases calcinadas de BMO e de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> conforme os itens 3.2.2 e 3.3 respectivamente, foram pesados estequiometricamente na proporção 1:1 e misturados em um almofariz, até apresentar um aspecto homogêneo. Foram obtidos três compósitos  $(1-x)$  Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> –  $(x)$  BaMoO<sub>4</sub> em que  $x = 0,32; 0,40;$  e  $0,50$  em mol, neste trabalho estes compósitos foram abreviados conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Amostra de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, compósitos  $(1-x)$  Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> –  $(x)$  BaMoO<sub>4</sub> e suas respectivas abreviaturas

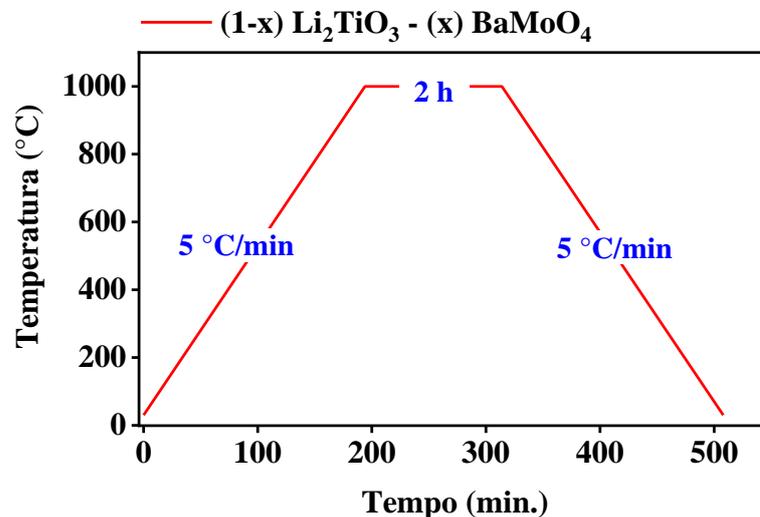
Amostra	Abreviatura
$(0,68)$ Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – $(0,32)$ BaMoO <sub>4</sub>	LT32BM
$(0,60)$ Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – $(0,40)$ BaMoO <sub>4</sub>	LT40BM
$(0,50)$ Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – $(0,50)$ BaMoO <sub>4</sub>	LT50BM
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	LTO

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a formação das DRAs compostas de LTO e os  $(1-x)$  Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-  $(x)$  BaMoO<sub>4</sub> individualmente foram colocados em uma forma para obter um formato cilíndrico com 8 mm de altura e 16 mm de diâmetro, foram levados a uma prensa uniaxial e pressionados a 3 toneladas por 5 minutos, em seguida, as amostras foram sinterizadas.

Neste trabalho não foi possível sinterizar os compósitos  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  na temperatura de LTTC,  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , pois nesta temperatura as amostras não estavam compactas, então sua síntese (capacitores e DRAs) ocorreu na sinterização em uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  seguindo a literatura (Martins et al., 2019), nesta temperatura as amostras permaneceram por 2 horas, em seguida sua temperatura decresceu em uma rampa de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , conforme apresenta a Figura 5. Finalizada a síntese, a amostra foi submetida a análises na região de radiofrequência e micro-ondas.

Figura 5 – Curvas de programação com valores de temperatura e tempo de sinterização das DRAs compostas por  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3. 6 Caracterização

#### 3.6.1 Difração de Raios X

Foi realizado a técnica de difração de Raios X (DRX) para materiais para confirmar a formação das fases cerâmicas BMO, BCTFO, LTO após a etapa de calcinação e dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ ,  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  e  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  para confirmar as fases cerâmicas presentes nos compósitos.

A DRX é um método não destrutivo e bastante utilizado para caracterizar a formação de uma ou mais fases cristalinas presentes em uma amostra sólida, neste trabalho foram caracterizadas as amostras cerâmicas após a moagem de alta energia, calcinação e os compósitos cerâmicos após o processo de sinterização.

A análise de DRX no BMO sintetizado por mecanossíntese, ocorreu nas amostras

de BaO e MoO<sub>3</sub> que foram misturadas e moídas, nesta análise foi realizada em um difratômetro modelo PANalytical (X'pert Pro) que utiliza fonte de radiação K $\alpha$ 1 do elemento cobalto (Co) ( $\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$ ) operando a 40kV e 40mA na geometria Bragg-Brentano. A medida foi realizada em temperatura de 298 K na faixa angular  $2\theta$  de 20 - 80°, com passo de 0,013° e velocidade de 0,5°/min.

A análise de DRX das amostras BMO, LTO, BCTFO, (1-x) BaMoO<sub>4</sub> - (x) CaTiO<sub>3</sub>, (1-x) BaMoO<sub>4</sub> - BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> e (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> - (x) BaMoO<sub>4</sub> foram realizadas em um difratômetro modelo PANalytical Empyrean diffractometer que utiliza fonte de radiação K $\alpha$ 1 do elemento cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) operando a 40kV e 40mA na geometria Bragg-Brentano. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente na faixa angular  $2\theta$  de 20 - 80°, com passo de 0,013° e velocidade de 0,5°/min.

Obtido os resultados de DRX, os seus difratogramas foram comparados com as microfichas obtidas do banco de dados do *Crystallography Open Database* (COD) e do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) no software *HighScore Plus* para identificar as possíveis fases existentes na amostra. Após identificar as fases existentes foi realizado o refinamento.

Os refinamentos de Rietveld (Rietveld, 1969) dos difratogramas foram realizados pelo software Sistema de Análise Geral de Estrutura - GSAS<sup>®</sup>, do inglês *General Structure Analysis System* (Toby & Dreele, 2013), foi utilizado o padrão Instrumental do LaB<sub>6</sub>, com o intuito de confirmar a(s) fase(s) formada(s), os parâmetros de rede e identificar as possíveis formações de fase(s) espúria(s).

A técnica de DRX também foi utilizada para caracterizar o BaMoO<sub>4</sub> sintetizado por mecanossíntese. Para esta caracterização, as amostras resultantes da mistura de BaO com MoO<sub>3</sub> após um processo de moagem de alta energia foram analisadas por DRX. Seus resultados foram analisados no *HighScore Plus* e o CIF COD2300459 da fase BaMoO<sub>4</sub> (Nogueira et al., 2013) foi utilizado para comparação dos picos das amostras, em seguida, utilizado no refinamento de Rietveld no GSAS.

### 3.6.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram medidos por espectroscopia Raman de Transformada de Fourier (FT-Raman) empregando um sistema Bruker RFS100/S FTR e um detector D418-T, com um laser Nd:YAG emitindo a 1064 nm como fonte de excitação com potência laser de 150 mW, gravação na faixa espectral de 80 a 1000 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

Neste trabalho foram realizadas as análises das fases BMO, LTO, CTO (Aldrich, 99,9 % de pureza), e também dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  e  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$ . Não foram realizadas as análises nos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  pois estas amostras apresentavam concentrações de BCTFO abaixo de 3 %.

### **3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi utilizada neste para obter imagens da superfície, estrutura e morfologia direta dos materiais. No MEV foi utilizado um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra e transmitir seu sinal a uma tela catódica. Nesta técnica o feixe incidente interagiu com a amostra resultando no sinal da imagem. Esse sinal foi utilizado para modular o brilho do monitor e permitir a observação da imagem. Nesta técnica as amostras foram recobertas por uma camada de ouro pulverizado, onde foi utilizado o microscópio eletrônico, Quanta – FEG FEI, que utilizou elétrons a 30 keV utilizando o detector.

### **3.7 Medidas de micro-ondas**

Essas medidas foram realizadas em por três técnicas: análise do coeficiente de temperatura de ressonância, em que foram realizadas em todas as amostras para avaliar o comportamento do  $\tau_f$  em função da concentração de suas fases, em seguida foi realizada a técnica de Hakki-Coleman para avaliar as propriedades dielétricas de todas as amostras, em seguida foram realizadas as simulações numéricas nos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  para estudar seu comportamento como antenas.

#### **3.7.1 Coeficiente de temperatura na frequência ressonante ( $\tau_f$ )**

Os valores de  $\tau_f$  das amostras foram obtidos na região de micro-ondas através do método Silva-Fernandes-Sombra (M. A. S. Silva et al., 2012). Para medir  $\tau_f$ , a DRA foi mantida dentro de um forno de temperatura controlada. Uma sonda de campo eletromagnético foi mantida próxima a DRA de forma a obter ressonância. O modo  $\text{TE}_{011}$  foi identificado e a forno foi aquecido lentamente na faixa de 25 – 80 °C, a medida foi iniciada na temperatura de 80 °C em que as outras ocorreram nas temperaturas de 70, 60, 50, 40 e 30 °C. O  $\tau_f$  foi medido seguindo o desvio na frequência de pico ressonante  $f$  à medida que a temperatura varia lentamente. O deslocamento da frequência ressonante após o aquecimento no modo de reflexão foi observado

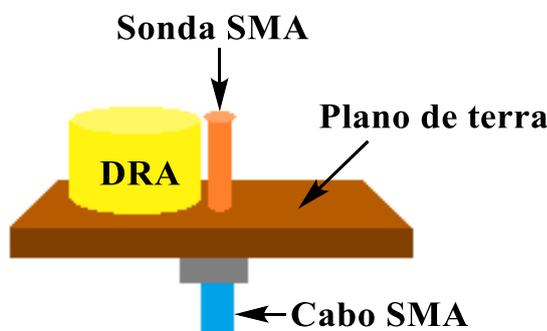
usando o analisador de rede quando a temperatura estava estável. A variação da frequência de ressonância foi plotada em função da temperatura. O  $\tau_f$  foi calculado a partir da inclinação da curva usando a Equação (2) (M T Sebastian, 2010).

Neste trabalho foram medidos o  $\tau_f$  de três tipos de compósitos cerâmicos:  $(1-x)$   $\text{BaMoO}_4 - (x)$   $\text{CaTiO}_3$ ,  $(1-x)$   $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x)$   $\text{BaMoO}_4$  e  $(1-x)$   $\text{BaMoO}_4 - (x)$   $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  afim de conhecer os valores de  $\tau_f$  de cada compósito em função da concentração ( $x$ ) do óxido adicionado e descobrir se cada compósito apresenta alguma DRA com  $\tau_f$  próximo de zero.

### 3.7.2 Técnica de Hakki-Coleman na região de micro-ondas

O *Agilent Network Analyzer N5230C* foi utilizado para estudar as propriedades dielétricas das amostras em micro-ondas. No primeiro ensaio a amostra que é um cilindro cerâmico de altura ( $L$ ), diâmetro ( $D$ ) e raio ( $a$ ) é colocada em um plano de aterramento de cobre com medidas  $35,5 \text{ cm} \cdot 30 \text{ cm} \cdot 2,14 \text{ mm}$ , em que a amostra deve estar o mais próximo possível da sonda acoplada ao analisador através do conector SMA de  $50 \Omega$ , como mostra a Figura 6.

Figura 6 - Esquema de medidas da DRA



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesta configuração, o modo dominante deste ressonador dielétrico é o  $\text{HE}_{11\delta}$  onde as características deste modo, como frequência de ressonância ( $f_{\text{rHE}_{11\delta}}$ ) e fator de qualidade ( $Q \times f$ ) podem ser obtidas como uma boa aproximação através das Equações 4 e 5, respectivamente (Petosa, 2007), (Luk & Leung, 2003), (Mongia & Bhartia, 1994), (Drossos et al., 1996):

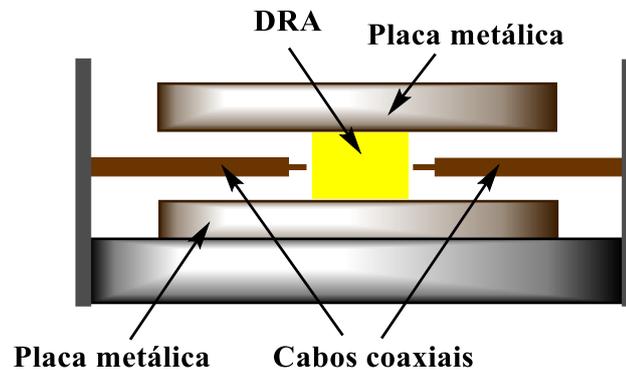
$$f_{(\text{HE}_{11\delta})} = \frac{6,324c}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r + 2}} \left[ 0,27 + 0,36 \left( \frac{a}{2L} \right) + 0,02 \left( \frac{a}{2L} \right)^2 \right] \quad (4)$$

e,

$$Q_{(HE_{11\delta})} = 0,01007 (\epsilon_r^{1,3}) \cdot \frac{a}{L} [1 + 100e^{-2,05(\frac{a}{2L} - 0,0125(\frac{a}{L})^2)}] \quad (5)$$

Em seguida, é realizada a caracterização dielétrica das amostras realizada pela técnica Hakki-Coleman (Coleman, 1960) por analisador de rede *Agilent Network Analyzer* N5230C, ver ilustração da técnica na Figura 7. A amostra é colocada entre duas placas metálicas e entre dois cabos coaxiais, nesses cabos contem ondas transmissão e recepção que serão lançadas sobre a DRA em análise. Os valores de constante dielétrica ( $\epsilon'_r$ ), da tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) e do fator de qualidade ( $Q \times f$ ) foram obtidos da frequência de ressonância do modo elétrico transversal  $TE_{011}$ , para cada amostra em temperatura ambiente.

Figura 7 - Esquema de *medidas* da técnica de Hakki-Coleman



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os parâmetros de campo distante foram obtidos por meio de simulação numérica com a utilização do programa de Simulador de estrutura de alta frequência – HFSS, do inglês *High Frequency Structure Simulator*, que estima um parâmetro importante da antena, a eficiência. A eficiência é a relação da potência entregue à antena em relação à potência irradiada por esta antena. Uma antena de alta eficiência, tem a maior parte da energia presente na entrada da antena irradiada e a de baixa eficiência tem a maior parte da potência absorvida como perdas dentro da antena (Oliveira, 2019). O HFSS também tem o objetivo de validar o processo experimental (Junker et al., 1994), (Benzineb et al., 2021), (Kiang, 2004).

O processo de simulação numérica, foi validado comparando as curvas experimentais e simuladas coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ), impedâncias real e imaginária.

### 3.8 Medidas de radiofrequência

As medidas de radiofrequência (RF) foram realizadas nos compósitos  $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{CaTiO}_3$  e obtidas para avaliar o comportamento das amostras como um capacitor ou semicondutor, nesta medida de rádio frequência as amostras foram submetidas a uma tensão elétrica alternada em uma faixa de frequência de 1 Hz A 1000 kHz com variação da temperatura.

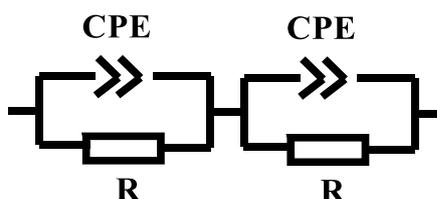
Em cada face da amostra foram depositadas uma tinta condutora, de prata e, em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico com aquecimento de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas, com o intuito de se construir um capacitor de placas paralelas. As medidas de RF foram realizadas com aumento de temperatura iniciando em temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) até  $460\text{ }^\circ\text{C}$ .

Em radiofrequência as medidas foram realizadas em um analisador de impedância Solartron operando em faixas de frequências que foram de 1 Hz a 10 MHz para obter as medidas de permissividade dielétrica, perdas dielétricas ( $\text{tg } \delta$ ) e o comportamento das impedâncias real e imaginária da cerâmica e dos compósitos. Em RF também foi possível obter as energias de ativação e avaliar a estabilidade térmica de capacitância (TCC) das amostras. Com as impedâncias real e imaginária foi possível basear o tipo de circuito equivalente.

#### 3.8.1 Circuito equivalente

Na espectroscopia de impedância a resposta elétrica das amostras que são sólidos policristalinos são obtidas de um circuito equivalente (Barsoukov & Macdonald, 2018a). Neste trabalho o tipo de circuito equivalente foi baseado em duas unidades, compostas dos elementos resistência (R) e elemento de fase constante (CPE), do inglês, *Constant Phase Element*, conectadas em série como apresentado na Figura 8. Uma desta unidade é relacionada a resposta elétrica do grão e a outra unidade corresponde ao contorno de grão no material cerâmico (Mcnealy & Hertz, 2014).

Figura 8 – Circuito equivalente baseado em resistência e elemento de fase constante



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.9 Mekanossíntese

Na mekanossíntese foram preparadas amostras de BMO, em que inicialmente óxido de bário (BaO), Aldrich (99% de pureza) e óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>), Aldrich (99% de pureza). As amostras foram sintetizadas em alíquotas de 10 gramas, que corresponde 10,20 % de esferas utilizadas na síntese. Em cada alíquota utilizou-se um reator de poliacetal de volume 184,62 cm<sup>3</sup> onde foram adicionados 5,16 g de BaO e 4,84 g de MoO<sub>3</sub>, em seguida, foram adicionadas 98 g de esferas de zircônio de diâmetro igual a 2,24 mm para efetuar o choque mecânico dos precursores durante a rotação no reator, em seguida o reator foi fechado e levado ao moinho planetário, onde ocorreu a moagem de alta que operou na rotação de 360 rpm. As amostras foram moídas em um período 6, 8, 10, e 12 horas, respectivamente, dentro deste período, a cada 30 minutos havia um intervalo de 10 minutos.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Caracterização das amostras

#### 4.1.2 Difração de Raio X

##### 4.1.2.1 Fases cerâmicas

As fases cristalinas do BMO, LTO e BCTFO, e também dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> - (x) CaTiO<sub>3</sub>, (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> - (x) BaMoO<sub>4</sub> e (1-x) BaMoO<sub>4</sub> - (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> sintetizados neste trabalho pela reação de estado sólido foram caracterizadas pela difração de Raios X, em que seus resultados são apresentados a seguir.

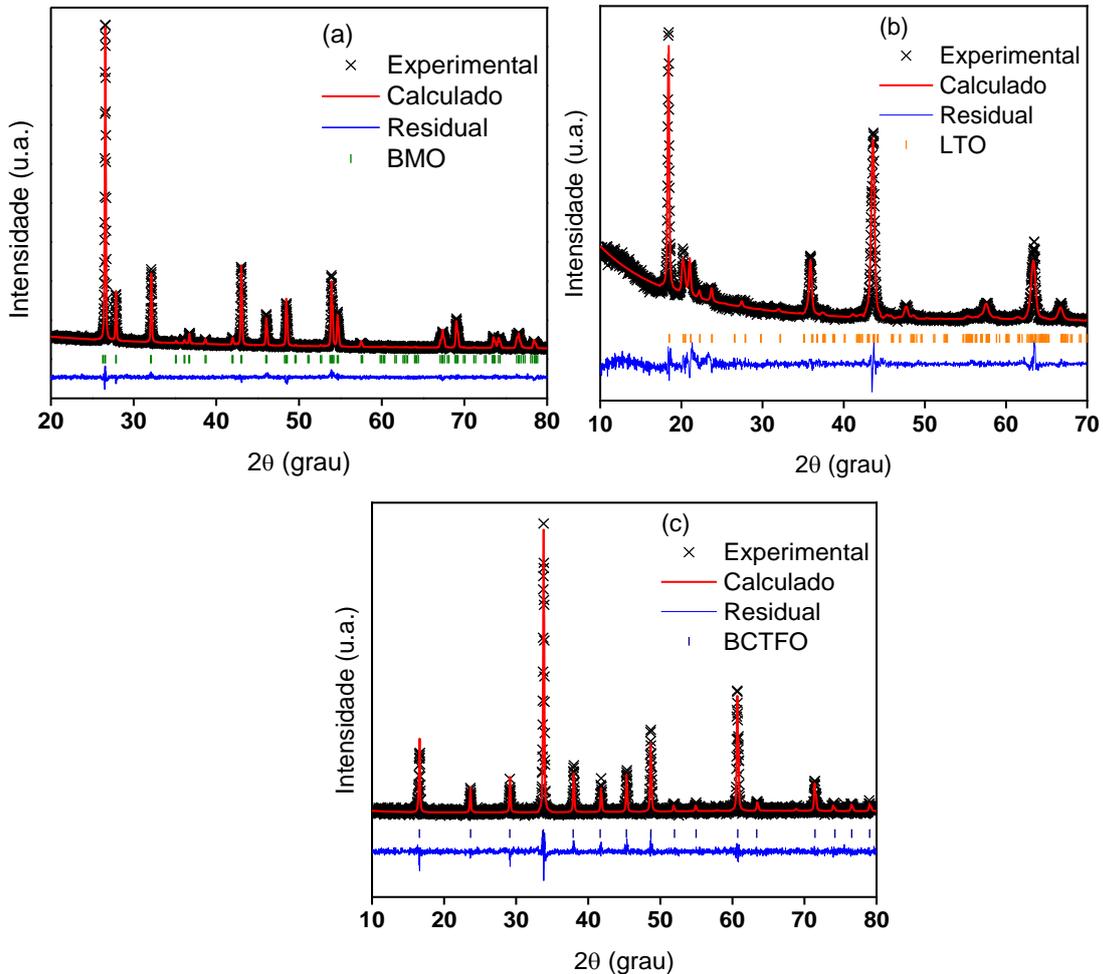
A Figura 9 (a) mostra o refinamento de Rietveld dos padrões de DRX em pó do BMO sintetizado. Para o refinamento foi utilizado o arquivo de informações cristalográficas, CIF, do inglês *Crystallographic Information File* obtido do *Crystallography Open Database* (COD) de número 2300459 (Nogueira et al., 2013). Neste difratograma pode-se observar que todos os picos de difração são bem indexados à fase tetragonal BMO (COD 2300459; grupo espacial: I41/a) com uma estrutura do tipo *scheelita*. Não foram encontrados picos adicionais de fases secundárias, indicando a formação apenas da fase BMO sob tais condições experimentais.

A Figura 9 (b) mostra o refinamento de Rietveld dos padrões de DRX em pó do LTO sintetizado. Para o refinamento foi utilizado o arquivo de informações cristalográficas, CIF do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) de número 257005 (Monchak et al., 2016). Neste difratograma pode-se observar que todos os picos de difração são bem indexados à fase monoclinica LTO (ICSD 257005; grupo espacial: C2/c). Na Figura 9 (b) a linha de base está deslocada em baixos valores, isso é indício de que a mostra apresenta um pequeno grau de amorfização. Mas através desta análise não foram encontrados picos adicionais de fases secundárias, indicando a formação apenas da fase LTO.

A Figura 9 (c) mostra o refinamento de Rietveld dos padrões de DRX em pó do BCTFTO sintetizado. Para o refinamento foi utilizado o arquivo de informações cristalográficas, CIF do ICSD de número 200954 (Meyer et al., 1978) que corresponde ao NdCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> que é isoestrutural ao BCTFO. Na Figura 9 (c) pode-se observar que todos os picos de difração são bem indexados à fase cúbica de corpo centrado do NdCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> (ICSD

200954; grupo espacial: Im-3) com uma estrutura do tipo *perovskite*. Não foram encontrados picos adicionais de fases secundárias, indicando a formação apenas da fase BCTFO.

Figura 9 - Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de: (a) BMO, (b) LTO e (c) BCTFO



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os parâmetros de refinamento de Rietveld das fases cerâmicas BMO, LTO e BCTFO são apresentados na Tabela 6. Pode se observar valores de  $\chi^2$  abaixo de 2,00 e para o  $R_{\text{Bragg}}$  abaixo de 10,00 O que demonstra que tem valores aceitáveis para um satisfatório refinamento e confirmação das fases BMO, LTO e BCTFO.

Tabela 6 - Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e composição das amostras cerâmicas BMO, LTO e BCTFO

Parâmetros	Amostra		
	BMO	LTO	BCTFO
$\chi^2$	1,240	1,280	1,244
R <sub>WP</sub> (%)	5,24	13,11	19,22
R <sub>Bragg</sub> (%)	8,72	9,76	9,60
$\rho_{\text{monocristal}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	4,97	3,43	5,87
Parâmetros de rede			
<i>a</i>	5,5777	5,052	7,4505
<i>b</i>	5,5777	8,759	7,4505
<i>c</i>	12,8228	9,721	7,4505
$\alpha$	90	90	90
$\beta$	90	100,14	90
$\gamma$	90	90	90

Fonte: Elaborada pelo autor.

$\rho_{\text{monocristal}}$  = Densidade absoluta do monocristal

#### 4.1.2.2 Compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub>

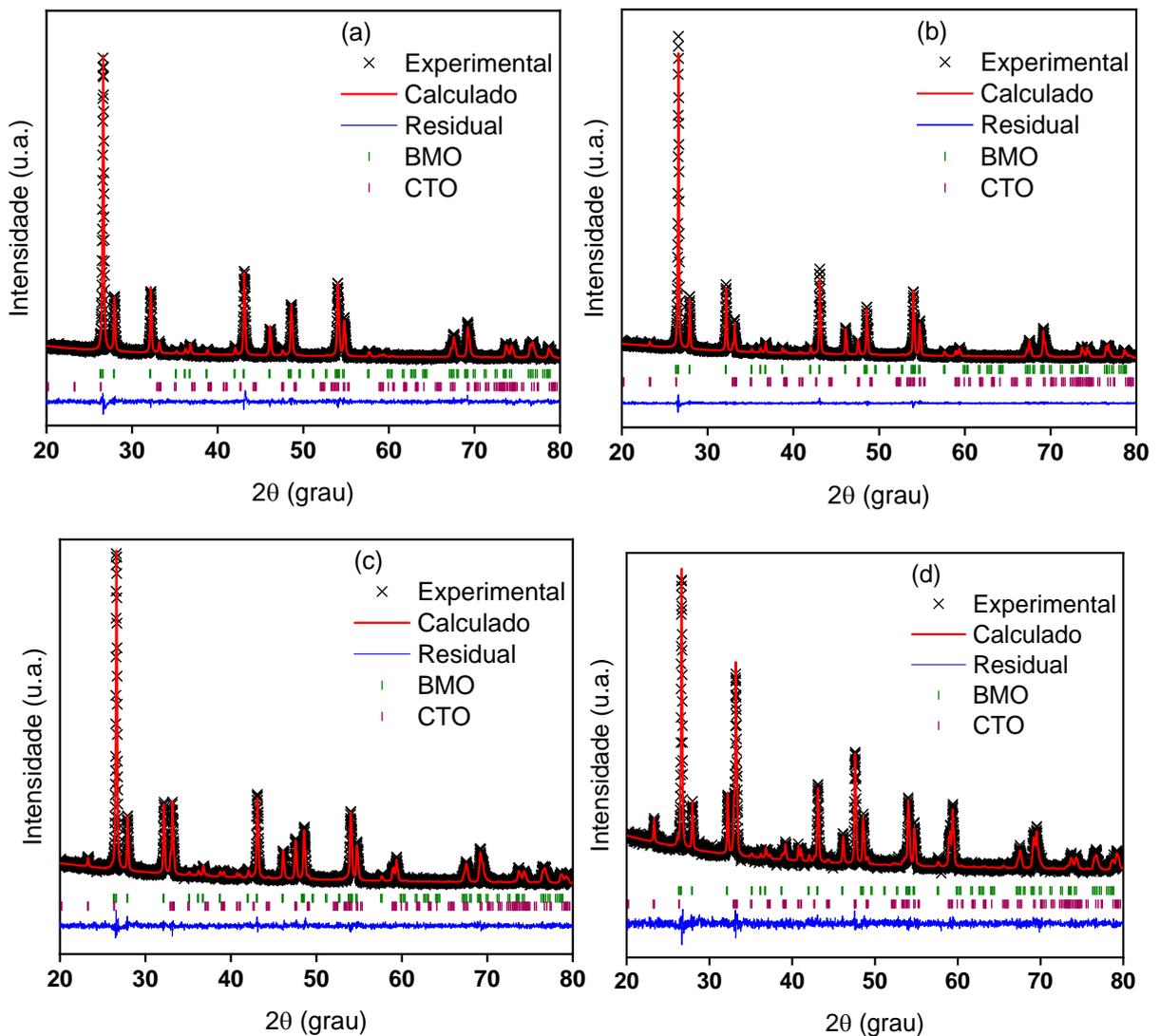
Na Figura 10 (a -d) são apresentados os refinamentos de Rietveld dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub>, seus picos de difração foram identificados como do BaMoO<sub>4</sub> e do CaTiO<sub>3</sub>. Para o refinamento destes compósitos foram utilizados os CIF COD 2300459 e o COD de número 900617 (X. Liu & Liebermann, 1993), ambos do BMO e do CTO, respetivamente. Nestes difratogramas pode-se observar que todos os picos de difração são bem indexados à fase BMO e a fase ortorrômbica de CTO (COD 900617; grupo espacial: Pbnm) com uma estrutura do tipo *perovskite*, não foram encontrados picos adicionais de fases secundárias, indicando a formação apenas das fases BMO e CTO neste compósito.

Nos difratogramas da Figura 10 de (a) até (d) é possível perceber a evolução da intensidade dos picos em 33, 47 e 59 graus que se refere ao aumento da concentração de CTO, já os picos em 46 e 54 diminuem a intensidade, isso deve ser referente a diminuição da concentração de BMO nos compósitos. Na Figura 10 (b) a linha de base está deslocada em

baixos valores, isso é indício de que a mostra apresenta um pequeno grau de amorfização. Nenhum pico adicional de outras fases foram encontrados, isso devido os difratogramas terem apresentados apenas picos de difração referente ao BMO e CTO, pode-se perceber que ocorre um mudança na intensidade dos picos, nos compósitos a medida em que a concentração de CTO ocorre um aumento da intensidade dos picos referentes ao CTO. indicando que nenhuma reação ocorreu entre as fases CTO e BMO na temperatura de sinterização (900 °C).

Os parâmetros de refinamento e de rede apresentaram valores aceitáveis indicando um bom refinamento para medidas de difração de pó.

Figura 10 - Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de: (a) BMO20CT, (b) BMO40CT, (c) BMO60CT e (d) BMO80CT



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de refinamento de Rietveld realizados e os valores de concentração molar para cada compósito cerâmico. Os valores de  $\chi^2$  foram abaixo de 2,00, de  $R_{WP}$  abaixo de 6,50 % e do  $R_{Bragg}$  abaixo de 7,00 %, valores aceitáveis um satisfatório refinamento e confirmação das fases formadas. Analisando os parâmetros de rede, sobre os ângulos axiais do CTO observamos que  $\alpha = \beta = \gamma$  e os eixos  $a \neq b \neq c$  o que demonstra que a fase apresenta sistema ortorrômbico. No BMO observamos que  $\alpha = \beta = \gamma$  e os eixos  $a = b \neq c$  o que demonstra que a fase apresenta sistema tetragonal.

Tabela 7 - Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e composição dos materiais investigados

	Amostra			
	BMO20CT	BMO40CT	BMO60CT	BMO80CT
BaMoO <sub>4</sub> (%mol)	81,51	56,17	35,02	13,97
CaTiO <sub>3</sub> (%mol)	18,49	43,83	64,98	86,03
$\chi^2$	1,19	1,29	1,07	1,01
$R_{WP}$ (%)	5,20	5,90	5,80	6,09
$R_{Bragg}$ (%)	6,50	6,80	6,20	6,02
Parâmetros de rede	BMO		CTO	
<i>a</i>	5,5669(8) ± 0,00088		5,3805(6) ± 0,00085	
<i>b</i>	5,5669(8) ± 0,00088		5,4402(1) ± 0,0015	
<i>c</i>	12,7883(6) ± 0,0049		7,6387(9) ± 0,0018	
$\alpha = \beta = \gamma$	90,00		90,00	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando os difratogramas da Figura 10 e a Tabela 7 pode indicar que foram obtidos os compósitos formados pelas fases de BMO e CTO em que não foram formadas fases indesejadas, demonstrando que as propriedades dos ensaios de micro-ondas e radiofrequência são fidedignas dos compósitos cerâmicos formados por BMO e CTO.

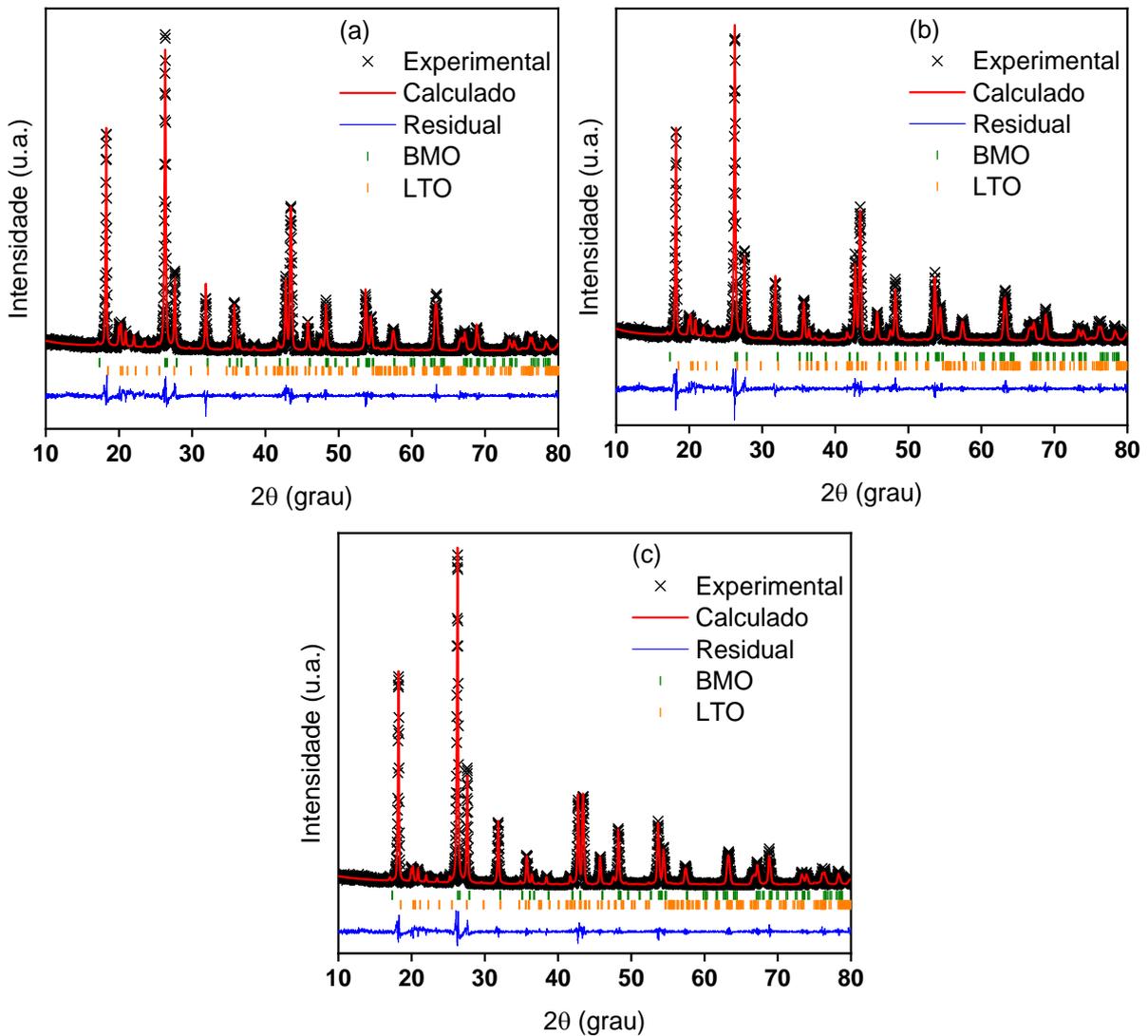
#### 4.1.2.3 Compósitos (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub>

Na Figura 11 (a -c) são apresentados os refinamentos de Rietveld dos compósitos (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub> seus picos de difração foram identificados como do Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> e do

BaMO<sub>4</sub>. Para o refinamento deste compósito foi utilizado o CIF ICSD 257005 e COD 2300459, ambos referente ao LTO e BMO. Nestes difratogramas pode-se observar que todos os picos de difração são bem indexados à fase LTO e a fase BMO, não foram encontrados picos adicionais de fases secundárias, indicando a formação apenas das fases LTO e BMO no compósito cerâmico.

Nos difratogramas da Figura 11 de (a) até (c) é possível perceber o aumento da intensidade dos picos em 26, 27, 42 graus que se refere aos picos de BMO, o que indica que o aumento da intensidade está relacionado ao aumento da concentração de BMO, já os picos em 35, 43, 63 graus são referentes ao LTO e diminuem a intensidade, essa diminuição da intensidade é referente a diminuição de LTO nos compósitos. Nenhum pico adicional de outras fases foram encontrados, isso devido aos difratogramas terem apresentados apenas picos de difração referente ao LTO e BMO, pode-se perceber que ocorre um mudança na intensidade dos picos. Nos compósitos a medida em que a concentração de BMO aumenta ocorre um aumento da intensidade dos picos referentes ao BMO, e conseqüentemente uma diminuição da intensidade dos picos do LTO, indicando que nenhuma reação ocorreu entre as fases LTO e BMO na temperatura de sinterização de 1000 °C. Os parâmetros de refinamento de Rietveld apresentaram valores aceitáveis, como pode ser visto na Tabela 8, indicando um bom refinamento para medidas de difração de pó.

Figura 11 - Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de: (a) LT32BM, (b) LT40BM e (c) LT50BM



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros de refinamento de Rietveld realizados e os valores de concentração molar para cada compósito cerâmico. Os valores de  $\chi^2$  foram abaixo de 2,00, de  $R_{wp}$  abaixo de 20,00 % e do  $R_{Bragg}$  abaixo de 9,00 %, valores aceitáveis para a confirmação das fases formadas. Analisando os parâmetros de rede, sobre os ângulos axiais do LTO observamos que  $\alpha = \beta \neq \gamma$  e os eixos  $a \neq b \neq c$  o que demonstra que a fase apresenta sistema monoclinico. No BMO observamos que  $\alpha = \beta = \gamma$  e os eixos  $a = b \neq c$ , o que demonstra que a fase apresenta sistema tetragonal.

Tabela 8 - Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e composição dos materiais investigados dos compósitos (1-x)  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  – (x)  $\text{BaMoO}_4$

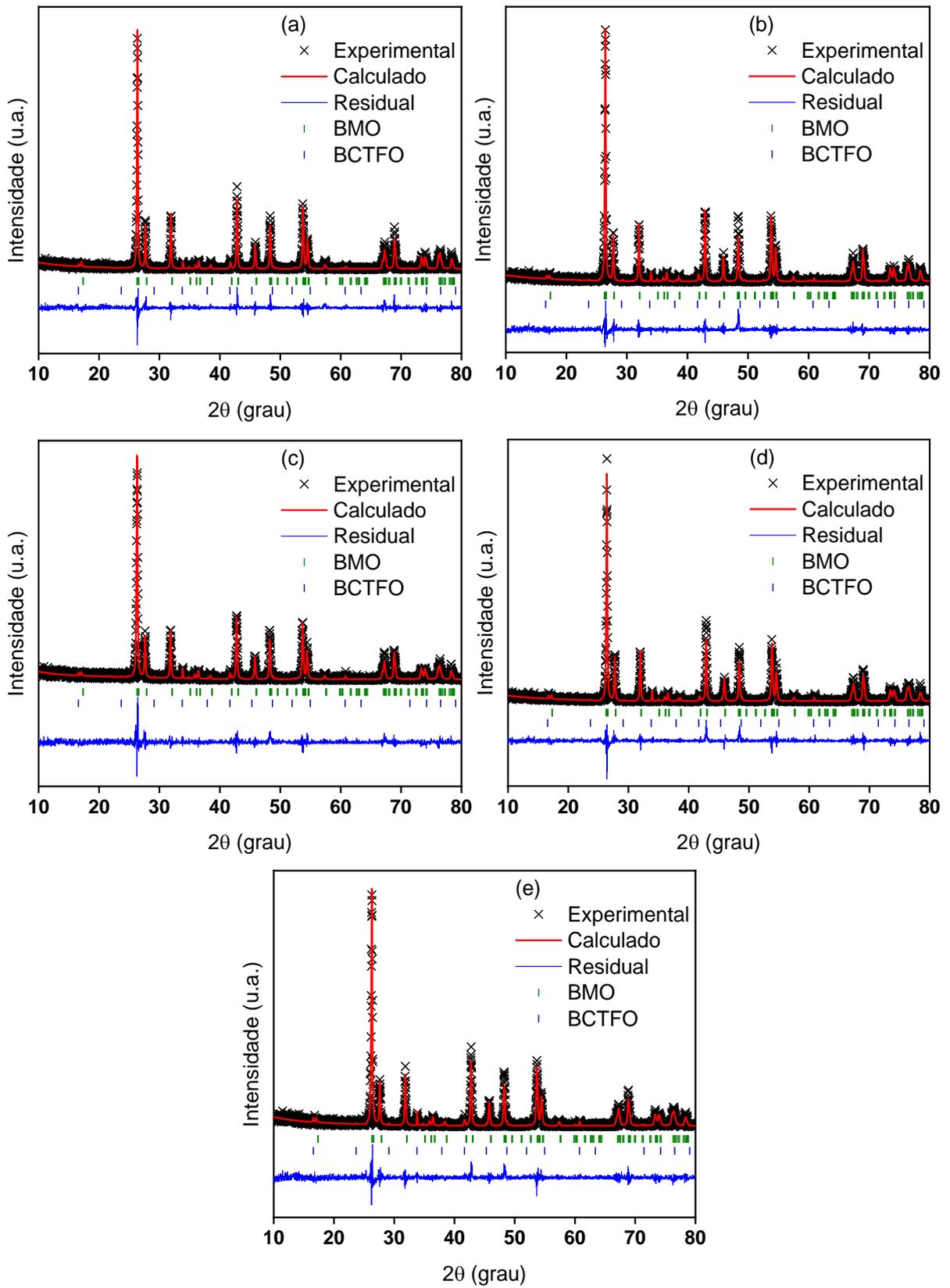
Parâmetros	Amostra		
	LT32M	LT40BM	LT50BM
$\text{Li}_2\text{TiO}_3$ (%)	70,20	66,80	53,20
$\text{BaMoO}_4$ (%)	29,80	33,20	46,70
$\chi^2$	1,940	1,827	1,880
$R_{\text{WP}}$ (%)	18,13	18,24	17,65
$R_{\text{Bragg}}$ (%)	8,84	7,70	6,90
Parâmetros de rede	LTO	BMO	
$a$	$5,066490 \pm 0,0014$	$5,576360 \pm 0,00029$	
$b$	$8,778329 \pm 0,00080$	$5,576360 \pm 0,00029$	
$c$	$9,745906 \pm 0,0029$	$12,802611 \pm 0,0017$	
$\alpha$	90,00	90,00	
$\beta$	100,14	90,00	
$\gamma$	90,00	90,00	

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.2.4 Compósitos (1-x) $\text{BaMoO}_4$ – (x) $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$

Na Figura 12 (a -e) são apresentados os refinamentos de Rietveld dos compósitos (1-x)  $\text{BaMoO}_4$  – (x)  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  seus picos de difração foram identificados como do do  $\text{BaMoO}_4$  e do  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ . Para o refinamento deste compósito foi utilizado o CIF COD 2300459 e (ICSD 200954) (Meyer et al., 1978), ambos referente ao BMO e  $\text{NdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  respectivamente. Nestes difratogramas pode-se observar que todos os picos de difração são bem indexados à fase BMO e a fase  $\text{NdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ , não foram encontrados picos adicionais de fases secundárias, indicando a formação apenas das fases BMO e BCTFO no compósito cerâmico.

Figura 12 - Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de: (a) BM20BC, (b) BM22BC, (c) BM24BC, (d) BM260CT e (e) BM28BC



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros de refinamento de Rietveld realizados e os valores de concentração molar para cada compósito cerâmico. Os valores de  $\chi^2$  foram abaixo de 1,50, de  $R_{WP}$  abaixo de 31,00 % e do  $R_{Bragg}$  abaixo de 18,00 %, valores aceitáveis para a confirmação das fases formadas. Analisando os parâmetros de rede, sobre os ângulos axiais do LTO observamos que  $\alpha = \beta = \gamma$  e os eixos  $a = b = c$  o que demonstra que a fase apresenta sistema cúbico. No BMO observamos que  $\alpha = \beta = \gamma$  e as dimensões  $a = b \neq c$  o que demonstra que a fase apresenta sistema tetragonal.

Tabela 9 - Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e composição dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>

Parâmetros	Amostra				
	BM20BC	BM22BC	BM24BC	BM26BC	BM28BC
BaMoO <sub>4</sub> (%)	97,10	96,50	96,50	96,30	95,70
BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub> (%)	2,90	3,50	3,50	3,70	4,30
$\chi^2$	1,280	1,237	1,288	1,407	1,290
$R_{WP}$ (%)	30,97	30,69	30,25	30,55	30,94
$R_{Bragg}$ (%)	16,10	13,70	17,80	15,70	9,60
Parâmetros de rede	BMO		BCTFO		
<i>a</i>	5,5740(0) ± 0,00021		7,4371(8) ± 0,0068		
<i>b</i>	5,5740(0) ± 0,00021		7,4371(8) ± 0,0068		
<i>c</i>	12,7974(4) ± 0,0014		7,4371(8) ± 0,0068		
$\alpha = \beta = \gamma$	90,00		90,00		

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 4.2 Espectro Raman

Foram realizados a espectroscopia vibracional Raman das fases do BMO, LTO. Também foi realizado esta análise com o CTO Aldrich (99% de pureza) em que os seus resultados foram comparados com as fases dos compósitos sintetizados e com os publicados na literatura, em seguida, foram realizadas as análises dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> e (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> - (x) BaMoO<sub>4</sub>, ambos para avaliar a cristalinidade das cerâmicas sintetizadas, comparar seus modos vibracionais com os que foram descritos na literatura, em seguida, avaliar

o comportamento dos modos vibracionais em função da concentração das fases nos compósitos cerâmicos.

#### 4.2.1 Modos vibracionais do BaMoO<sub>4</sub> e seus compósitos

Na Figura 13 é apresentado o espectro Raman do BaMoO<sub>4</sub>. Pode-se observar os picos bem definidos referentes aos modos vibracionais do BaMoO<sub>4</sub> que correspondem aos modos internos e externos. Os modos internos são as configurações tetraédricas que são constituídas pelo molibdênio e os quatro átomos de oxigênio vizinhos, MoO<sub>4</sub>. Os modos externos são as configurações poliédricas que são constituídas pelos átomos de Bário os oito átomos oxigênios vizinhos, BaO<sub>8</sub> (Xiao et al., 2018).

Com base na teoria dos grupos, existem 13 modos ativos no Raman no Molibdato de bário ativas no Raman com estrutura tetragonal do tipo *scheelita*, que é apresentada pela Equação 5 (Xiao et al., 2018).

$$\Gamma_{(\text{Raman})} = (3A_g + 5B_g + 5E_g) \quad (5)$$

No espectro do BaMoO<sub>4</sub>, entretanto, são apresentados apenas 10 modos vibracionais, a diminuição dos modos apresentados no espectro pode ocorrer devido a três fatores:

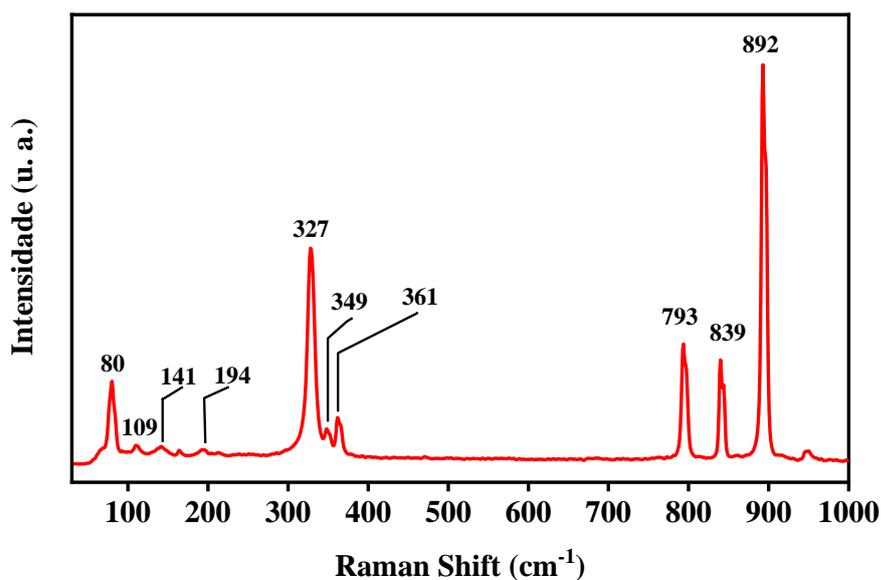
- A degenerescência, que é a presença de modos normais de transição com a mesma frequência, energia e mesma posição no espectro;
- Os sobretons, que são valores de frequências múltiplas podendo aparecer com os valores aproximados; ou
- As bandas de combinação, que são combinações de frequências e podem ocorrer combinações de bandas (Pyatyshev, 2021), (Okamoto et al., 1994), (Doljikov et al., 1986)(Pang et al., 2022).

Na Figura 13 os três modos vibracionais abaixo de 175 cm<sup>-1</sup> são os modos vibracionais externos que estão relacionados à vibração da rede. Os sete modos acima de 175 cm<sup>-1</sup> representam os modos vibracionais internos, que estão relacionados aos grupos tetraédricos (Xiao et al., 2018).

O espectro Raman do BMO apresenta picos bem definidos na faixa de 40 a 1000 cm<sup>-1</sup> que são facilmente identificados, indicando uma fase de BMO com satisfatória cristalização e ordenação de seus elementos (Xiao et al., 2018).

Ao analisar o espectro Raman os seus modos vibracionais foram comparados com os da literatura, em seguida, foram apresentadas as suas respectivas atribuições que são apresentadas na Tabela 10.

Figura 13 – Espectro Raman da cerâmica BMO após calcinação (600 °C) a partir de seus precursores (BaO e MoO<sub>3</sub>), no laser  $\lambda = 1064$  nm



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros Raman do BMO apresentaram modos bem definidos, em seguida, os seus máximos foram comparados com os da literatura com a sua respectiva atribuição, seus resultados são apresentados na Tabela 10, nesta também são apresentados os valores dos máximos dos modos do BMO nos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> e (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub>.

Os modos vibracionais do BMO são atribuídos aos movimentos: de estiramento Ba-O, de livre rotação do Mo-O, de estiramento simétrico do Mo-O, de estiramento assimétrico do Mo-O e de deformação assimétrico Mo-O que são apresentadas na Tabela 10 juntamente com seus máximos.

Pode se perceber que os valores dos máximos dos modos do BMO sintetizado neste trabalho são próximos dos valores reportados na literatura, o que sugere que a sua estrutura uma satisfatória cristalinidade. Já os valores referentes ao BMO nos compósitos são iguais aos valores do BMO, não havendo nenhum deslocamento dos modos, o que indica que a cristalinidade do BMO está preservada nos compósitos. Analisando os movimentos

vibracionais do BMO, também foram realizados análise de espectroscopia vibracional nas fases LTO e CTO.

Tabela 10 – Atribuição dos modos vibracionais da fase BaMoO<sub>4</sub>, e nos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> - (x) CaTiO<sub>3</sub> e (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub>

Atribuição	Amostra			Literatura	Referência
	BMO	BMO nos (1-x) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (x) BaMoO <sub>4</sub>	BMO nos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) CaTiO <sub>3</sub>		
	M. m. observado (cm <sup>-1</sup> )	M. m. observado (cm <sup>-1</sup> )	M. m. observado (cm <sup>-1</sup> )	Máximo do modo (cm <sup>-1</sup> )	
v (Ba-O)	80	80	80	78	(Jena et al., 2015)
				78	(Nogueira et al., 2013)
				*78	(de Azevedo Marques et al., 2006)
	109	109	109	106	(Jena et al., 2015)
				109	(Nogueira et al., 2013)
				*107	(de Azevedo Marques et al., 2006)
	141	141	141	140	(Jena et al., 2015)
				140	(Nogueira et al., 2013)
				*141	(de Azevedo Marques et al., 2006)
Livre rot. (Mo-O)	194	194	194	190	(Jena et al., 2015)
				190	(Nogueira et al., 2013)
				*190	(de Azevedo Marques et al., 2006)
v <sub>sim</sub> (Mo-O)	327	327	327	317	(Jena et al., 2015)
				327	(Nogueira et al., 2013)
				*325	(de Azevedo Marques et al., 2006)

Tabela 10 – Atribuição dos modos vibracionais da fase BaMoO<sub>4</sub>, e nos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> - (x) CaTiO<sub>3</sub> e (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub>

Atribuição	Amostra			Literatura	Referência
	BMO	BMO nos (1-x) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (x) BaMoO <sub>4</sub>	BMO nos (1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) CaTiO <sub>3</sub>		
	M. m. observado (cm <sup>-1</sup> )	M. m. observado (cm <sup>-1</sup> )	M. m. observado (cm <sup>-1</sup> )	Máximo do modo (cm <sup>-1</sup> )	
$\gamma_{\text{ant}}$ (Mo-O)	349	349	349	346	(Jena et al., 2015)
				346	(Nogueira et al., 2013)
				*346	(de Azevedo Marques et al., 2006)
	361	361	361	360	(Jena et al., 2015)
				360	(Nogueira et al., 2013)
				*359	(de Azevedo Marques et al., 2006)
$\nu_{\text{ant}}$ (Mo-O)	793	793	793	791	(Jena et al., 2015)
				791	(Nogueira et al., 2013)
				*791	(de Azevedo Marques et al., 2006)
	839	839	839	838	(Jena et al., 2015)
				838	(Nogueira et al., 2013)
				*838	(de Azevedo Marques et al., 2006)
$\nu_{\text{sim}}$ (Mo-O)	892	892	892	891	(Jena et al., 2015)
				892	(Nogueira et al., 2013)
				*891	(de Azevedo Marques et al., 2006)

Fonte: Elaborada pelo autor.

\*Tratado termicamente em 500-700 °C

M. m. observado = Máximo do modo observado.

#### 4.2.2 Modos vibracionais do $\text{CaTiO}_3$ e seus compósitos

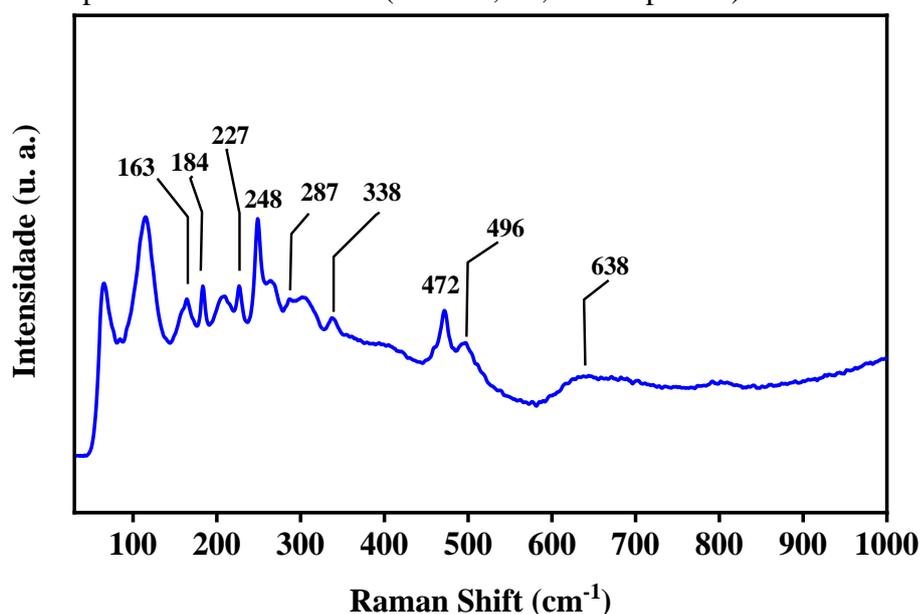
A Figura 14 apresenta o espectro Raman do CTO (Aldrich, 99,9% Pureza), foram observados os modos vibracionais ativos no Raman. O CTO apresenta estrutura ortorrômbico, ver Figura 15, com grupo espacial  $\text{Pbnm}$  (62).

Existem 24 modos ativo Raman para a estrutura cristalina ortorrômbica  $\text{CaTiO}_3$ . É possível que muitas das bandas previstas estejam escondidas atrás de outras bandas intensas, podendo se sobrepor ou envolver mudanças muito baixas na polarizabilidade, impedindo que suas bandas sejam vistas no espectro medido (Ning et al., 2017). No entanto, apenas 9 são observadas no espectro.

Neste trabalho os espectros Raman consistem em múltiplas bandas, uma das quais, com um máximo de  $163 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao modo de vibração da ligação  $\text{Ca-TiO}_3$ ; os máximos de  $184$ ,  $227$ ,  $248$ ,  $287$  e  $338 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos de vibração de flexão  $\text{O-Ti-O}$ ; e o máximo de  $472$  e  $496 \text{ cm}^{-1}$  atribuído como os modos de torção do  $\text{Ti-O}_3$  (flexão ou vibração interna da gaiola de oxigênio) e  $638 \text{ cm}^{-1}$  como modo de vibração de alongamento (estiramento) simétrico  $\text{Ti-O}$  (Song et al., 2021)(Sasidharan et al., 2021). Além disso vale ressaltar nota que o pico em  $184 \text{ cm}^{-1}$  também está correlacionado com o movimento dos íons A-site ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (Piotrowski et al., 2022).

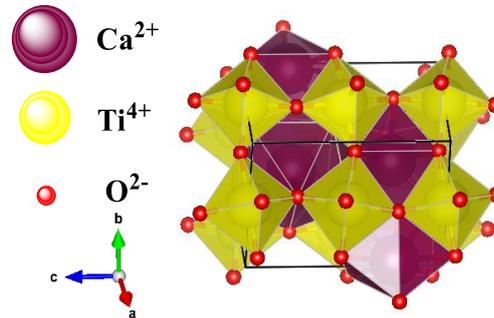
Após analisar os modos vibracionais da fase  $\text{CaTiO}_3$ , foram analisados os modos do  $\text{BaMoO}_4$  e  $\text{CaTiO}_3$  presentes nos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ .

Figura 14 – Espectro Raman do CTO (Aldrich, 99,9 % de pureza) no laser  $\lambda = 1064 \text{ nm}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

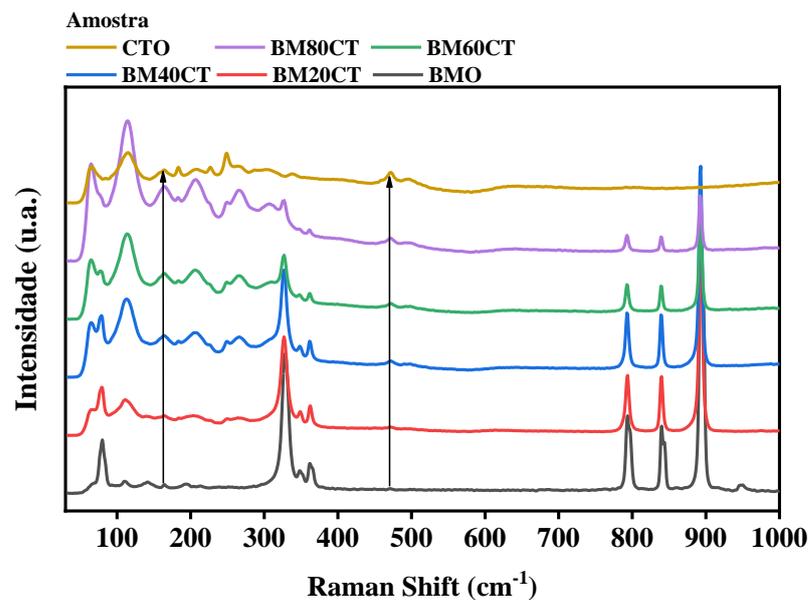
Figura 15 – Representação da estrutura ortorrômbica do  $\text{CaTiO}_3$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando os espectros Raman dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ , Figura 16, pode-se observar que há um aumento de intensidade do modo em  $163 \text{ cm}^{-1}$  da amostra BM20CT até BM80CT, este fato decorre do aumento das concentrações de CTO no compósito, em que este modo é referente ao modo de vibração da rede  $\text{Ca-TiO}_3$ , há também um aumento das intensidades das bandas  $471$  e  $495 \text{ cm}^{-1}$ . Já os modos vibracionais na faixa de  $150$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$  e  $450$  a  $550$  diminuem de intensidade da amostra BM80CT para BM20CT à medida em que concentração do CTO diminui nos compósitos. Nos espectros da Figura 16 não há deslocamento nos modos do espectro na faixa de  $40$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , demonstrando que a cristalinidade das fases BMO e CTO foram preservadas nos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ .

Figura 16 – Espectro Raman do BMO, dos compósitos e do CTO (Aldrich, 99,9 % de pureza) no laser  $\lambda = 1064 \text{ nm}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando os modos vibracionais do CTO puro e do CTO nos compósitos deste trabalho com os reportados na literatura, a Tabela 11 apresenta seus máximos dos modos e a sua respectiva atribuição. Pode se observar que os modos vibracionais das amostras sintetizadas neste trabalho apresentam os seus valores de máximo dos modos próximos ou iguais aos reportados na literatura. Os modos do  $\text{CaTiO}_3$  apresentaram todos os seus modos vibracionais que são atribuídos ao modo de rede  $\text{Ca-TiO}_3$ , ligação  $\text{O-Ti-O}$ , torção  $\text{Ti-O}$  e estiramento simétrico  $\text{Ti-O}$ . Os modos referentes ao CTO nos compósitos apresentam os mesmos valores que o  $\text{CaTiO}_3$ , pois não houve nenhum deslocamento de seus modos, o que pode indicar que não houve formação de fases espúrias e que sua estrutura cristalina está preservada nos compósitos.

Tabela 11 – Atribuição dos modos vibracionais da fase  $\text{CaTiO}_3$ , e no compósito  $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{CaTiO}_3$

(continua)

Atribuição	Amostras		Modos na Literatura	Referência
	CTO	CTO nos $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{CaTiO}_3$		
	M. m. observado ( $\text{cm}^{-1}$ )	M. m. observado ( $\text{cm}^{-1}$ )	Máximo do modo ( $\text{cm}^{-1}$ )	
Ligação/Modo de rede $\text{Ca-TiO}_3$ $\delta \text{Ca-TiO}_3$	163	163	156	(Song et al., 2021)
			155	(Sasidharan et al., 2021)
			155	(Balachandran & Eror, 1982)
Ligação $\text{O-Ti-O}$ $\beta \text{O-Ti-O}$	184	184	180	(Song et al., 2021)
			184	(Sasidharan et al., 2021)
			183	(H Zheng et al., 2003)
			180	(Balachandran & Eror, 1982)
	227	227	229	(Sasidharan et al., 2021)
			227	(H Zheng et al., 2003)
			226	(Balachandran & Eror, 1982)
	248	248	250	(Sasidharan et al., 2021)
			247	(H Zheng et al., 2003)
			247	(Balachandran & Eror, 1982)
287	287	291	(Sasidharan et al., 2021)	
		288	(H Zheng et al., 2003)	
		286	(Balachandran & Eror, 1982)	
338	338	340	(Song et al., 2021)	
		340	(Sasidharan et al., 2021)	
		339	(H Zheng et al., 2003)	
		337	(Balachandran & Eror, 1982)	

Tabela 11 – Atribuição dos modos vibracionais da fase  $\text{CaTiO}_3$ , e no compósito  $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{CaTiO}_3$

Atribuição	Amostras		Modos na Literatura	Referência
	CTO	CTO nos $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{CaTiO}_3$		
	M. m. observado ( $\text{cm}^{-1}$ )	M. m. observado ( $\text{cm}^{-1}$ )	Máximo do modo ( $\text{cm}^{-1}$ )	(conclusão)
$\delta$ (Ti-O)	472	472	472	(Song et al., 2021)
			472	(Sasidharan et al., 2021)
			470	(H Zheng et al., 2003)
			471	(Balachandran & Eror, 1982)
			496	496
			497	(Sasidharan et al., 2021)
			494	(H Zheng et al., 2003)
			495	(Balachandran & Eror, 1982)
$\nu_{\text{sim}}$ (Ti-O)	638	638	640	(Sasidharan et al., 2021)
			639	04
			639	(Balachandran & Eror, 1982)

Fonte: Elaborada pelo autor.

M. m. observado = Máximo do modo observado.

Para análise de espectros Raman dos compósitos  $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{CaTiO}_3$ , Figura 17, foram apresentados os espectros de Raman simulados, que são os espectros correspondente a expectativa da união dos modos referente as fases BMO e CTO nos compósitos, e os espectros experimentais, que são os espectros experimentais dos compósitos  $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{CaTiO}_3$  que apresentam os modos experimentais do BMO e CTO. O espectro inferior corresponde ao experimental, do compósito em estudo e o espectro superior corresponde ao simulado.

Pode-se observar na Figura 17 (a) que o espectro simulado, que é referente ao BM20CT apresentam modos vibracionais do BMO com maiores intensidades e na região abaixo de  $700\text{ cm}^{-1}$ , nesta Figura é apresentado modos com baixa intensidade que correspondem ao CTO, este fato é comprovado pelo espectro experimental que apresenta os modos referentes ao BMO e os modos do CTO da amostra sintetizada neste trabalho, o BMO apresentou uma maior intensidade visto que tem uma maior concentração no compósito BM20CT.

No espectro experimental da Figura 17 (b) é observado que os modos referentes ao CTO têm maior intensidade que os modos de CTO do espectro simulado, em que corresponde

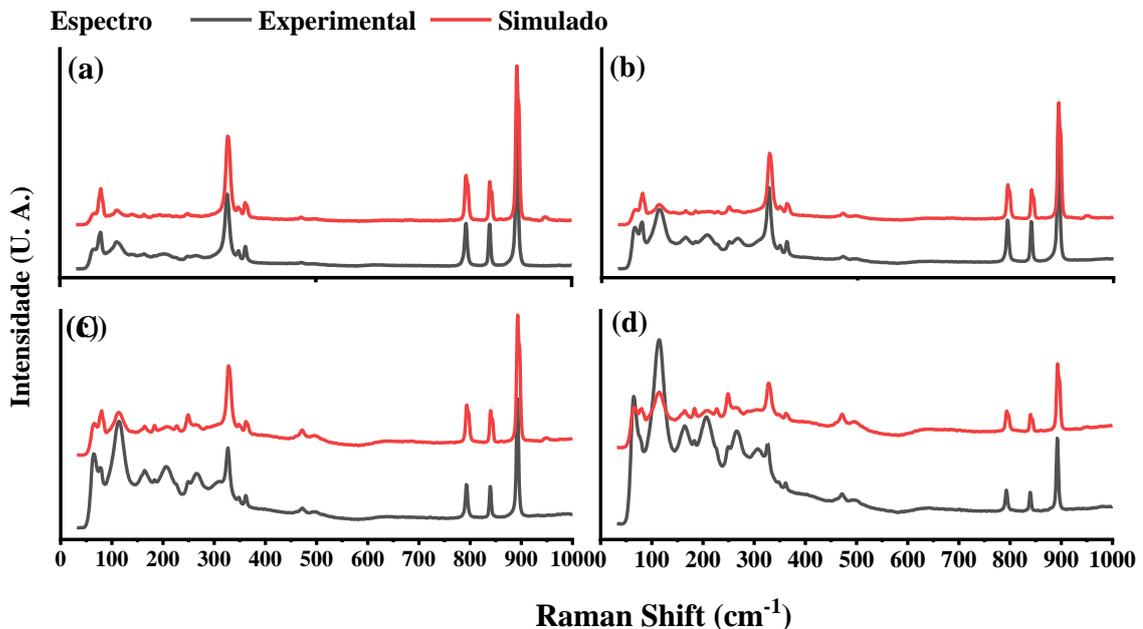
a uma concentração de CTO no compósito próximo de 50 %. Aumento esse que também ocorre aos modos relacionados ao BMO.

Observando os modos vibracionais do Figura 17 (c) do espectro experimental referente ao CTO percebe-se que seus modos tem maior intensidade do que o espectro simulado, e apresenta também apresenta uma maior intensidade quando comparado aos espectros simulados das amostras BM20CT e BM40CT.

Já Figura 17 (d), no espectro experimental é observado uma maior intensidade dos modos referentes ao CTO que a do espectro simulado e nos modos referentes ao BMO percebe-se uma diminuição de sua intensidade quando comparado as amostras BM20CT, BM40CT e BM60CT.

Na Figura 17 (a - d) não apresentou deslocamento dos modos nos espectros Raman referente ao BMO e CTO o que evidencia que não houve formação de fases espúrias, nesta Figura os modos do CTO nos espectros experimentais apresentaram uma maior intensidade em relação aos dos espectros simulados, isso pode ter ocorrido devido à alta pureza do  $\text{CaTiO}_3$  utilizado.

Figura 17 – Espectro Raman dos compósitos cerâmico  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - \text{CaTiO}_3$ , (a) BM20CT, (b) BM40CT, (c) BM60CT e (d) BM80CT experimentais e simulados, no laser 1064 nm

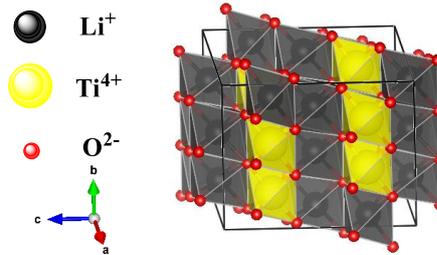


Fonte: Elaborada pelo autor.

O LTO apresenta uma estrutura cristalina no espaço, apresenta formas são tetraédricas e octaédricas organizados na estrutura monoclinica, ver Figura 18, em que o lítio é

coordenado de forma tetraédrica  $\text{LiO}_4$  e octaédrica  $\text{LiO}_6$ , já o titânio é coordenado de forma octaédrica  $\text{TiO}_6$ , com isso para descrever sobre a estrutura cristalina por meio dos modos vibracionais do LTO sintetizado neste trabalho foi realizada a espectroscopia vibracional Raman, em que seu resultado é apresentado na Figura 19.

Figura 18 – Representação da estrutura monoclínica de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$



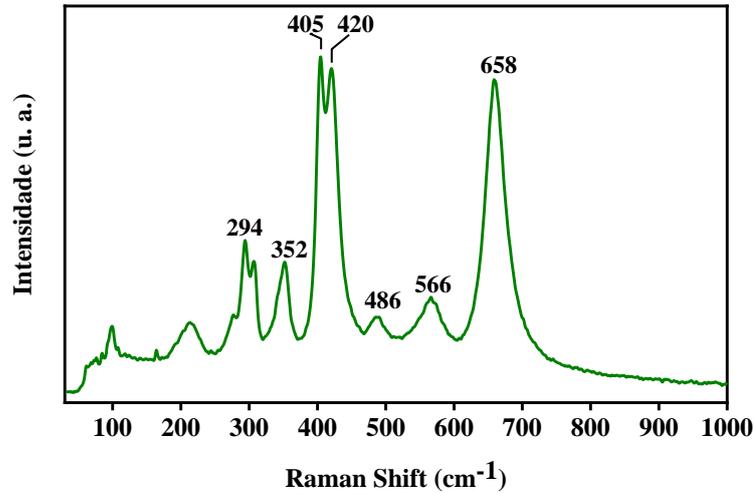
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.3 Modos vibracionais do $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ e seus compósitos

O LTO deveria apresentar 33 modos de vibração Raman, mas apenas 7 modos de vibração Raman são detectados (L. Liu et al., 2023), isso porque muitas das bandas estejam escondidas em outras bandas intensas, podendo se sobrepor ou envolver mudanças muito baixas na polarizabilidade, impedindo que suas bandas sejam perceptíveis no espectro observado.

O espectro Raman do LTO é apresentado na Figura 19 e apresenta os seus modos vibracionais. A fase analisada no espectro é a monoclínica  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ , no espectro os modos na faixa de  $250\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  são relacionados ao alongamento do Li-O na estrutura  $\text{LiO}_6$  octaédrica, na faixa de  $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  os modos são relacionados ao alongamento do Li-O na estrutura  $\text{LiO}_4$  tetraédrico e na faixa de  $550\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  os modos são relacionados ao alongamento Ti-O da estrutura  $\text{TiO}_6$  octaedro, em que seus modos estão de acordo com a literatura (H. Guo et al., 2020), (J. Wang, Qi, et al., 2019), (Ji et al., 2022).

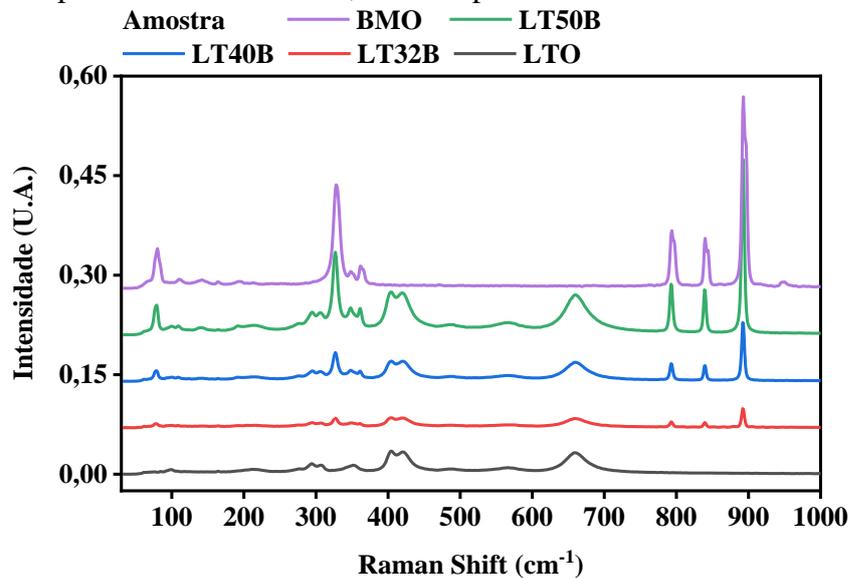
Figura 19 – Espectro Raman da cerâmica LTO após calcinação (850 °C) de seus precursores ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ), no laser  $\lambda = 1064 \text{ nm}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após estudar os espectros Raman das fases LTO e BMO, foram analisados os espectros de seus compósitos, que é apresentado na Figura 20. Pode se observar que os três modos abaixo de  $175 \text{ cm}^{-1}$  relacionados ao modo interno e os modos na região de  $750$  a  $910 \text{ cm}^{-1}$  relacionados ao modo externo do BMO aumentam de intensidade à medida que a concentração de BMO aumenta nos compósitos. Comparando o espectro do compósito com o do BMO, pode se perceber a formação de modos na região de  $360$  a  $750 \text{ cm}^{-1}$  dos compósitos, esses modos são referentes a fase LTO e aumentam a sua intensidade a medida em que sua concentração aumenta, modos esses que não são apresentados no espectro do BMO.

Figura 20 – Espectro Raman do LTO, dos compósitos e do BMO no laser  $\lambda = 1064 \text{ nm}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando os modos vibracionais do LTO, do LTO nos compósitos  $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x)\text{BaMoO}_4$  deste trabalho e do LTO reportado na literatura, a Tabela 12 apresenta seus máximos dos modos e a sua atribuição. Pode se observar que os modos vibracionais das amostras sintetizadas neste trabalho apresentam os seus valores de máximo dos modos próximos ou iguais aos reportados na literatura. Os modos do  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  apresentaram todos os seus modos vibracionais que são atribuídos a ligação Li-O, estiramento Li-O na estrutura octaédrica  $\text{LiO}_6$ , estiramento Li-O na estrutura tetraédrica  $\text{LiO}_4$  e estiramento Ti-O. Os modos vibracionais referentes ao LTO nos compósitos apresentam os mesmos valores que o  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , pois não houve nenhum deslocamento de seus modos, o que pode indicar que não houve formação de fases espúrias e que sua estrutura cristalina está preservada nos compósitos.

Tabela 12 – Atribuição dos modos vibracionais da fase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , e no compósito  $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x)\text{BaMoO}_4$

Atribuição	Amostra		Literatura	Referência
	LTO	$(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x)\text{BaMoO}_4$		
	Máximo observado ( $\text{cm}^{-1}$ )	Máximo observado ( $\text{cm}^{-1}$ )	Máximo do modo ( $\text{cm}^{-1}$ )	
Ligação (O-Li-O) $\gamma$ O-Li-O	294	294	295	(J. Wang, Xu, et al., 2019)
			295	(J. Wang, Qi, et al., 2019)
			295	(H. Guo et al., 2020)
v (Li-O) do $\text{LiO}_6$	352	352	348	(J. Wang, Xu, et al., 2019)
			348	(J. Wang, Qi, et al., 2019)
			348	(H. Guo et al., 2020)
v (Li-O) do $\text{LiO}_4$	405	405	401	(J. Wang, Xu, et al., 2019)
			401	(J. Wang, Qi, et al., 2019)
	420	420	417	(J. Wang, Xu, et al., 2019)
			417	(J. Wang, Qi, et al., 2019)
			414	(H. Guo et al., 2020)
v (Ti-O) do $\text{TiO}_3$	486	486	486	(J. Wang, Xu, et al., 2019)
			486	(J. Wang, Qi, et al., 2019)
			490	(H. Guo et al., 2020)
v (Ti-O) do $\text{TiO}_3$	566	566	565	(J. Wang, Xu, et al., 2019)
			567	(J. Wang, Qi, et al., 2019)
			570	(H. Guo et al., 2020)
	658	658	658	(J. Wang, Xu, et al., 2019)
			658	(J. Wang, Qi, et al., 2019)
		662	(H. Guo et al., 2020)	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando os espectros Raman dos compósitos  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  foram apresentados os espectros de Raman simulados e os espectros experimentais, Figura 21 (a – c).

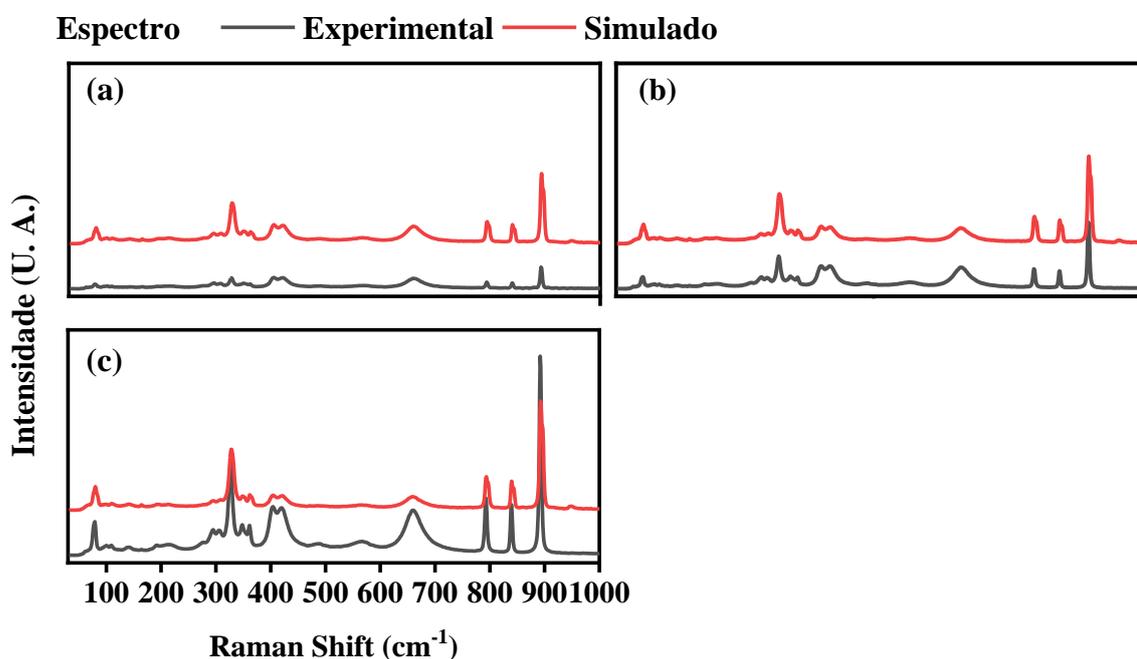
Os modos vibracionais dos espectros simulados e experimentais estão definidos e localizados nas mesmas regiões na faixa de  $80$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , o que mostra uma boa concordância dos espectros experimentais e simulados.

Já os modos do LTO nos espectros experimentais das Figuras 21 (b – c) apresentaram uma maior intensidade em relação aos do espectro simulado, isso deve ocorrer por uma maior influência do LTO.

Na região de  $400$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$  são apresentados os modos vibracionais do LTO nos compósitos, pode se perceber uma boa concordância na intensidade destes modos entre os espectros simulados e experimentais das amostras LT32BM e LT40BM respectivamente.

Pode-se observar que nenhum modo se deslocou, o que sugere que não formou nenhuma fase espúria, mas formou as fases LTO e BMO com boa cristalinidade.

Figura 21 – Espectro Raman dos compósitos cerâmico  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$ , (a) LT32BM, (b) LT40BM e (c) LT50BM experimentais e simulados, no laser  $\lambda = 1064 \text{ nm}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir das análises da espectroscopia vibracional Raman dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  e  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$ , observa-se que as fases mantiveram as suas estruturas de coordenação preservadas, no qual os seus elementos estão organizados no

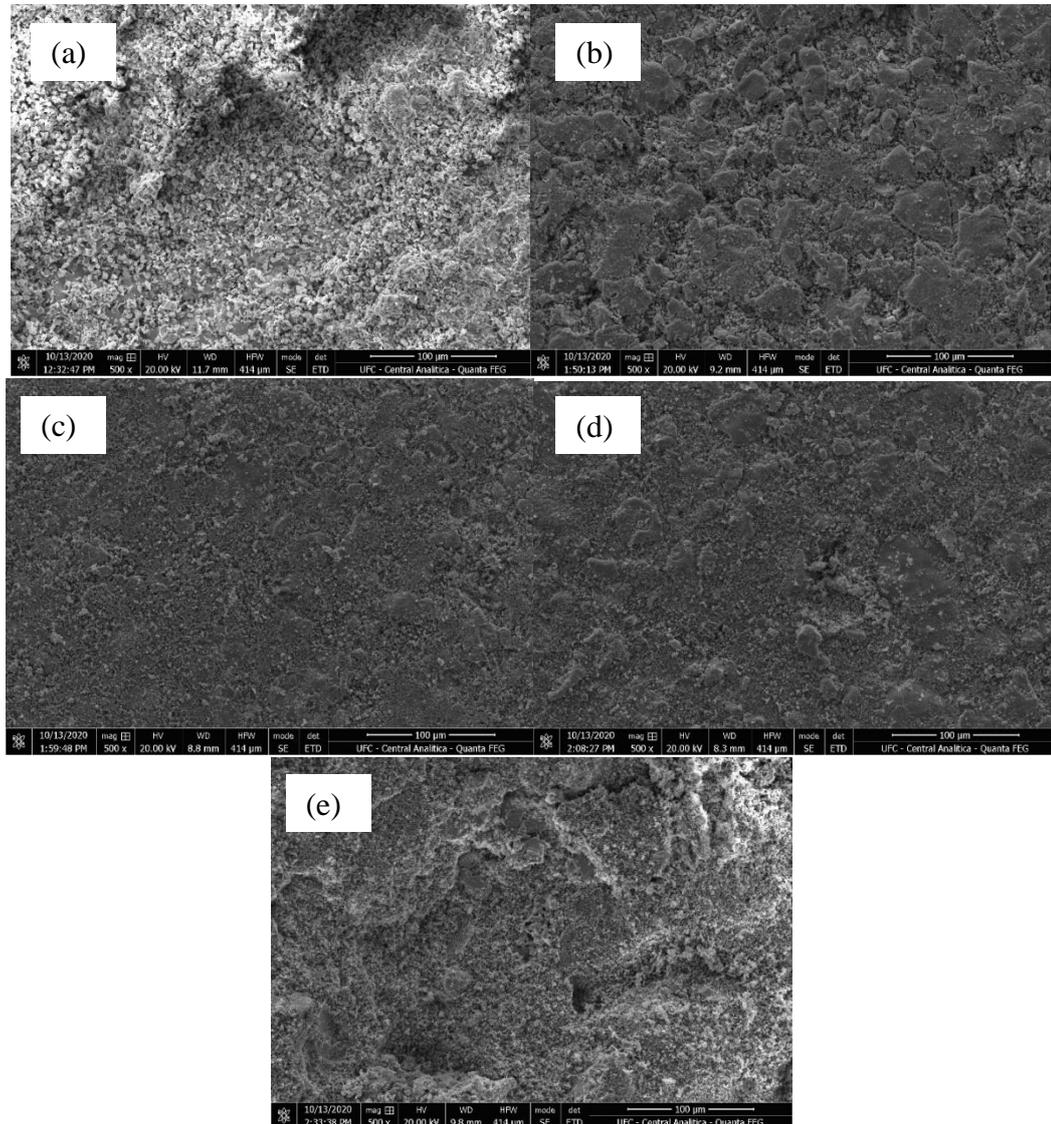
espaço, demonstrando uma satisfatória estrutura cristalina dos compósitos sintetizados neste trabalho.

### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura

Após a sinterização das peças ambas foram analisadas na microscopia eletrônica de varredura.

Foram realizadas as micrografias das amostras de BMO, BMO20, BMO40, BMO60 e BMO80 para a observação estrutural das amostras e comparar a estrutura da matriz BMO e os compósitos. A Figura 22 (a - e) mostra as micrografias das amostras referentes aos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ . Nas Figuras 22 (b - d) percebe-se um aumento da compactação das amostras BM20CT a BM60CT, nestas micrografias percebe-se também grãos com diferentes tamanhos. Já a Figura 22 (e) apresenta diversos grãos de tamanhos em nanômetros e uma menor compactação quando comparada as Figuras 22 (b - d) e também. Isso deve ocorrer por conta da densificação que diminui das amostras BMO para BM80CT como mostra a Tabela 13, pois a densidade relativa diminui com o aumento da quantidade de CTO na matriz BMO.

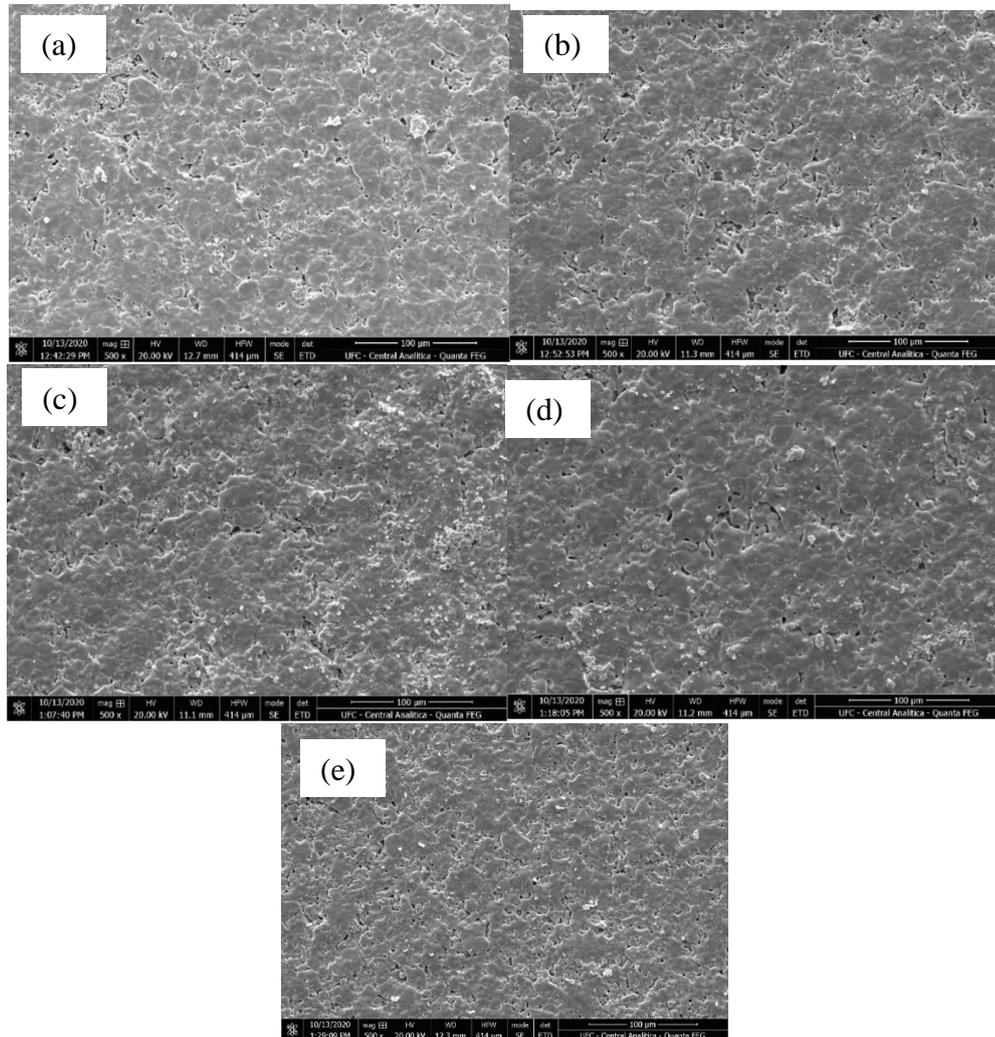
Figura 22 - Micrografias da superfície das amostras: (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT (d) BM60CT e (e) BM80CT com fator de ampliação de 500×



Fonte: Elaborada pelo autor.

As micrografias das amostras BM20BC, BM22BC, BM24BC, BM26BC e BM28BC são apresentadas da Figura 23 (a – e), pode-se observar que as amostras se apresentam bem densificadas, em que, suas morfológicas apresentaram-se semelhantes entre si, tal semelhança ocorre da pouca variação da quantidade de BCTFO que contém o compósito de menor concentração até o de maior concentração.

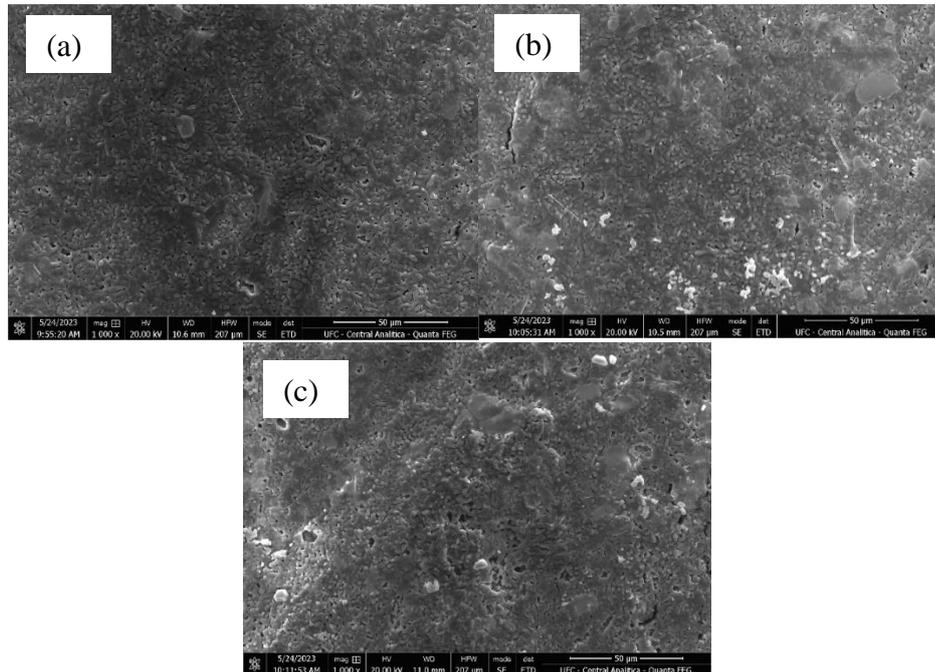
Figura 23 - Micrografias da superfície das amostras: (a) BM20BC, (b) BM22BC, (c) BM24BC (d) BM26BC e (e) BM28BC com fator de ampliação de 500×



Fonte: Elaborada pelo autor.

As micrografias das amostras LT32BM, LT40BM e LT50BM são apresentadas da Figura 24 (a – c), pode-se observar que suas morfologias se apresentaram semelhantes entre si com a presença de grãos, em que, há um aumento de densificação da amostra LT32B para LT50B, isso ocorre devido ao aumento da concentração de BMO, visto que a densidade do monocristal do BMO é superior à do LTO.

Figura 24 - Micrografias da superfície das amostras: (a) LT32B, (b) LT40B e (c) LT50B com fator de ampliação de 1000×



Fonte: Elaborada pelo autor.

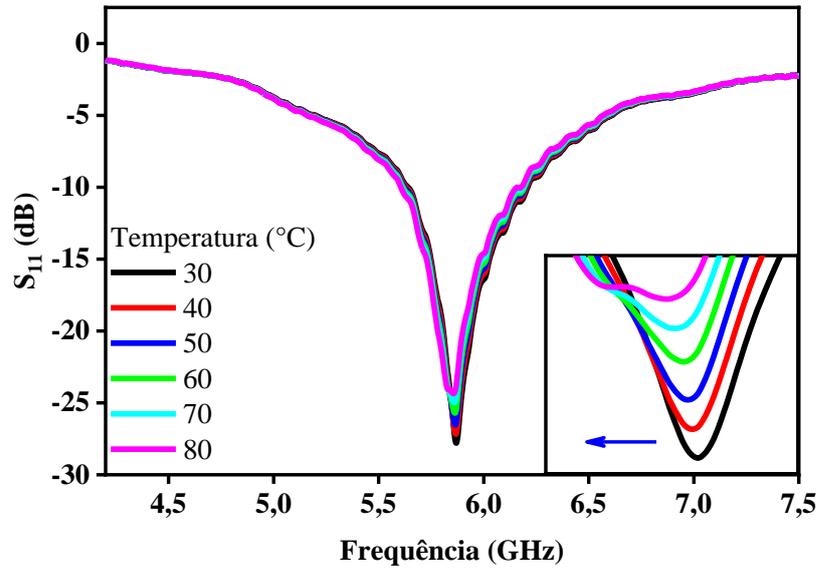
#### 4.4 Análises de DRA na região de micro-ondas

##### 4.4.1 Coeficiente de temperatura na frequência ressonante ( $\tau_f$ ) da matriz cerâmica $BaMoO_4$ e dos seus compósitos

Neste trabalho foram avaliados os valores de  $\tau_f$  do BMO, dos compósitos (1-x)  $BaMoO_4 - (x) BiCu_3Ti_3FeO_{12}$  em que  $x = 0,020; 0,022; 0,024, 0,026$  e  $0,028$  em mol dos compósitos (1-x)  $BaMoO_4 - (x) CaTiO_3$  em que  $x = 0,20; 0,40; 0,60$  e  $0,80$  em mol e dos compósitos (1-x)  $LiTiO_3 - (x) BaMoO_4$  em que  $x = 0,32; 0,40$  e  $0,50$  em mol.

Na análise de  $\tau_f$  do BMO, o seu espectro de radiação, Figura 25, apresenta a frequência de operação, essa frequência de operação se desloca para menores frequências com o aumento da temperatura de 30 para 80 °C, analisando esses resultados foi realizado o seu ajuste linear que é apresentado na Figura 26. Seu resultado demonstra uma inclinação negativa e através destes valores e da Equação 2 foi possível obter o valor de  $\tau_f$  do BMO, que corresponde ao  $\tau_f = -43,56 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , este que é um valor negativo e fora da faixa de -10,00 a +10,00 ppm/°C, faixa essa que confere estabilidade térmica a DRA.

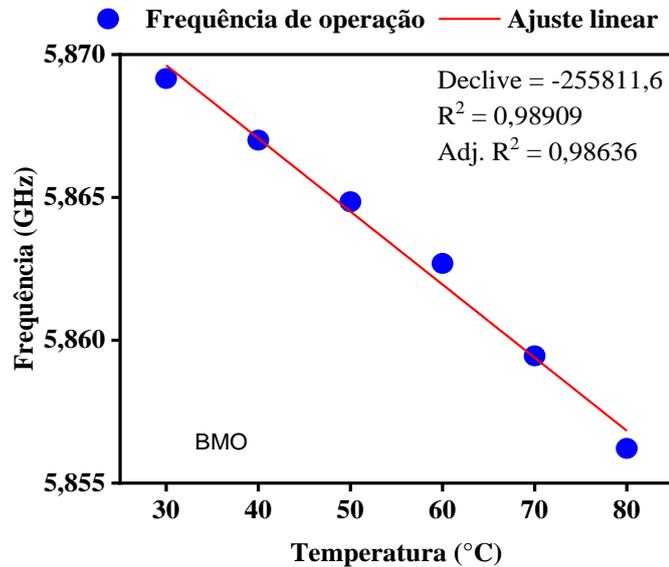
Figura 25 – Perda de retorno ( $S_{11}$ ) da DRA composta por BMO em função da temperatura



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 26 apresenta o gráfico de frequência em função de temperatura, pode se perceber uma relação quase linear de frequência por temperatura, seu ajuste linear foi realizado e demonstra uma inclinação negativa que possibilitou calcular o valor de  $\tau_f$ .

Figura 26 – Valores de frequência da DRA composta por BMO em função da temperatura



Fonte: Elaborada pelo autor.

Entre os seguintes resultados demonstra que a fase BMO apresentou um valor de  $\tau_f$  negativo e fora da faixa de zero,  $\tau_f = -43,56$  ppm/°C. Com isso o BMO não tem coeficiente de estabilidade térmica na frequência ressonante como DRA. Então foram sintetizados três

compósitos cerâmicos formados do BMO com outros óxidos cerâmicos de  $\tau_f$  positivo, (M. A. S. Silva et al., 2019)(Freitas et al., 2021)(Martins et al., 2019).

O primeiro grupo de compósitos foram formados pelo BMO e CTO. Para esses compósitos foram realizadas a técnica de Hakki-Coleman, em que suas propriedades dielétricas são expressas na Tabela 13 e comparada com seus respectivos valores de  $\tau_f$ . Na análise de  $\tau_f$  dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ , pode se observar um aumento no valor de  $\tau_f$  com o aumento da concentração de CTO no compósito, ver Tabela 13. Este aumento de  $\tau_f$  nos compósitos ocorreu devido ao aumento da concentração de CTO na cerâmica, pois o CTO apresenta o valor de  $\tau_f$  positivo e fora da faixa de  $-10,00$  a  $+10,00$  ppm/°C.

Nos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ , os valores das propriedades dielétricas mudaram em função de sua densidade relativa ( $\rho_r$ ), como pode ser visto na Tabela 13, pode se perceber que à medida que CTO é adicionado a densidade relativa diminui, pois sua densidade relativa influência nas propriedades dielétricas da DRA.

Tabela 13 – Valores das propriedades dielétricas, densidade e  $t_f$  dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$

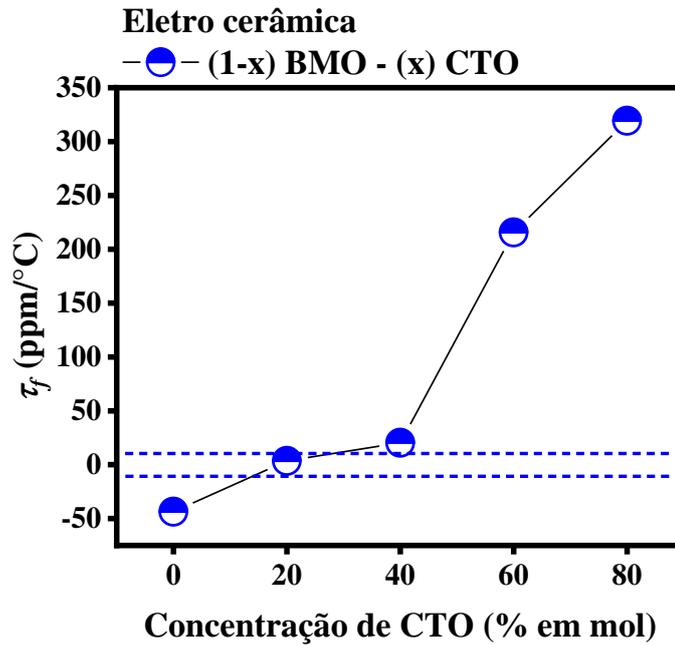
Amostra	$\epsilon'_r$	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	$\rho_r$ (%)	$\text{tg } \delta (10^{-4})$	$\tau_f$ (ppm/°C)
BMO	8,29	15,51	7,43	94	7,91	- 43,56
BM20CT	8,90	15,92	7,38	72	9,89	+ 3,48
BM40CT	13,19	15,94	7,88	71	22,80	+ 20,38
BM60CT	19,93	15,89	8,69	67	17,80	+ 215,71
BM80CT	31,69	15,65	10,11	59	25,60	+ 319,27
CTO	* 156,83	-	-	-	* 12,90	* 669,65

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota: \* Referência (M. A. S. Silva et al., 2019)

Dentre estes compósitos destaca-se o compósito em que  $x = 0,20$ , ou seja, o compósito com 80% de BMO e 20% de CTO, apresenta um  $\tau_f$  com valor próximo de zero. A Figura 27 mostra a os valores de  $\tau_f$  com relação a quantidade de CTO na cerâmica, pode-se observar que o  $\tau_f$  aumenta com o aumento da CTO, e dos 5 compósitos cerâmicos formados por BMO e CTO foi possível obter um compósito com  $\tau_f$  próximo de zero.

Figura 27 – Valores de  $\tau_f$  dos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  em função da concentração de CTO



Fonte: Elaborada pelo autor.

O segundo grupo de compósitos foi formado pelo BMO e BCTFO. Para esses compósitos foi realizado a técnica de Hakki-Coleman, em que suas propriedades dielétricas são expressas na Tabela 14 e comparada com seus respectivos valores de  $\tau_f$ . Nestes compósitos há também o aumento de  $\tau_f$  com o aumento da concentração de BCTFO, Tabela 14.

Nos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ , os valores das propriedades dielétricas mudaram em função de sua  $\rho_r$ , como pode ser visto na Tabela 14, pode se perceber que a medida que BCTFO é adicionado a densidade relativa varia, em que as  $\rho_r$  dos compósitos são menores do que de suas fases cerâmicas, e conseqüentemente influenciando nas propriedades dielétricas da DRA.

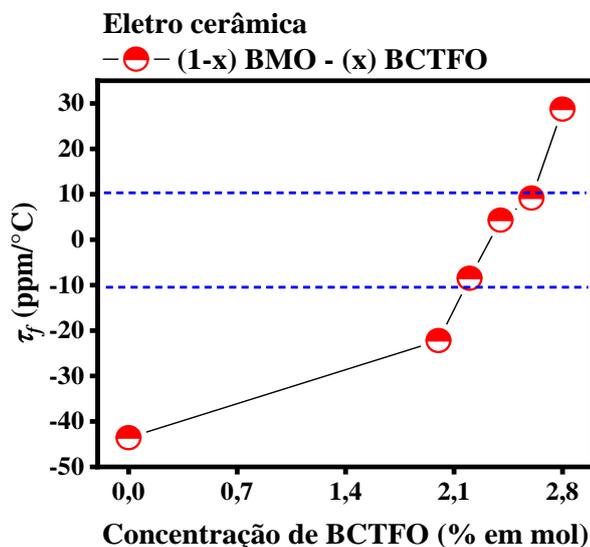
Tabela 14 – Valores das propriedades dielétricas, densidade e  $\tau_f$  dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>

Amostra	$\varepsilon'_r$	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	$\rho_r$ (%)	tg $\delta$ (10 <sup>-4</sup> )	$\tau_f$ (ppm/°C)
BMO	8,29	15,51	7,43	94	7,91	- 43,56
BM20BC	9,23	14,82	8,07	84,15	10,00	- 22,20
BM22BC	10,29	14,43	8,24	87,29	21,80	- 8,48
BM24BC	10,53	14,42	8,19	88,73	23,00	+ 4,30
BM26BC	10,81	14,40	8,25	88,38	32,90	+ 9,17
BM28BC	13,27	14,90	7,61	88,74	24,20	+ 28,74
BCTFO	*230,88	-	-	98	100	+ 2852,00

Fonte: Elaborada pelo autor.  
Nota: \* Referência (Freitas et al., 2021).

Ocorreu um aumento nos valores de  $\tau_f$  das amostras de BM20BC até BM28BC, dentre estes compósitos destacam-se as amostras BM22BC, BM24BC e BM26BC que apresentam seus valores de  $\tau_f$  próximo de zero. Vale destacar que essas três amostras apresentam  $\tau_f$  próximo de zero pela adição de poucos mols de BCTFO nos compósitos, isso ocorre devido o  $\tau_f$  do BCTFO ser bem elevado (Freitas et al., 2021). A Figura 28 mostra os valores de  $\tau_f$  em função da quantidade de BCTFO adicionado na cerâmica.

Figura 28 – Valores de  $\tau_f$  dos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> em função da concentração de BCTFO



Fonte: Elaborada pelo autor.

O terceiro grupo de compósitos foi formado pelo BMO e LTO. Para esses compósitos foram realizadas a técnica de Hakki-Coleman, em que suas propriedades dielétricas são expressas na Tabela 15 e comparada com seus respectivos valores de  $\tau_f$ .

Nos compósitos  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  foi necessário a adição de BMO para as cerâmicas atingirem os valores de  $\tau_f$  próximo de zero, visto o valor de LTO é positivo e acima da faixa de  $-10,00$  a  $+10,00$  ppm/°C, seus valores são apresentados na Tabela 15.

A  $\rho_r$  também influencia nas propriedades dielétricas dos  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$ , pois os valores das propriedades dielétricas mudaram em função de sua  $\rho_r$ , como pode ser visto na Tabela 15, pode se perceber que à medida que BMO é adicionado a densidade relativa aumenta, esse comportamento é esperado pois a  $\rho_r$  do BMO é maior do que a do LTO.

Tabela 15 – Valores dos coeficientes de temperatura na frequência ressonante dos compósitos  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  sintetizados pela reação do estado sólido

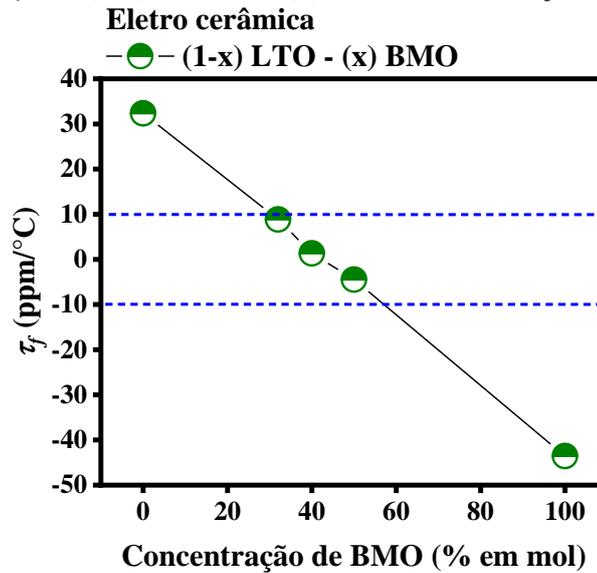
Amostra	$\varepsilon'_r$	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	$\rho_r$ (%)	$\text{tg } \delta (10^{-4})$	$\tau_f$ (ppm/°C)
LTO	* 17,65	*13,60	*6,79	*79	* 54,80	* + 19,92
LTO	14,30	14,28	11,95	68	29,10	+ 32,36
LT32BM	12,32	14,62	9,98	73	23,10	+ 8,85
LT40BM	13,17	14,43	9,37	79	18,50	+ 1,35
LT50BM	13,03	14,51	8,84	80	21,40	- 4,46
BMO	8,29	15,51	7,43	94	7,91	- 43,56

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota: \* Referência (Martins et al., 2019).

A relação dos valores de  $\tau_f$  com o aumento da concentração de BMO no compósito é linear como pode ser visto na Figura 29. Nestes compósitos foram possíveis obter três DRAs com  $\tau_f$  próximo de zero.

Figura 29 – Valores de  $\tau_f$  dos  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  em função da concentração de BMO



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dentre os compósitos sintetizados neste trabalho, os compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  foram formados pela reação de estado sólido com sinterização a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , não apresentaram fases espúrias e apresentou uma DRA com  $\tau_f$  próximo de zero. Vale destacar que a temperatura de sinterização destes compósitos foi bem abaixo da temperatura de sinterização do CTO que é de  $1300$  (M. A. S. Silva et al., 2019). Com isso, os compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  sinterizados a uma temperatura semelhante as LTCCs podem apresentar promissoras propriedade dielétricas, então estes compósitos foram analisados como dispositivos na região de micro-ondas e radiofrequência.

#### 4.4.2 Propriedades dielétricas

A região de micro-ondas representa uma faixa com frequência menor que a região do Infravermelho e maior que a região de rádio frequência, os resultados das propriedades dielétricas na região de micro-ondas dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  são mostrados na Tabela 13.

O BMO apresentou propriedades dielétricas muito próximas aos valores encontrados no Literatura (Jing Guo et al., 2012a), também demonstrando alta densificação ( $\rho_r = 94$ ). Por outro lado, os compósitos mostraram um aumento na permissividade dielétrica, o que era esperado devido ao aumento da concentração de CTO no compósito, uma vez que essa fase tem um valor de  $\epsilon'_r = 156,83$  (M. A. S. Silva et al., 2019).

No entanto, o aumento da permissividade dielétrica observada não é tão expressiva, e isso pode ser explicado pelos baixos valores obtidos nas densidades relativas dos compósitos, que variaram de 72 a 59 %, ver Tabela 13. A temperatura de sinterização usada neste trabalho foi muito menor que a temperatura de sinterização usada para CTO na literatura, 1400 ° C (Mailadil T. Sebastian, 2008).

A amostra com o valor de  $\epsilon'_r$  mais alto encontrado foi o BMO80CT ( $\epsilon'_r = 31,69$ ), uma vez que a tangente de perda permanece na ordem de  $10^{-3}$  em quase todas as amostras, com seu menor valor encontrado na amostra BMO ( $\text{tg } \delta = 7,91 \times 10^{-4}$ ).

Como pode ser observado na Tabela 13 a adição do CTO na matriz BMO influencia as propriedades dielétricas dos compósitos, observa-se que a permissividade e a perda dielétrica dos compósitos aumentam com o aumento da concentração de CTO.

#### **4.4.3 Medidas de antenas ressoadoras dielétricas (DRA)**

Após a técnica de Hakki-Coleman apresentar as características dielétricas da matriz BMO e seus compósitos, seus resultados apresentarem boas propriedades dielétricas então as amostras foram estudadas como antenas. Para avaliar o comportamento das cerâmicas e compósitos como antena DRA foi utilizado a simulação numérica com um programa HFSS, do inglês, *High Frequency Structure Simulator*. Na simulação foi possível obter parâmetros de campo distante como eficiência, ganho e eficiência da DRA.

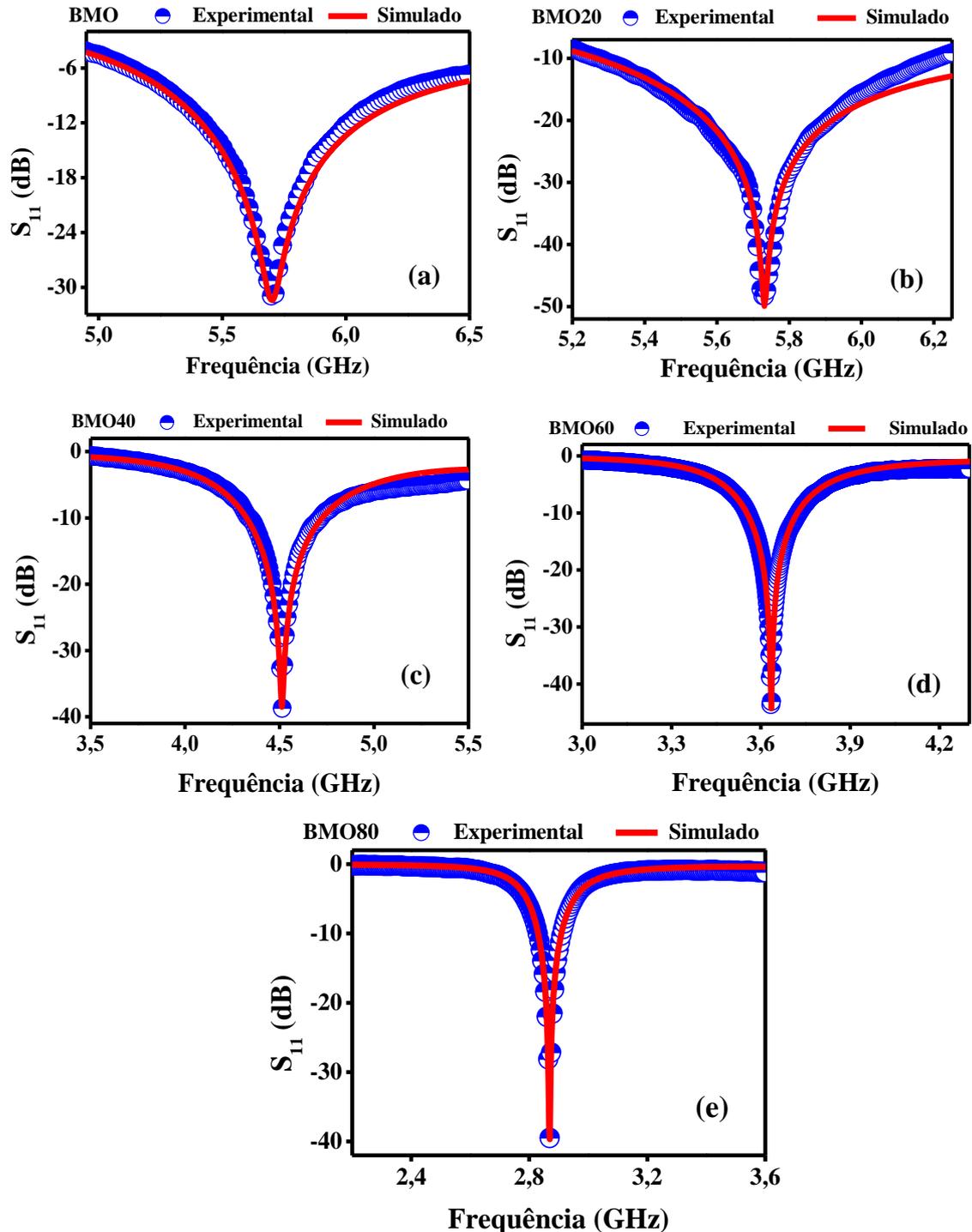
A técnica de monopolo (Long et al., 1983) seguida da simulação numérica foram usados para obter os parâmetros: diretividade, ganho, coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ) das amostras investigadas. Esses dados são de grande importância, pois fornecem alguns dos padrões operacionais dessas antenas. A simulação numérica também é utilizada como forma de corroborar o experimento comparando resultados experimentais e simulados.

A Figura 30 (a - e) mostra os espectros de coeficiente de reflexão experimental e simulado. Para a simulação ser satisfatória é necessário ter concordância dos registros experimental e simulado do coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ) como também na impedância real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ).

Vale destacar a excelente concordância entre esses resultados e que todas as amostras analisadas apresentaram valores abaixo de -10 dB, resultado importante para aplicações como DRA (Kiang, 2004). A utilização destas amostras como DRA apresenta vantagens, em que não ocorre perdas por condução elétrica, com aplicações em telefonia móvel, rede wireless para computadores e principalmente em satélites. A amostra BMO20 merece

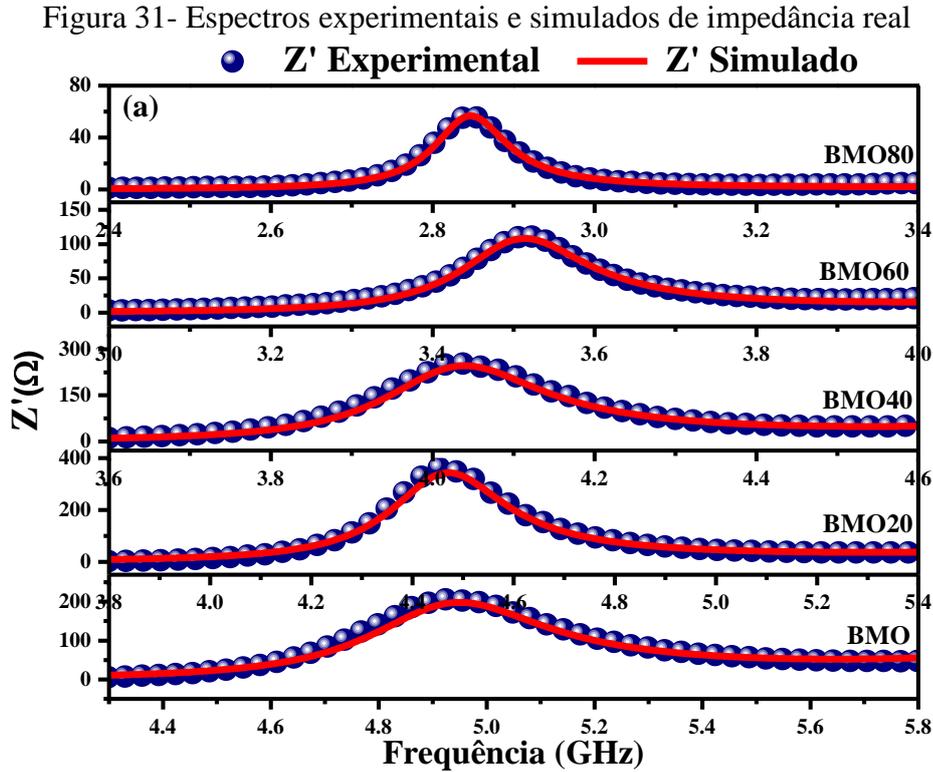
destaque, pois apresentou o menor coeficiente de reflexão entre as amostras analisadas ( $S_{11} = -49,20$  dB). Para aplicações em dispositivos eletrônicos operando em micro-ondas, grande parte da energia deve ser transmitida e, para isso, os dispositivos devem ter a perda de retorno mais negativa possível (Kiang, 2004), (Balanis, 2016), (Poole & Darwazeh, 2015), (Pozar, 2012).

Figura 30 - Coeficiente de reflexão experimental e simulado do (a) BMO, (b) BMO20CT, (c) BMO40CT, (d) BMO60CT e (e) BMO80CT



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 31 mostra os espectros de impedâncias reais que correspondem as amostras para sua utilização como DRA, os espectros apresentam as impedâncias reais e imaginárias, na Figura 31 observa-se a concordância nos espectros da impedância real experimental e imaginária, demonstrando que a antena apresenta bons resultados.

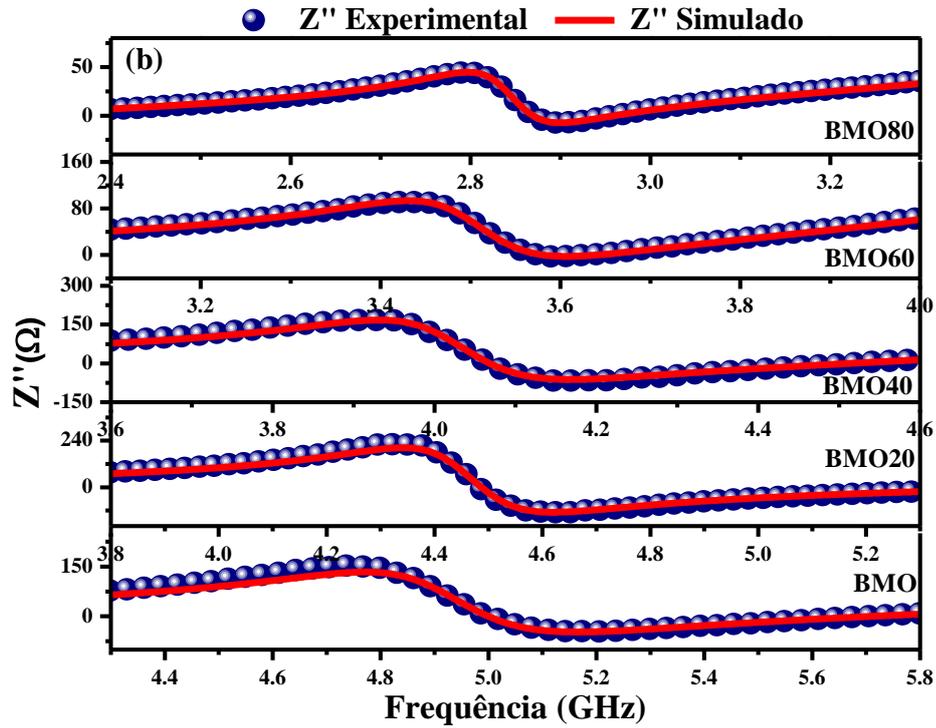


Fonte: Elaborada pelo autor.

Em seguida, a Figura 32 mostra os espectros de impedância imaginária das DRAs, pois esses espectros devem mostrar o comportamento das impedâncias experimentais e simuladas.

Os espectros de impedância imaginária simulados e experimentais estão concordando, demonstrando satisfatórios resultados para a antena, sendo assim, os resultados de seus parâmetros são apresentados na Tabela 16 que mostram os valores de frequência de ressonância ( $f_r$ ) e os valores de  $S_{11}$ .

Figura 32- Espectros experimentais e simulados de impedância imaginária



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 16 observa-se que as frequências experimentais e simuladas apresentaram erro bem abaixo de 0,2 %, com as amostras BMO20, BMO60 e BMO80 apresentando erro de 0,005 %. Em relação ao  $S_{11}$ , observa-se que todas as amostras apresentaram erro inferior a 1,5%. Demonstrando que a frequências e perda de retorno tem boa concordância entre o experimental e simulado. Através destes resultados foram obtidos os parâmetros operacionais das DRAs que são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Processos numéricos e experimentais para antenas ressonantes dielétricas cilíndricas

Amostra	$f_r$ (GHz)			$S_{11}$		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)
BMO	5,71	5,70	0,12	- 31,44	- 31,41	0,09
BMO20CT	5,73	5,73	0,005	- 49,20	- 49,93	1,40
BMO40CT	4,51	4,51	0,04	- 38,72	- 30,50	0,56
BMO60CT	3,63	3,63	0,005	- 44,63	- 44,31	0,71
BMO80CT	2,87	2,87	0,005	- 39,67	- 39,65	0,05

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota:  $f_r$  = Frequência; Exp. = Experimental; Sim. = Simulado;  $S_{11}$  = Coeficiente de reflexão.

A Tabela 17 mostra que os materiais apresentaram diretividade acima de 4,40 dBi, ao passo que apresentaram valores de ganho entre 3,93 e 4,91 dBi. O composto BMO80 apresentou o maior valor para ambos os parâmetros.

Outro parâmetro relevante na caracterização de amostras como DRA é o coeficiente de reflexão de energia ( $\Gamma_{pwr}$ ) que indica a perda de energia por reflexão. Neste trabalho, observa-se que todas as amostras possuem valores de  $\Gamma_{pwr}$  muito próximos de zero, onde as amostras BMO20CT e BMO60CT apresentam valores na ordem de ( $\Gamma_{pwr} = 10^{-5}$ ), enquanto as amostras BMO, BMO40CT e BMO80CT apresentam valores na ordem de ( $\Gamma_{pwr} = 10^{-4}$ ). O coeficiente de transmissão de potência ( $T_{pwr}$ ) indica quanta potência é transmitida em função da incompatibilidade na linha de transmissão (Kiang, 2004), (Balanis, 2016), (Pozar, 2012), (Balanis, 2016), (Carter, n.d.), (Truitt, 2005), ou seja, quanto mais próximo este valor estiver de 1, maior será a transmissão de potência e a menor perda devido ao descasamento de impedância. Todas as amostras apresentam valores muito próximos de 1, indicando um alto poder de transmissão do material analisado.

O VSWR, do inglês *Voltage standing wave ratio* apresentou valores numéricos muito próximos de 1 em todas as amostras, este fato indica que a maior parte da energia é transmitida e pouca parte é perdida por reflexão, corroborando a análise feita nos parâmetros anteriores. Por fim, vale ressaltar que todas as amostras operam com eficiência de radiação acima de 75 %. Esses valores são muito melhores do que outros encontrados na literatura (Abreu et al., 2019), (Abreu et al., 2020) em que outras cerâmicas foram utilizadas na fabricação de DRAs.

Os resultados mostraram que as amostras investigadas podem operar como dispositivos eletrônicos na Banda C (BMO, BMO20CT, BMO40) em satélites geoestacionários (GEO) e/ou sistemas de rádio terrestre, bem como podem operar na Banda S (BMO60CT, BMO80CT) para satélites. comunicação e/ou radar meteorológico (Pathak & Singh Kushwah, 2020)(Li et al., 2022). Em relação às suas características como DRA, apresentou um baixo parâmetro de reflexão ( $S_{11} = -49,20$  dB), um valor baixo para o coeficiente de reflexão de energia ( $\Gamma_{pwr} = 1,00 \times 10^{-5}$ ), e conseqüentemente um coeficiente de transmissão de potência ( $T_{pwr}$ ) muito próximo de 1.

Tabela 17 - Parâmetros operacionais da DRA determinados pela simulação no HFSS

Amostra	Direc. (dB)	Gan. (dBi)	$\Gamma$	$\Gamma_{pwr}$	$T_{pwr}$	VSWR	Eff.(%)
BMO	5,11	4,33	0,026	0,00071	0,9992	1,05	83,53
BMO20CT	5,08	3,93	0,003	0,00001	0,9999	1,00	76,81
BMO40CT	4,45	4,15	0,011	0,00013	0,9998	1,02	93,29
BMO60CT	4,64	4,58	0,005	0,00003	0,9999	1,01	98,62
BMO80CT	5,60	4,91	0,013	0,00017	0,9998	1,02	85,37

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota: Direc. = Directividade; Gan. = Ganho;  $\Gamma$  = Coeficiente de reflexão;  $\Gamma_{pwr}$  = Relação de onda estacionária de tensão;  $T_{pwr}$  = Coeficiente de reflexão de energia; VSWR = Coeficiente de transmissão de energia; Eff. (%) = Eficiência da radiação.

#### 4.5 Medidas dos dispositivos na região de radiofrequência

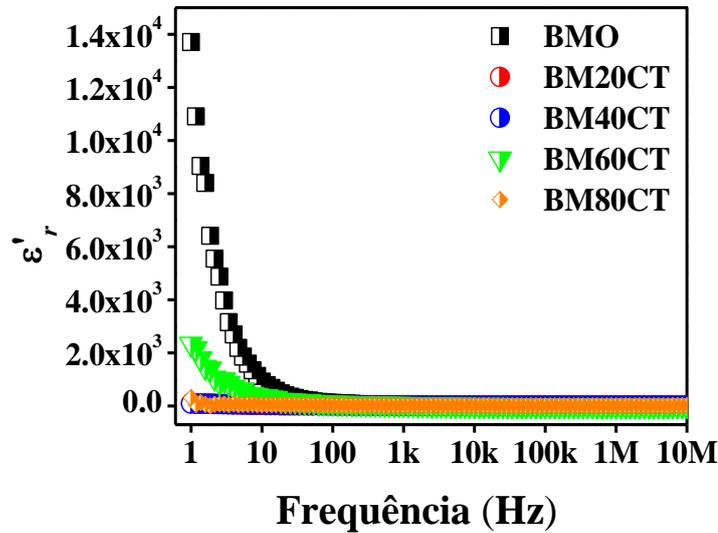
A técnica de Espectroscopia de Impedância Complexa foi utilizada para analisar o comportamento elétrico do BMO e dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ . Por meio dessa técnica, é possível obter informações, como sua natureza elétrica, mecanismos de condução e energia de ativação.

As propriedades dielétricas do BMO e dos compósitos foram analisadas na região de radiofrequência (no intervalo de 1 Hz – 10 MHz) com variação de temperatura de 25 à 460 °C.

A Figura 33 apresenta a permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'_r$ ) à temperatura ambiente (25 °C) dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$ . Através disso é possível perceber que as amostras BMO e BM60CT apresentaram permissividades relativas superiores a  $10^3$ , ou seja, essas amostras apresentam permissividades colossais, permissividade que permite ao componente capacitivo tenha a capacidade de reduzir o tamanho, oferecendo uma oportunidade para miniaturizar sistemas eletrônicos. (J. Liu et al., 2020; Lunkenheimer et al., 2002).

A amostra de BMO apresentou um alto valor de permissividade,  $\epsilon'_r = 13700$  em 1 Hz de frequência, este valor de  $\epsilon'_r$  vai decrescendo com o aumento da frequência e atinge o valor de  $\epsilon'_r = 1000$  na frequência de 8,6 Hz, demonstrando que a amostra da BMO apresenta permissividade colossal em radiofrequência, (Zhou et al., 2022), (Peng et al., 2022), (Vasconcelos et al., 2021).

Figura 33 - Constante dielétrica de BMO e dos compósitos  $(1-x) \text{BaMoO}_4 - (x) \text{CaTiO}_3$  na variação de frequência (de 1 Hz à 10 M) à temperatura ambiente



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas cerâmicas dielétricas cada componente morfológico como grão ou contorno de grão podem apresentar diferentes respostas, em radiofrequência a região de baixa frequência está correlacionada com os efeitos de contorno de grão e a região de alta frequência associada a efeito de grão (P. M. O. Silva et al., 2014), (Kumar & Varma, 2011), analisando a Figura 33, a diminuição dos valores de  $\epsilon'_r$  pode ser atribuída a diferentes tipos de relaxação. Em baixas frequências predominam o dipolo e a relaxação espacial, o que aumenta a permissividade dielétrica da amostra. Em altas frequências, não há contribuição significativa de carga espacial e de polarizações, o que resulta na diminuição da permissividade dielétrica da amostra.

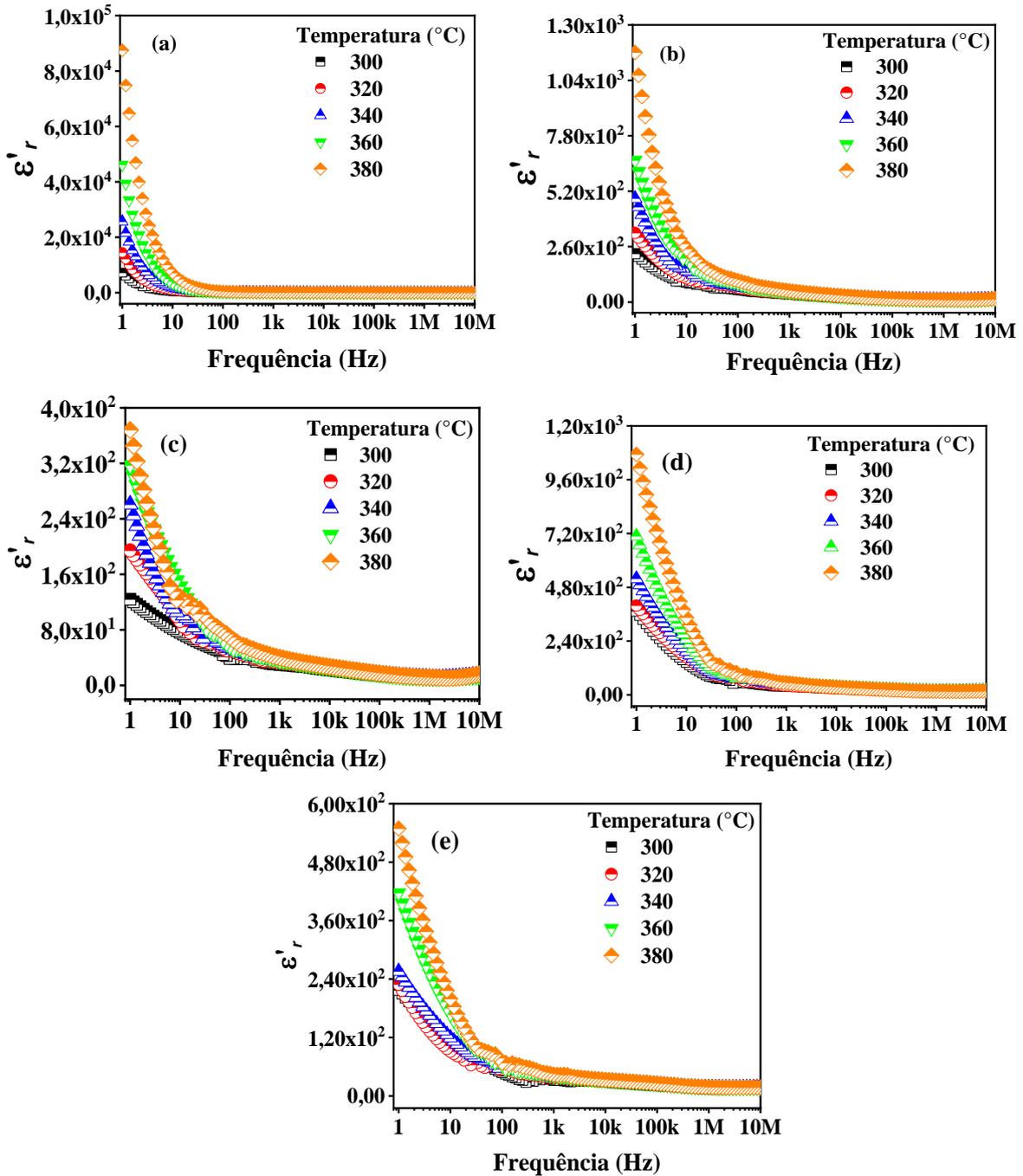
O efeito observado pode ser explicado pelo mecanismo de Maxwell-Wagner, devido à formação de camadas de perda entre as interfaces (metal-isolante, contornos entre grãos) (Idrees et al., 2011)(Lunkenheimer et al., 2002). Esses efeitos de contorno de grão e efeitos de contato podem fornecer as condições necessárias para aumentar a permissividade relativa dielétrica, formando camadas de perda nas interfaces que produzem relaxações consistentes com Maxwell-Wagner (Lunkenheimer et al., 2002).

A Figura 34 (a – e) mostra a permissividade dielétrica relativa de BMO e compósitos analisados na frequência de 1 Hz – 1 MHz, com uma variação de temperatura de 300° – 380 °C. Essa análise permite observar o processo de relaxação, ou seja, o que ocorre é uma diminuição da polarização total do material à medida que a frequência aumenta, e consequentemente a redução de  $\epsilon'_r$  (Acharya & Choudhary, 2016; Filho et al., 2017; MAHATO et al., 2011; Purohit et al., 2018; Sahoo et al., 2013).

Assim, pode-se dizer que para baixas frequências ( $\omega\tau \ll 1$ ) os dipolos seguem o campo e  $\varepsilon'_r = \varepsilon_{rs}$ . Entretanto,  $\varepsilon'_r$  tem seu valor máximo quando a frequência característica atinge 1 ( $\omega\tau = 1$ ), e a partir desse ponto inicia-se o processo de relaxação. Assim, em frequências muito altas ( $\omega\tau \gg 1$ ), os dipolos não conseguem mais seguir o campo e  $\varepsilon'_r \approx \varepsilon_{r\infty}$  (Filho et al., 2017; KAO, 2004; MAHATO et al., 2011; Sahoo et al., 2013).

Também é possível observar que o aumento da temperatura foi o responsável pelo crescimento da constante dielétrica nas amostras, sendo os maiores valores de  $\varepsilon'_r$  encontrados no BMO (Figura 34 a). No entanto, as amostras com adições de CTO apresentaram uma diminuição de  $\varepsilon'_r$  quando comparadas à fase BMO pura, esse fato pode ser explicado pela baixa densificação das amostras, sendo que a partir de 10 Hz esses valores diminuem gradativamente com o aumento da frequência, tornando-se quase constantes em altas frequências. Ou seja, em baixas frequências, os portadores de carga precisam de muita energia para se movimentar porque estão mais presentes nos contornos de grão (isolantes), com alta resistência. Porém, conforme a frequência aumenta, os portadores de carga passam a ter maior atividade nos grãos, com baixa resistência, e assim, se movimentam com mais facilidade e demandam menor quantidade de energia (Acharya & Choudhary, 2016; Macdonald & Barsoukov, 2005; Vadim F. Lvovich Wiley, 2012).

Figura 34 - Constante dielétrica do (a) BMO e dos compósitos (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT com variação de temperatura (300° - 380 °C)

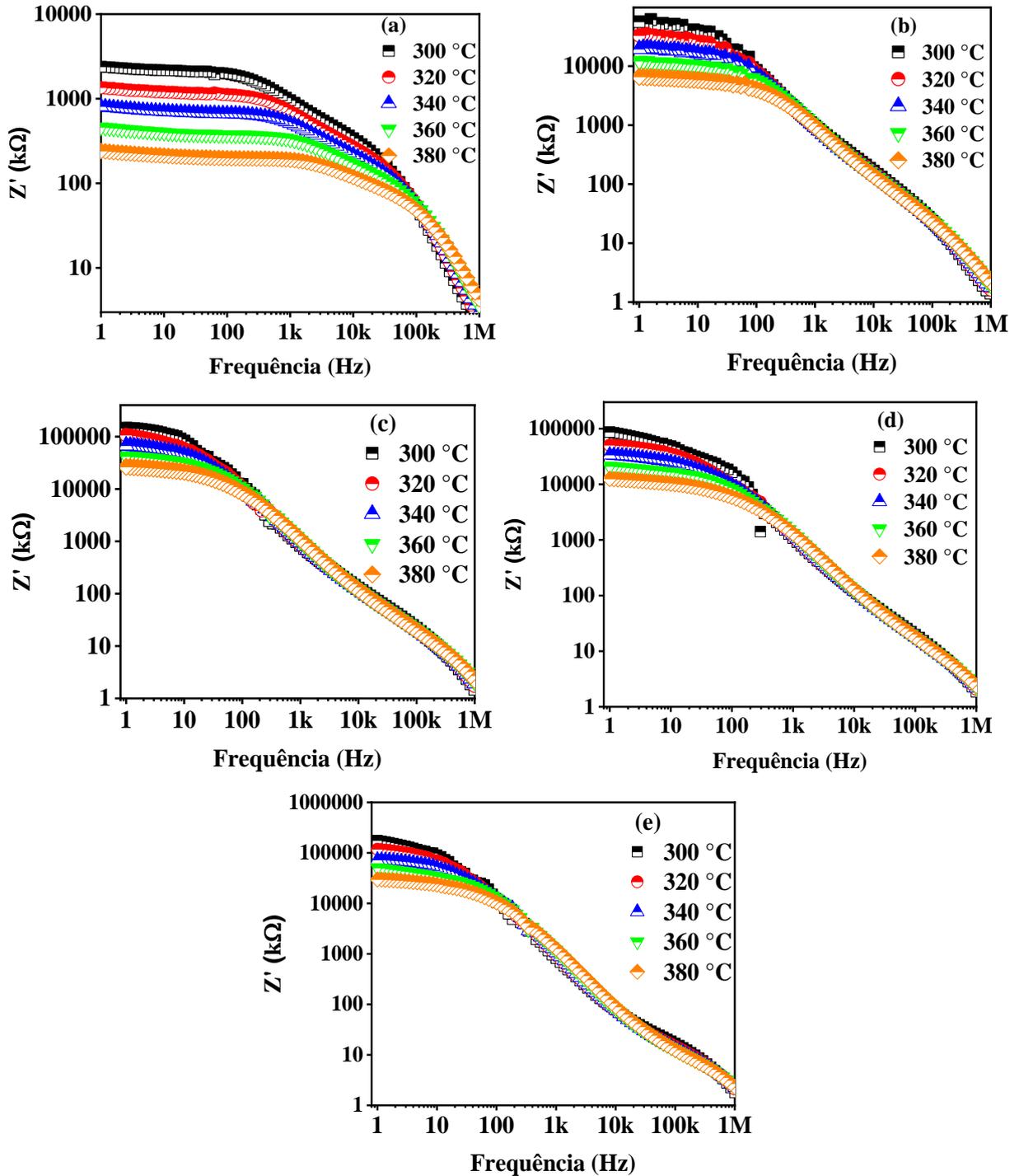


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 35 (a – e) os espectros de impedância real são apresentados em função da frequência com variação de temperatura para todas as amostras. Conforme a Figura 35 (a), é possível observar que os valores reais da impedância permanecem praticamente constantes na faixa de frequência de 1 Hz – 100Hz, que representa a resposta da interface, a partir desta faixa esses valores começam a diminuir. Nos demais gráficos,  $Z'$  permanece praticamente constante

na faixa de 1 Hz - 10 Hz, e diminui com o aumento da frequência. Vale ressaltar que o aumento da temperatura provocou uma redução nos valores de  $Z'$ .

Figura 35 – Espectro de impedância real ( $Z'$ ) em função da frequência em diferentes temperaturas (300 a 380 °C) das amostras: (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT



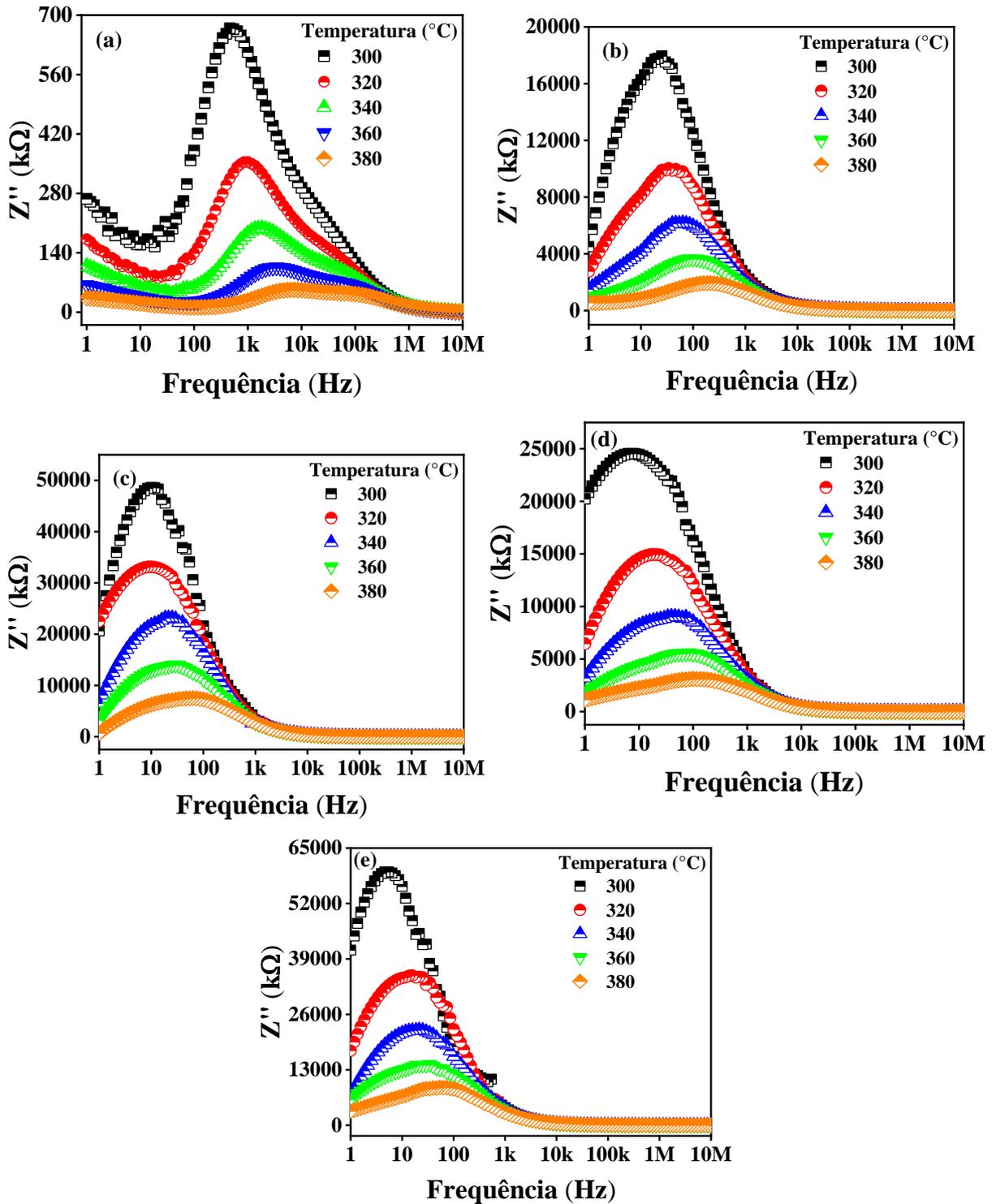
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 36 (a – e) são mostrados os espectros de impedância imaginária das amostras. Na Figura 36 (a), notamos um baixo valor das impedâncias imaginárias na faixa de frequência de 1 Hz – 1 KHz, após esta faixa observa-se um rápido aumento no valor de  $-Z''$ , formando um pico de impedância muito pronunciado que diminui com o aumento da temperatura e muda para frequências mais altas. A Figura 36 (b – e) demonstra um aumento do pico de relaxamento na faixa de frequência de 1 Hz – 10 Hz, e conforme a frequência aumenta, os picos relativos a cada amostra apresentam comportamento semelhante ao BMO.

Sobre a impedância, na Figura 36, analisando as amostras individuais pode-se perceber que os picos de relaxação das diferentes temperaturas se movem para frequências mais altas em função do aumento de temperatura, indicando a presença de um processo de condução termicamente ativado.

Através da Figura 36 também é possível observar que o aumento da temperatura foi o responsável pela diminuição dos picos de impedância, este fato sugere que há um efeito de dispersão no tempo de relaxação, o que é um indicativo de um sistema ativado termicamente (Sahoo et al., 2013).

Figura 36 - Espectro de impedância imaginária ( $Z''$ ) em função da frequência em diferentes temperaturas (300 a 380 °C) das amostras: (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um processo termicamente ativado foi revelado nos espectros de  $Z''$  devido ao deslocamento do pico. Esse é um processo natural que pode ser devido à reorientação do dipolo e a condução eletrônica do grão e/ou contorno de grão (Abreu et al., 2021).

Para os estudos de condutividade é apresentado a Figura 37 (a – e) em que mostram os valores da condutividade das amostras em função da frequência em uma faixa de 300 a 380 °C de temperatura. Observa-se para o BMO um valor de condutividade acima de 0 /mΩ e com o aumento da frequência este valor aumenta a partir de aproximadamente 1 kHz. Nas outras amostras em baixas frequências a condutividade é em média  $6,46 \times 10^{-4}$  /Ω.m, com o aumento da frequência a condutividade aumenta. Em regiões de alta frequência, essa dispersão é conhecida como salto de frequência. Este tipo de fenômeno é normalmente analisado pela lei de Jonscher, (Andrew K Jonscher, 1999). Com o aumento da temperatura houve um aumento da condutividade elétrica, indicando que a condução elétrica é um processo termicamente ativado nas amostras.

À medida que a temperatura aumenta, é possível observar o aumento da condutividade, sugerindo um processo de condução elétrica termicamente ativado que possui características de condução AC, e concorda com a diminuição da resistência do contorno de grão que contribui para o processo de condução (Behera et al., 2007).

Todas as amostras seguem a lei de potência universal descrita de acordo com a Equação 6 (Acharya & Choudhary, 2015, 2016; Andrzej Karol Jonscher, 1983).

$$\sigma_{total}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (6)$$

Onde:

$\sigma_{DC}$  é a condutividade DC;

$A$  é um valor constante; e

$n$  é um expoente com variação, onde  $0 < n < 1$ .

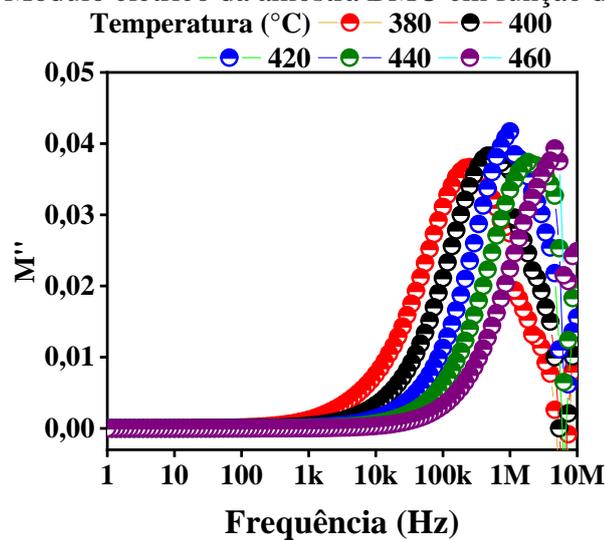


No BMO puro, o efeito de relaxamento foi observado em frequências acima de 100 Hz, enquanto as demais amostras apresentaram relaxamento a partir de 1 Hz.

A Figura 38 apresenta o espectro da parte imaginária do módulo elétrico da amostra BMO na faixa de 1 a 10 MHz de frequência. Utilizando os espectros da parte imaginária do módulo elétrico das amostras foram calculadas as energias de ativação ( $E_a$ ) das amostras. Em que a  $E_a$  está relacionada a processo termicamente ativada. Para calcular a energia de ativação das amostras foi utilizado a frequência do pico do espectro do módulo elétrico ( $M''$ ) (Figura 38).

O comportamento do módulo elétrico apresentado na Figura 38 é semelhante as demais amostras, com isso foi possível obter suas respectivas  $E_a$  também pelos seus módulos elétricos.

Figura 38 – Módulo elétrico da amostra BMO em função da frequência



Fonte: Elaborada pelo autor.

Essas amostras por possuírem processos termicamente ativados podem ser estudados através da relação de Arrhenius, em que a energia de ativação pode ser determinada pela Equação 7.

$$\ln(f) = \ln(f_o) - \left(\frac{E_a}{k}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

Em que:

$E_a$  é a energia de ativação relacionada a processo termicamente ativada;

$k$  é a constante de Boltzman (em eV);

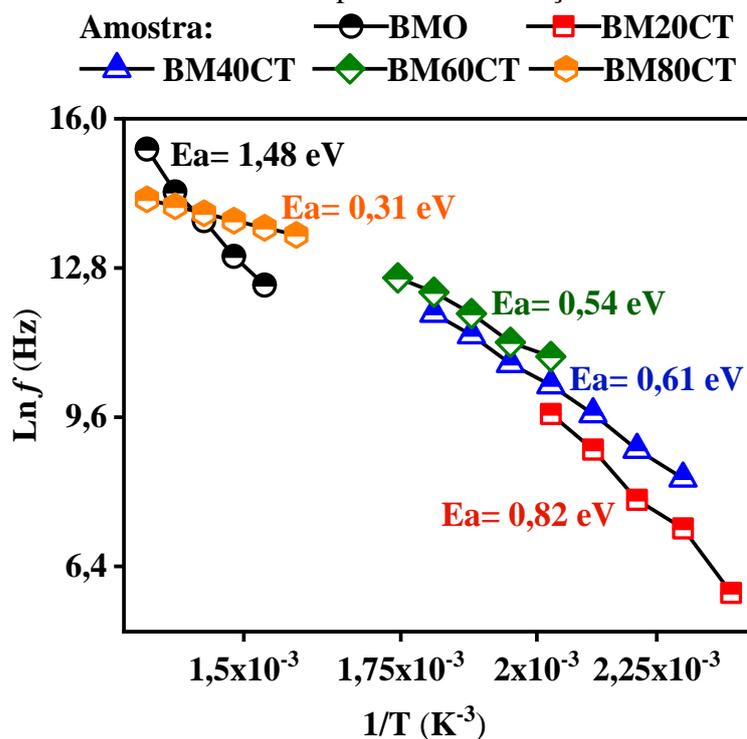
$T$  é a temperatura absoluta; e

$f$  é a frequência do pico do espectro presente no espectro do módulo elétrico.

Através da Equação 7 foi realizado o ajuste linear dos pontos experimentais que é apresentado na Figura 39.

A Figura 39 apresenta os resultados das linhas de tendência para os cálculos das energias de ativação do BMO e dos compósitos, onde é possível verificar que há um declive negativo o que permitiu obter os valores de  $E_a$  das amostras, os seus resultados são apresentados na Tabela 18.

Figura 39 – Linhas de tendência para a determinação das  $E_a$  das amostras



Fonte: Elaborada pelo autor.

Através das linhas de tendência foram obtidos as  $E_a$  das amostras que são apresentadas na Tabela 18. A Tabela 18 mostra que o BMO apresenta o maior valor de  $E_a$  comparado aos compósitos, o valores das  $E_a$  vão diminuindo a medida em que a concentração do CTO aumenta porque o valor da  $E_a$  do CTO (M. A. S. Silva et al., 2019) é menor do que a do BMO.

A energia de ativação da matriz cerâmica BMO apresentou um alto valor em relação aos seus compósitos de CTO, pois ocorreu um decréscimo gradual da energia de ativação com o aumento da concentração de CTO nos compósitos, pois o CTO apresenta  $E_a = 0,86$  eV (M. A. S. Silva et al., 2019). Ou seja, o BMO é ativado termicamente com uma energia de 1,48 eV.

Já os compósitos necessitam de uma menor quantidade de energia necessária para ativar os transportadores de carga para a condução elétrica, abaixo de 1,00 eV.

Tabela 18 – Valores da energia de ativação ( $E_a$ ) das cerâmicas

X (% em mol)	(1-x) BaMoO <sub>4</sub> – (x) CaTiO <sub>3</sub>				
	0,0	0,20	0,40	0,60	0,80
$E_a$ (eV)	1,48	0,82	0,61	0,54	0,31

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.5.1 Coeficiente de temperatura de capacitância (TCC)

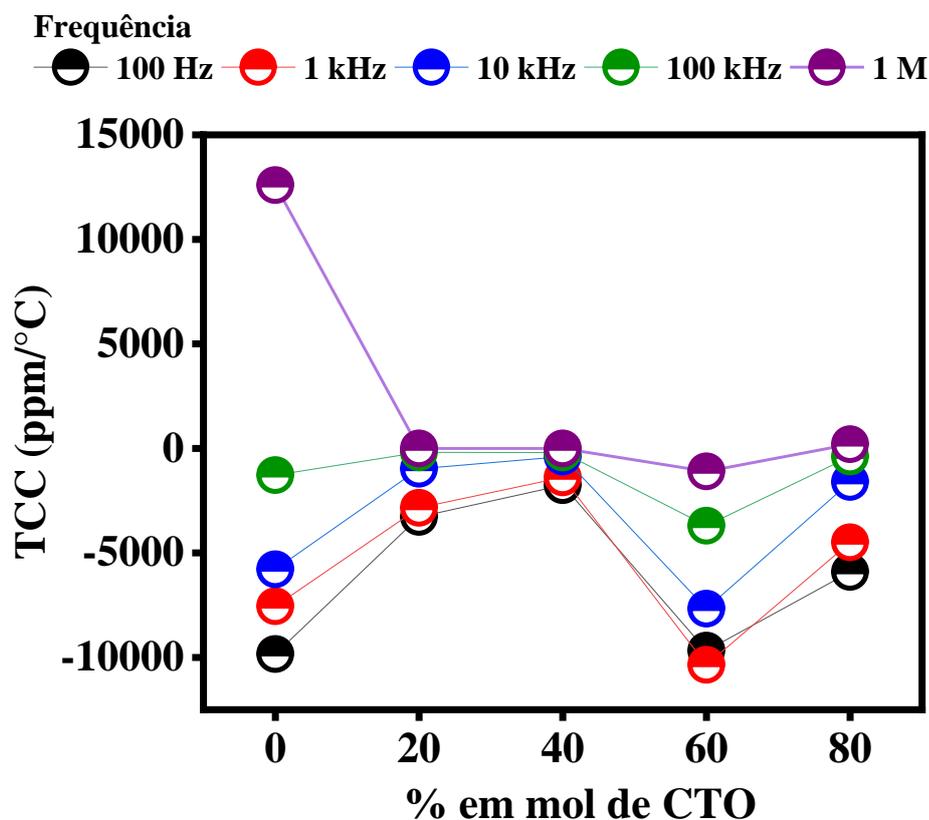
As amostras em radiofrequência comportam-se como um isolador elétrico e um parâmetro muito importante para os isoladores elétricos na aplicação da engenharia eletrônica é o Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC, do inglês *Temperature coefficient of capacitance*), e o estudo de TCC foi realizado nas amostras cerâmicas.

Este parâmetro é muito importante em aplicações de engenharia eletrônica se desde a característica de um capacitor é influenciada pelas condições de ambiente onde está opera; o TCC avalia o a capacitância do dispositivo em função da variação da temperatura, em que o valor ideal para o TCC na construção de capacitores onde os efeitos das variações no ambiente temperatura são desprezados, deve ter um valor próximo a zero (Oliveira et al., 2020).

A análise do coeficiente de temperatura de capacitância (TCC) tem como objetivo avaliar a evolução da variação de capacitância do material a partir da variação de temperatura (Bezerra Junior et al., 2021). E através desta avaliação possibilita o dispositivo para possível miniaturização e aplicações em dispositivos eletrônicos, com isso um material deve ter um valor de TCC próximo a zero (Kao, 2004; Moulson & Herbert, 2003).

A análise de TCC foi realizada nas amostras e são apresentadas na Figura 40. Na Figura 40 é observado que os valores de TCC variam em função da frequência. A característica de um capacitor é influenciada pelas condições do ambiente; um valor ideal para o TCC de um capacitor deve ser próximo de zero, pois os seus efeitos das variações temperatura no ambiente são desprezados. Os valores de TCC são apresentados na Tabela 19.

Figura 40 – Valores de TCC das amostras em diferentes frequências



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 19 apresenta os valores obtidos do TCC da matriz BMO e dos compósitos, calculados na faixa de frequência entre 100 Hz e 1 MHz. É possível observar que em altas frequências (100 kHz – 1 MHz) os valores de TCC mudam de sinal, e as amostras BMO20 e BMO40 apresentaram valor zero em 1 MHz, indicando alta estabilidade térmica no capacitor, requisito extremamente favorável para a miniaturização de um material. Assim, é possível inferir que a adição de CTO provocou um aumento na estabilidade térmica das amostras. Vale ressaltar que, de acordo com a Electronic Industries Association (EIA) dos Estados Unidos, as amostras BMO20, BMO40 e BMO80 podem ser classificadas como capacitores cerâmicos de classe 1, enquanto BMO e BMO60 podem ser descritos como classe 2 devido às suas propriedades dielétricas (Kao, 2004).

O TCC das amostras apresentaram altos valores na frequência de 100 Hz, e em cada amostra seu valor de TCC foi diminuindo à medida que a frequência aumentava, com isso o valor de TCC vai se aproximando da estabilidade térmica, e experimentalmente somente os compósitos de 20 e 40 % de CTO em 1 MHz apresentaram um valor ideal para o TCC, 0,00 ppm/°C, já o TCC de 1 MHz e 100 kHz da maioria das amostras foram próximos da idealidade, proporcionando um funcionamento destes capacitores com baixas variações de capacitância.

Este comportamento pode ser explicado pelos diferentes tipos de dipolo encontrados nas frequências.

Tabela 19 – Valores de TCC do BMO e dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> - (x) CaTiO<sub>3</sub> em diferentes frequências

Frequência	TCC (ppm/°C)				
	BMO	BM20CT	BM40CT	BM60CT	BM80CT
100 Hz	-9839,90	-3275,70	-1759,83	-9673,79	-5911,33
1 kHz	-7548,50	-2843,27	-1387,75	-10351,09	-4493,63
10 kHz	-5787,54	-976,04	-388,72	-7668,71	-1607,14
100 kHz	-1280,89	-190,47	-201,21	-3700,96	-394,09
<b>1 MHz</b>	<b>12595,42</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>-1098,90</b>	<b>201,20</b>

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.5.2 Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist foi utilizado para analisar as contribuições de grãos, contornos de grãos ou efeitos de eletrodos na resposta elétrica dos materiais analisados. Na modelagem de circuitos, os elementos R (resistor), L (indutor) e C (capacitor) podem ser usados como elementos simples ou como um elemento de fase constante – CPE, do inglês *Constant Phase Element*. O CPE pode assumir funções variadas em um circuito, como indutor, resistor ou capacitor dependendo dos valores de  $n$ , que pode ser - 1, 0 e 1 respectivamente. Através da Equação 8 é possível calcular a impedância no CPE

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1} \cdot (j\omega)^{-n} \quad (8)$$

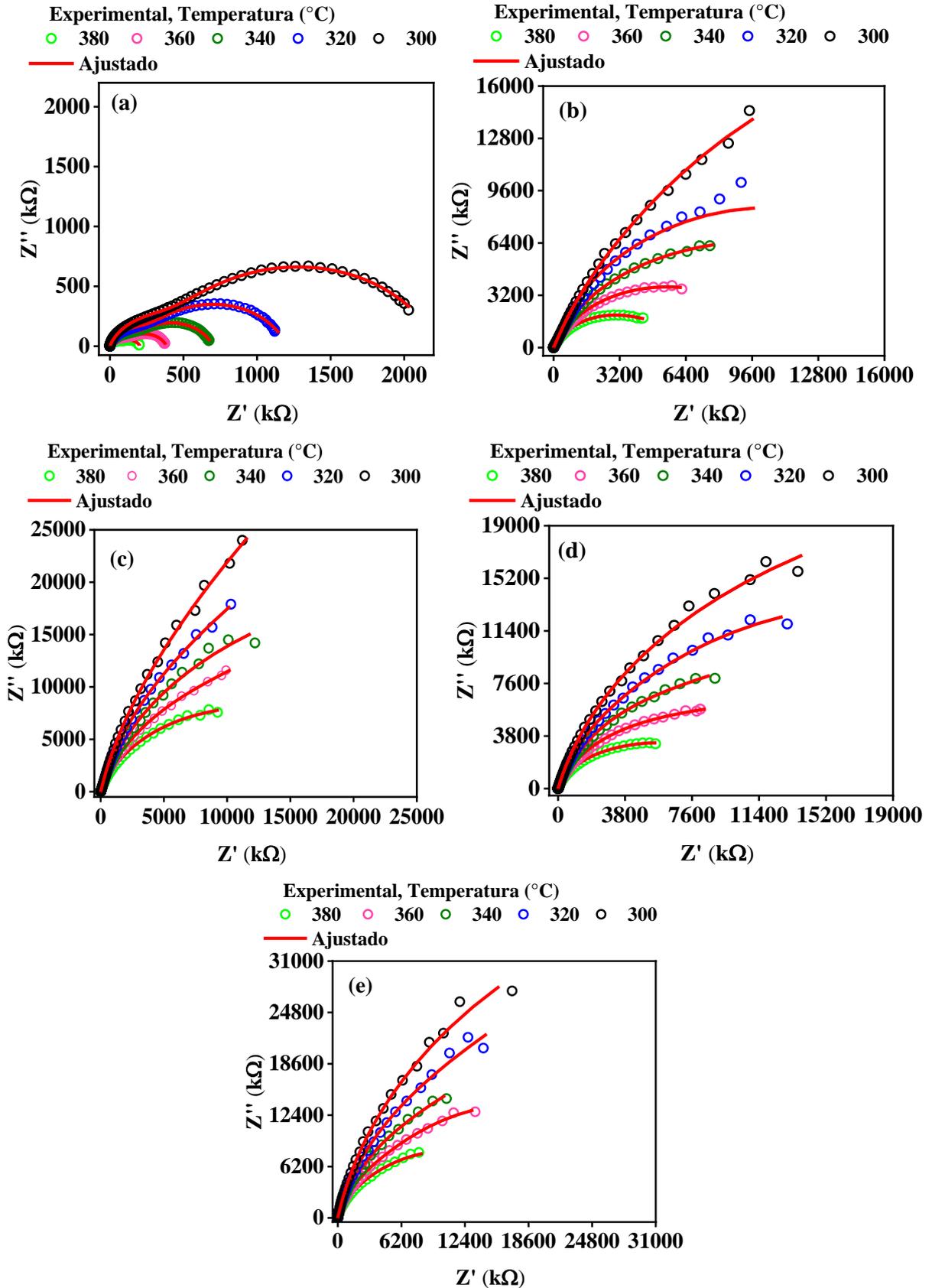
Na Equação 8  $q$  é um fator de proporcionalidade.

A Figura 41 (a – e) apresenta os diagramas de Nyquist para as temperaturas selecionadas de 300 à 380 °C. Os arcos mostrados no diagrama podem representar processos elétricos e mecanismos de relaxação que ocorrem no interior da eletro cerâmica (Junker et al., 1994), e pode ser modelado a resposta elétrica obtida das medidas experimentais através de circuitos equivalentes. Foi possível observar que o aumento da temperatura provocou uma diminuição dos semicírculos (-Z'' x Z') em cada amostra, e de acordo com os resultados obtidos

com a simulação, a impedância equivalente para cada uma das amostras pode ser obtida através um circuito composto por duas malhas, resistor – elemento de fase constante (R-CPE) (paralelas) ligadas em série.

As configurações dos circuitos equivalentes/diagramas de Nyquist utilizados para os ajustes das amostras são semelhantes. Para as amostras que utilizaram um circuito com duas combinações de resistor-elemento de fase de permissividade (R-CPE), cada unidade R-CPE pode ser correlacionada com a resposta elétrica da microestrutura cerâmica (Barsoukov & Macdonald, 2018a). Uma unidade representa uma contribuição do grão (região de maior frequência no diagrama), a outra unidade representa a contribuição de contorno de grão (região de menor frequência no diagrama) (Beltrán-Pitarch et al., 2021), (R. A. Silva et al., 2019). Em temperaturas mais altas, observa-se uma contribuição mais significativa de grãos e contornos de grão, sendo possível o ajuste com duas associações R-CPE onde os diagramas apresentam arcos com as mesmas características na faixa de temperatura de 300 a 380, abaixo dessa faixa de temperatura os diagramas de Nyquist mostraram-se difusos sem possibilidade de modelagem através de circuitos equivalentes.

Figura 41 – Diagramas de Nyquist ( $Z' \times Z''$ ) das amostras (a) BMO, (b) BM20CT, (c) BM40CT, (d) BM60CT e (e) BM80CT nas temperaturas de 300 a 380 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

A impedância de cada loop do circuito pode ser calculada seguindo a Equação 9, e a impedância total será a soma das impedâncias obtidas em cada loop do circuito.

$$Z(\omega) = \frac{R + qR^2\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R^2q^2\omega^{2n}} - j \frac{qR^2\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2Rq\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R^2q^2\omega^{2n}} \quad (9)$$

A Tabela 20 apresenta os dados obtidos com esses ajustes. Todas as amostras apresentaram uma contribuição de grão em torno de  $0,8 \leq n_g < 1,0$  este fato é compatível com o acúmulo/distribuição de portadores de carga ou rugosidade da superfície do eletrodo, com o CPE representando a distorção de capacitância (Yuan et al., 2010). O contorno de grão seguiu a mesma tendência nas amostras BMO, BMO20 (300 – 340 °C), BMO40, BMO60 e BMO80. No entanto, a amostra BMO20 nas temperaturas de 360 °C e 380 °C apresentou os seguintes valores:  $0,5 < n_{gb} \leq 0,6$  e  $0,4 \leq n_{gb} < 0,5$ , respectivamente, e neste caso o CPE está associado ao efeito de difusão com desvios da segunda lei de Fick (Yuan et al., 2010). Observou-se que o aumento da temperatura provocou uma diminuição na resistência do contorno de grão em todas as amostras, este comportamento contribui para o processo de condução uma vez que aumenta a capacidade de locomoção dos portadores de carga, este fato concorda com a diminuição da barreira de potencial (Behera et al., 2007) (R. A. Silva et al., 2019).

Tabela 20 - Ajustes dos parâmetros dos circuitos equivalentes das amostras nas temperaturas de 300 a 380 °C

(continua)

<b>Amostra: BMO</b>						
Temperatura	Grão			Contorno de grão		
	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$ (F)	$n_g$	$R_{gb}$ ( $\Omega$ )	$P_{gb}$ (F)	$n_{gb}$
300 °C	$3,98 \times 10^5$	$1,79 \times 10^{-10}$	0,82	$1,83 \times 10^6$	$1,03 \times 10^{-9}$	0,78
320 °C	$2,45 \times 10^5$	$1,36 \times 10^{-10}$	0,84	$9,59 \times 10^5$	$1,16 \times 10^{-9}$	0,78
340 °C	$1,66 \times 10^5$	$1,07 \times 10^{-10}$	0,86	$5,37 \times 10^5$	$1,42 \times 10^{-9}$	0,77
360 °C	$1,09 \times 10^5$	$8,38 \times 10^{-11}$	0,88	$2,76 \times 10^5$	$1,64 \times 10^{-9}$	0,77
380 °C	69599	$7,59 \times 10^{-11}$	0,89	$1,35 \times 10^5$	$2,21 \times 10^{-9}$	0,77

<b>Amostra: BM20CT</b>						
Temperatura	Grão			Contorno de grão		
	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$ (F)	$n_g$	$R_{gb}$ ( $\Omega$ )	$P_{gb}$ (F)	$n_{gb}$
300 °C	$3,20 \times 10^7$	$1,64 \times 10^{-10}$	1,00	$1,19 \times 10^7$	$7,42 \times 10^{-10}$	0,74
320 °C	$1,00 \times 10^7$	$2,26 \times 10^{-10}$	1,00	$1,00 \times 10^7$	$5,09 \times 10^{-10}$	0,80
340 °C	$1,00 \times 10^7$	$5,57 \times 10^{-10}$	0,79	$9,91 \times 10^6$	$1,44 \times 10^{-9}$	0,82
360 °C	$8,00 \times 10^6$	$5,90 \times 10^{-10}$	0,79	$3,98 \times 10^6$	$7,86 \times 10^{-9}$	0,67
380 °C	$4,88 \times 10^6$	$6,69 \times 10^{-10}$	0,78	$9,76 \times 10^6$	$4,58 \times 10^{-8}$	0,55

Tabela 20 – Ajustes dos parâmetros dos circuitos equivalentes das amostras nas temperaturas de 300 a 380 °C

(conclusão)

<b>Amostra: BM40CT</b>						
Temperatura	Grão			Contorno de grão		
	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$ (F)	$n_g$	$R_{gb}$ ( $\Omega$ )	$P_{gb}$ (F)	$n_{gb}$
300 °C	$1,80 \times 10^7$	$3,51 \times 10^{-10}$	0,82	$1,00 \times 10^8$	$1,02 \times 10^{-10}$	1,00
320 °C	$2,59 \times 10^7$	$2,48 \times 10^{-10}$	0,84	$9,40 \times 10^7$	$1,93 \times 10^{-10}$	1,00
340 °C	$9,99 \times 10^7$	$5,45 \times 10^{-10}$	1,00	$3,18 \times 10^7$	$2,32 \times 10^{-10}$	0,83
360 °C	$5,95 \times 10^7$	$4,20 \times 10^{-10}$	0,99	$1,94 \times 10^7$	$2,97 \times 10^{-10}$	0,81
380 °C	$1,71 \times 10^7$	$3,31 \times 10^{-10}$	0,80	$1,00 \times 10^7$	$1,18 \times 10^{-9}$	1,00

<b>Amostra: BM60CT</b>						
Temperatura	Grão			Contorno de grão		
	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$ (F)	$n_g$	$R_{gb}$ ( $\Omega$ )	$P_{gb}$ (F)	$n_{gb}$
300 °C	$3,19 \times 10^7$	$1,92 \times 10^{-10}$	0,84	$4,27 \times 10^7$	$3,94 \times 10^{-10}$	1,00
320 °C	$3,36 \times 10^7$	$2,51 \times 10^{-10}$	0,83	$2,27 \times 10^6$	$4,50 \times 10^{-10}$	0,91
340 °C	$3,44 \times 10^6$	$1,84 \times 10^{-10}$	0,99	$3,04 \times 10^7$	$7,72 \times 10^{-10}$	0,72
360 °C	$7,74 \times 10^6$	$6,01 \times 10^{-10}$	1,00	$1,00 \times 10^7$	$3,37 \times 10^{-10}$	0,79
380 °C	$3,42 \times 10^6$	$4,38 \times 10^{-10}$	0,82	$7,31 \times 10^6$	$1,12 \times 10^{-9}$	0,78

<b>Amostra: BM80CT</b>						
Temperatura	Grão			Contorno de grão		
	$R_g$ ( $\Omega$ )	$P_g$ (F)	$n_g$	$R_{gb}$ ( $\Omega$ )	$P_{gb}$ (F)	$n_{gb}$
300 °C	$7,18 \times 10^7$	$1,20 \times 10^{-10}$	0,88	$1,00 \times 10^8$	$4,32 \times 10^{-10}$	0,99
320 °C	$3,03 \times 10^7$	$1,69 \times 10^{-10}$	0,86	$1,00 \times 10^8$	$1,81 \times 10^{-10}$	1,00
340 °C	$2,21 \times 10^7$	$1,77 \times 10^{-10}$	0,85	$1,00 \times 10^8$	$2,25 \times 10^{-10}$	1,00
360 °C	$8,11 \times 10^6$	$2,35 \times 10^{-10}$	0,85	$2,37 \times 10^7$	$1,25 \times 10^{-10}$	1,00
380 °C	$1,00 \times 10^7$	$2,14 \times 10^{-10}$	1,00	$1,00 \times 10^7$	$3,31 \times 10^{-10}$	0,81

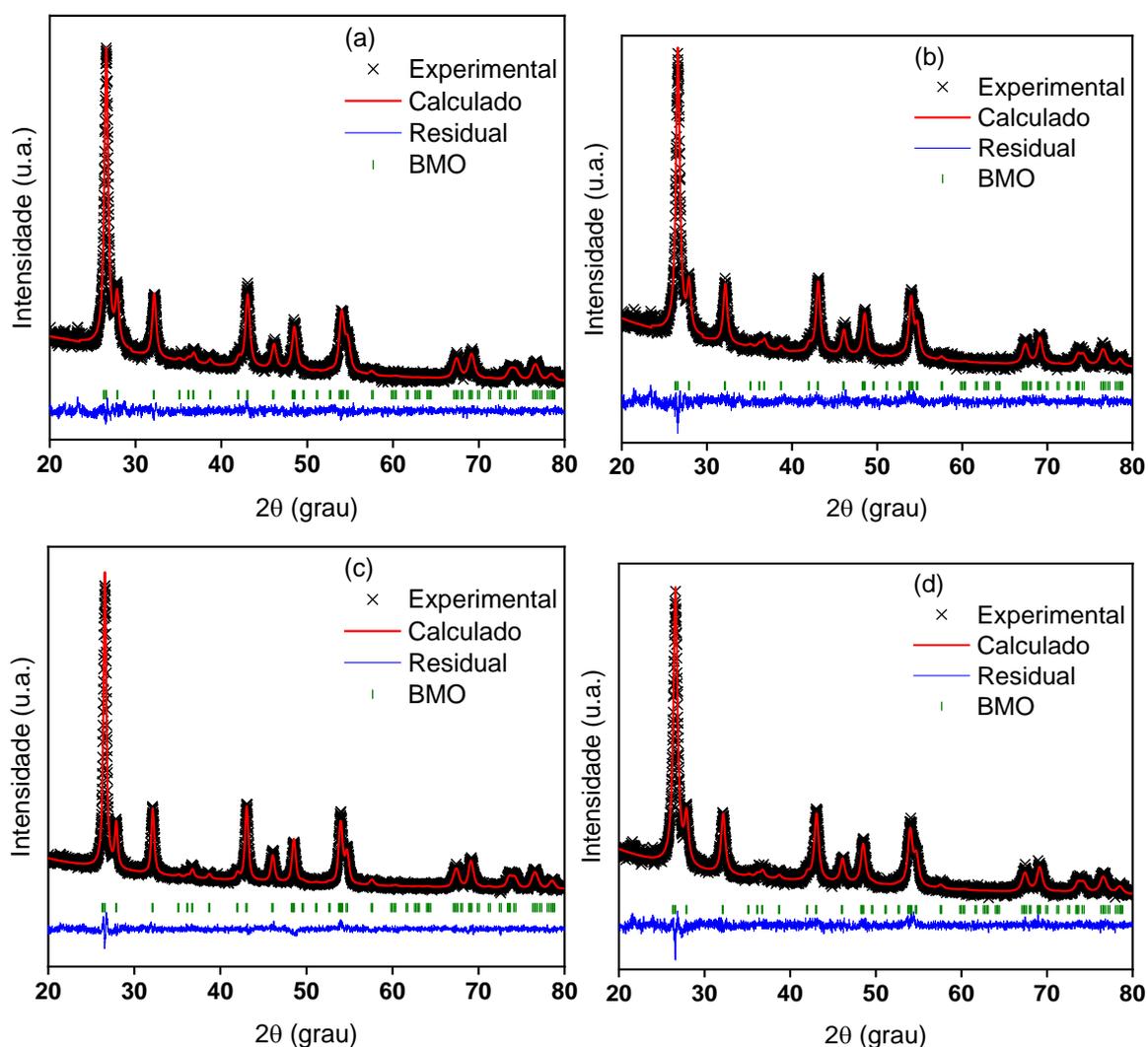
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota:  $R$  = Resistência;  $P$  = Fator de proporcionalidade;  $n$  = Expoente CPE que caracteriza a resistência;  $gb$  = Contorno de grão e  $g$  = Grão;

#### 4.6 BaMoO<sub>4</sub> sintetizado por mecanossíntese

A Figura 42 (a – d) apresenta os difratogramas dos BaMoO<sub>4</sub> sintetizado por mecanossíntese. Pode se perceber na Figura 42 que o perfil dos difratogramas calculado e experimental concordam entre si, tem seus picos posicionados nas posições de Bragg referente ao BMO, o que demonstra que não houve formação de fase espúria. Os picos de maiores intensidades nos difratogramas estão nas mesmas posições, 26,62 °. Os resultados dos parâmetros de qualidade e de rede após o refinamento são apresentados a seguir.

Figura 42 – Difratogramas após o Refinamento de Rietveld dos padrões de Raios X em pó de BaO e MoO<sub>3</sub>; misturado e moídos a: (a) 6 h; (b) 8 h; (c) 10 h e (d) 12 h



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os parâmetros de refinamento da amostra (BaO com MoO<sub>3</sub>) são apresentados na Tabela 21. Pode se perceber o baixo valor de  $\chi^2$ , abaixo de 1,18, e os valores de  $R_{WP}$  e  $R_{Bragg}$  abaixo de 5 e 7 %, respectivamente, esses valores são aceitáveis para a confirmação de fase. Os valores dos parâmetros de rede concordam com a estrutura tetragonal do BaMoO<sub>4</sub> em que os ângulos  $\alpha = \beta = \gamma$  e as dimensões da célula unitária são  $a = b \neq c$  esses valores são aceitáveis para a confirmação da fase formada, neste caso o BaMoO<sub>4</sub>. O que sugere que a fase cerâmica BaMoO<sub>4</sub> pode ser formada a partir da mistura do BaO e MoO<sub>3</sub> por mecanossíntese.

Tabela 21 - Parâmetros de qualidade do refinamento de Rietveld e de rede das amostras BaO e MoO<sub>3</sub> misturadas e moídas em moagem de alta energia por mecanossíntese

Parâmetros	Amostra (Tempo de moagem)			
	BaMoO <sub>4</sub> (6 h)	BaMoO <sub>4</sub> (8 h)	BaMoO <sub>4</sub> (10 h)	BaMoO <sub>4</sub> (12 h)
$\chi^2$	1,061	1,073	1,164	1,093
R <sub>WP</sub> (%)	4,93	4,93	4,95	4,77
R <sub>Bragg</sub> (%)	6,97	6,26	6,47	3,12
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	4,95	4,95	4,94	4,95
Volume (%)	398,31	398,76	399,02	398,77
Parâmetros de rede				
<i>a</i>	5,5723	5,5777	5,5797	5,5764
<i>b</i>	5,5723	5,5777	5,5797	5,5764
<i>c</i>	12,8274	12,8176	12,8165	12,8237
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5 CONCLUSÃO

Foi possível fabricar os compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> e (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> sinterizados em temperatura LTCC, 900 °C, e (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub> ambos pela reação de estado sólido.

Através da técnica de espectroscopia Raman, observou-se que a fase BMO manteve sua estrutura *schelita* tetraédrica, o CaTiO<sub>3</sub> manteve sua estrutura ortorrômbica e LTO manteve sua estrutura monoclinica ambos nos compósitos cerâmicos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO<sub>3</sub> e (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub>, respectivamente.

Na região de micro-ondas, como DRA, a amostra BM20CT do (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) CaTiO e as amostras BM22BC, BM24BC e BM26BC dos compósitos (1-x) BaMoO<sub>4</sub> – (x) BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub>, apresentaram o coeficiente de temperatura na frequência ressonante próximo ao zero ( $\tau_f = \pm 10$  ppm/°C).

Já todos os compósitos (1-x) Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> – (x) BaMoO<sub>4</sub>: LT32BM; LT40BM e LT50BM apresentaram o coeficiente de temperatura na frequência ressonante no zero ( $\tau_f = \pm 10$  ppm/°C).

Conclui-se que o BaMoO<sub>4</sub> pode formar ressoadores dielétricos com coeficientes de temperatura na frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) no zero e com diferentes valores de constante dielétrica ( $\epsilon'_r$ ), como pode ser visto na Tabela I, o que possibilita a esses ressoadores serem utilizados como DRAs na região de micro-ondas.

Tabela I – Ressonadores e suas propriedades dielétricas em micro-ondas

Ressonador dielétrico	$\epsilon'_r$	$tg \delta (10^{-4})$	$\tau_f$ (ppm/°C)
(0,80) BaMoO <sub>4</sub> – (0,20) CaTiO <sub>3</sub>	8,90	9,89	+ 3,48
(0,980) BaMoO <sub>4</sub> – (0,022) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	10,29	21,80	- 8,48
(0,978) BaMoO <sub>4</sub> – (0,024) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	10,53	23,00	+ 4,30
(0,980) BaMoO <sub>4</sub> – (0,026) BiCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	10,81	32,90	+ 9,17
(0,68) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (0,32) BaMoO <sub>4</sub>	12,32	23,10	+ 8,85
(0,60) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (0,40) BaMoO <sub>4</sub>	13,17	18,50	+ 1,35
(0,50) Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – (0,50) BaMoO <sub>4</sub>	13,03	21,40	- 4,46

Fonte: Elaborada pelo autor.

Algumas das amostras se destacam por apresentar propriedades dielétricas para serem aplicados como dispositivos eletrônicos, são estes: o BMO apresentou baixo valor de perda dielétrica, abaixo de  $8,00 \times 10^{-4}$ , o BM28BC apresentou alto valor de constante dielétrica, acima de 30, em que pode ser realizado seu estudo para miniaturização de uma DRA.

Nos estudos de antenas as mostras apresentaram eficiência acima de 75 %, com destaque para a amostra BM60CT que apresentou eficiência acima de 98 %. Apresentaram diretividade acima de 4,40 dB, em que a amostra BM80CT apresentou directividade acima de 5,50 dB e a apresentaram o Gain acima de 3,93 dBi na qual a amostra BM80CT apresentou o valor acima de 4,90 dBi.

Em radiofrequência as amostras BMO e BM60CT apresentaram constante dielétrica acima da ordem de  $10^3$ . A amostra BM80CT apresentou baixo valor de energia de ativação, abaixo de 0,40 eV. As amostras BM20CT e BM40CT apresentaram valor de coeficiente de temperatura de capacitância no zero ( $TCC = 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ).

Neste trabalho através da técnica de Difractometria de Raios X para materiais foi possível sintetizar a fase  $\text{BaMoO}_4$  por mecanossíntese a partir dos precursores BaO e  $\text{MoO}_3$  por um período de no mínimo 6 horas de moagem de alta energia.

## 6 PERSPECTIVAS

Fabricar componentes eletrônicos constituídos por  $(1-x)$  BaMoO<sub>4</sub> –  $(x)$  BiCu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>12</sub> em que  $x = 0,020, 0,022, 0,024, 0,026$  e  $0,028$  em mol e realizar análises em radiofrequência, e utilizar como sensor de temperatura.

Fabricar componentes eletrônicos constituídos por  $(1-x)$  Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> –  $(x)$  BaMoO<sub>4</sub>, em que  $x = 0,32, 0,40$  e  $0,50$  em mol.

Sintetizar o molibdato de bário sintetizado por mecanossíntese, em seguida, fabricar antenas ressoadoras dielétricas realizar estudos de antenas na região de micro-ondas.

**REFERÊNCIAS**

- ABREU, R. F.; ABREU, T. O.; COLARES, D. M.; SATURNO, S. O.; NASCIMENTO, J. P. C.; NOBREGA, F. A. C.; GHOSH, A.; VASCONCELOS, S. J. T.; SALES, J. C.; ANDRADE, H. D.; JÚNIOR, I. S. Q.; SOMBRA, A. S. B. Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) for microwave applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [s.l.], v. 32, n. 6, p. 7034–7048, 2021.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05414-7>
- ABREU, R. F.; SATURNO, S. O.; NASCIMENTO, J. P. C.; SANCHO, E. O.; MORAIS, J. E. V.; SALES, J. C.; GOUVEIA, D. X.; DE ANDRADE, H. D., QUEIROZ JÚNIOR, I. S., & SOMBRA, A. S. B. Dielectric characterisation and numerical investigation of  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  composites for applications in microwave range. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, [s.l.], v. 34, n. 12, p.1705–1718, 2020.  
<https://doi.org/10.1080/09205071.2020.1787231>
- ABREU, R. F.; SATURNO, S. O.; SANCHO, E. O.; GOUVEIA, D. X.; SOMBRA, A. S. B. Microwave Dielectric Properties Study of the  $\text{La}_2\text{O}_3$  Additions on the  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  Matrix. *Journal of Electronic Materials*, [s.l.], v. 48, n. 2, p. 1196–1206, 2019.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-018-06859-z>
- ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, Ferroelectric, and Electrical Properties of  $\text{NiTiO}_3$  Ceramic. *Journal of Electronic Materials*, [s.l.], v.44, n.1, p. 271–280, 2015.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-014-3426-5>
- ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric and electrical characteristics of  $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ . *Physics Letters A*, [s.l.], v. 380, n. 31, p. 2437–2444, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.05.030>
- OTITOJU, T. A.; OKOYE, P. U.; CHEN, G.; LI, Y.; OKOYE, M. O.; LI, S. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Advanced ceramic components : Materials , fabrication , and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, [s.l.], v. 85, p. 34-65, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.002>
- BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Laser-induced Raman scattering in calcium titanate. *Solid State Communications*, [s.l.], v. 44, n. 6, p. 815–818, 1982

[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90280-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90280-0)

BALANIS, C. A. *Antenna Theory: Analysis and Design*. 4. ed., [s.l.], Hoboken, 2016.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 3. ed. Pondicherry, John Wiley & Sons, Inc., 2018

<https://doi.org/10.1002/9781119381860>

BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Impedance spectroscopy study of NaBa<sub>2</sub>V<sub>5</sub>O<sub>15</sub> ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 436, p. 226–232, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.028>

BELTRÁN-PITARCH, B.; MAASSEN, J.; GARCÍA-CAÑADAS, J. Comprehensive impedance spectroscopy equivalent circuit of a thermoelectric device which includes the internal thermal contact resistances. *Applied Energy*, [s.l.], v. 299, p. 1-11, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117287>

BENZINEB, M.; CHIKER, F.; KHACHAI, H.; MERADJI, H.; UĞUR, S.; NAQIB, S. H.; OMRAN, S. BIN.; WANG, X.; KHENATA, R. (2021). A comparative study of structural, thermal, and optoelectronic properties between zircon and scheelite type structures in SrMoO<sub>4</sub> compound: An ab-initio study. *Optik*, [s.l.], vol. 238, p. 1–13, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166714>

BEZERRA JUNIOR, M. H.; ABREU, T. O.; CARMO, F. F.; MORAIS, J. E. V.; OLIVEIRA, R. G. M.; SILVA, M. A. S.; ANDRADE, H. D.; QUEIROZ JUNIOR, I. S.; MOTA, J. C. M.; SOMBRA, A. S. B. Impedance spectroscopy analysis of an FeNbO<sub>4</sub> matrix with different additions of TiO<sub>2</sub> and the effects of temperature variation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [s.l.], v. 32, n. 5, p.5936–5944, 2021.

<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05314-w>

BOOK, G. *International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology*. 2. ed. [s.l.]: IUPAC, 2012.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. 5. ed. [s.l.]: Wiley, 2016.

CARTER, R. G. Microwave and RF Vacuum Electronic Power Sources. 1.ed. [s.l.]; Cambridge University Press, 2018.

CHEN, L. F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V; VARADAN, V. K. Microwave Electronics Measurement and Materials Characterization. 1. ed. [s.l.]Jonh Willey Sons, Ltd , 2004.

CHOI, G. K.; KIM, J. R.; YOON, S. H.; HONG, K. S. Microwave dielectric properties of scheelite (A=Ca, Sr, Ba) and wolframite (A=Mg, Zn, Mn)  $AMoO_4$  compounds. Journal of the European Ceramic Society, [s.l.] v. 27, p. 3063–3067, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.037>

CHU, X.; JIANG, J.; WANG, J.; WU, Y.; GAN, L.; ZHANG, T. A new high-Q $\times$ f  $Li_4NbO_4F$  microwave dielectric ceramic for LTCC applications. Ceramics International, [s.l.], v. 47, n. 3, p. 4344–4351, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.280>

DE AZEVEDO MARQUES, A. P.; MELO, D. M. A.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S.; JOYA, M. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Photoluminescent  $BaMoO_4$  nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM). Journal of Solid State Chemistry, [s.l.], v. 179, n. 3, p. 671–678, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.020>

DOLJIKOV, Y. S.; LETOKHOV, V. S.; MAKAROV, A. A.; MALINOVSKY, A. L.; RYABOV, E. A. Raman probing of overtone and combination bands to study the vibrational energy distribution produced by multiple-photon excitation. Chemical Physics Letters, [s.l.], v. 124, n. 4, p. 304–308, 1986. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)85022-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)85022-9)

DOLLASE, W. A. Solid state chemistry and its applications. 2. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. <https://doi.org/10.1107/S0108768185002476>

DROSSOS, G., WU, Z., & DAVIS, L. E. (1996). Theoretical and experimental investigation of cylindrical dielectric resonator antennas. Microwave and Optical Technology Letters, [s.l.], v. 13, n. 3, p. 119–123, 1996. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2760\(19961020\)13:3<119::AID-MOP3>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2760(19961020)13:3<119::AID-MOP3>3.0.CO;2-Q)

DU, Q.; TANG, Y.; LI, J.; FANG, W.; YANG, A.; CHEN, J.; FANG, L. A low- $\epsilon$  and high-Q microwave dielectric ceramic  $Li_2SrSiO_4$  with abnormally low sintering temperature. Journal

of the European Ceramic Society, [s.l.], v. 41, n. 15, p.7678–7682, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.049>

FECHINE, P. B. A. Avanços no desenvolvimento de nanomateriais. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2020.

FILHO, J. M. S.; RODRIGUES JUNIOR, C. A.; SOUSA, D. G.; OLIVEIRA, R. G. M.; COSTA, M. M.; BARROSO, G. C.; SOMBRA, A. S. B. Impedance Spectroscopy Analysis of  $Mg_4Nb_2O_9$  Ceramics with Different Additions of  $V_2O_5$  for Microwave and Radio Frequency Applications. *Journal of Electronic Materials*, [s.l.], v. 46, n. 7, p. 4344–4352, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5324-0>

FREITAS, D. B.; BEZERRA JÚNIOR, M. H.; OLIVEIRA, R. G. M.; MORAIS, J. E. V.; BESSA, V. L.; CARMO, F. F.; PEREIRA, M. S.; VASCONCELOS, I. F.; SILVA, M. A. S.; DE ANDRADE, H. D.; QUEIROZ JÚNIOR, I. S.; SILVA, R. S.; SOMBRA, A. S. B.

Impedance and Mössbauer spectroscopy study of  $BiCu_3Ti_3FeO_{12}$  dielectric matrix. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [s.l.], v. 32, n. 9, p. 11607–11615, 2021.

<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05768-y>

GHEORGHIU, F.; CIOMAGA, C. E.; AIRIMIOAEI, M.; QIAO, S.; KALENDRA, V.; BANYS, J.; AVADANEI, G.; MITOSERIU, L. *Ceramics International*, [s.l.], v. 44, n. 17, p. 20862–20870, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.091>

GU, H.; FENG, C.; ZHU, H. O.; ZHU, H.; DING, X.; WANG, L.; ZHOU, G.; WANG, M.; TA, S.; ZHANG, Q. Effect of Li nonstoichiometry and  $TiO_2$  addition on the microwave dielectric properties of  $Li_3PO_4$  ceramics. *Ceramics International*, [s.l.], v. 48, n. 14, p. 20332–20340, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.317>

GUO, H.; WANG, H.; CHEN, R.; GONG, Y.; YANG, M.; ZENG, Y.; HUANG, Z.; QI, J.; SHI, Q.; LU, T. Synthesis, characterization and sintering of  $Li_2TiO_3$  nanoparticles via low temperature solid-state reaction. *Ceramics International*, [s.l.], v. 46, n. 2, p. 1816–1823, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.157>

GUO, J.; SHI, L.; ZHAO, J.; WANG, Y.; TANG, K.; ZHANG, W.; XIE, C.; YUA, X. Applied Catalysis B : Environmental Enhanced visible-light photocatalytic activity of  $Bi_2MoO_6$  nanoplates with heterogeneous  $Bi_2MoO_{6-x}@Bi_2MoO_6$  core-shell structure. *Applied*

Catalysis B: Environmental, [s.l.], v. 224, p. 692–704, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.030>

GUO, J.; ZHOU, D.; WANG, H.; CHEN, Y.; ZENG, Y.; XIANG, F.; WU, Y.; YAO, X. Microwave and infrared dielectric response of temperature stable (1-x) BaMoO<sub>4</sub> - (x) TiO<sub>2</sub> composite ceramics. Journal of the American Ceramic Society, [s.l.], v. 95, n. 1, p. 232–237, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04760.x>

G, J.; ZHOU, D.; WANG, H.; YAO, X. Microwave dielectric properties of (1-x)ZnMoO<sub>4</sub>-xTiO<sub>2</sub> composite ceramics. Journal of Alloys and Compounds, [s.l.], v. 509, n. 19, p. 5863–5865, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.155>

HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, [s.l.], v. 4, n.8, p. 402–410, 1960. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1960.1124749>

HAO, W.; XU, P.; HAN, P.; WANG, M. Optimize the dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics by adjusting the conductivities of grains and grain boundaries. Journal of the European Ceramic Society, [s.l.], v. 43, n. 3, p.986–992, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.022>

IDREES, M.; NADEEM, M.; ATIF, M.; SIDDIQUE, M.; MEHMOOD, M.; HASSAN, M. M. Origin of colossal dielectric response in LaFeO<sub>3</sub>. Acta Materialia, [s.l.], v. 59, n. 4, p. 1338–1345, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.066>

JENA, P.; GUPTA, S. K.; NATARAJAN, V.; SAHU, M.; SATYANARAYANA, N.; VENKATESWARLU, M. Structural characterization and photoluminescence properties of sol-gel derived nanocrystalline BaMoO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup>. Journal of Luminescence, [s.l.], v. 158, p. 203–210, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.09.042>

JI, B.; WANG, C.; GU, S.; QI, Q.; ZHANG, Y.; ZHOU, H.; LUO, G.N. Effect of annealing on microstructure and thermal conductivity of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> and Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Nuclear Materials and Energy, [s.l.] v. 31, p. 101191- 101202, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2022.101191>

JIANG, Y.; LIU, H.; MUHAMMAD, R.; LUO, X.; SONG, K.; MAO, M.; SUN, S.;

BARZEGAR, H.; TAHERI-NASSAJ, E.; IQBAL, Y.; SUN, R.; WANG, D. Broadband and high-efficiency of garnet-typed ceramic dielectric resonator antenna for 5G / 6G communication application. *Ceramics International*, [s.l.], v. 48, n. 18, p. 26922–26927, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.396>

JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, [s.l.], v. 32, n. 14, p. 57-70, 1999. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>

JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. 1. ed . [s.l.]: London,1983.

JUNKER, G. P.; KISHK, A. A.; GLISSON, A. W. Input impedance of dielectric resonator antennas excited by a coaxial probe. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, [s.l.], v. 42, n. 7, p. 960–966, 1994. <https://doi.org/10.1109/8.299598>

KAMUTZKI, F.; SCHNEIDER, S.; BAROWSKI, J.; GURLO, A.; HANAOR, D. A. H. Silicate dielectric ceramics for millimetre wave applications. *Journal of the European Ceramic Society*, [s.l.], v. 41, n. 7, p. 3879–3894, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.048>

KAO, K. C. Dielectric Phenomena in Solids. 1. ed. [s.l.]: Elsevier Science, 2004.

KAO, K. C. Electric Polarization and Relaxation. *In*: KAO, Kwan Chi (Org.). Dielectric Phenomena in Solids. [s.l.]: Editora Elsevier Ltd, 2004. p. 41–114. <https://doi.org/10.1016/B978-012396561-5/50012-8>

KIANG, J.-F. Novel Technologies for Microwave and Millimeter — Wave Applications. 1. ed. [s.l.]: Springer US, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4156-8>

KUMAR, S.; VARMA, K. B. R. Dielectric relaxation in bismuth layer-structured BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ferroelectric ceramics. *Current Applied Physics*, [s.l.] v. 11, n. 2, p. 203–210, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.07.008>

LI, J.; WU, Q.; WANG, X.; WANG, B.; LIU, T. Journal of Colloid and Interface Science Metal-organic framework-derived Co/CoO nanoparticles with tunable particle size for strong low-frequency microwave absorption in the S and C bands. *Journal of Colloid And Interface Science*, [s.l.] v. 628, p.10–21, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.138>

LIU, J.; XU, J.; CUI, B.; YU, Q.; ZHONG, S.; ZHANG, L.; DU, S.; XU, D. Colossal permittivity characteristics and mechanism of (Sr, Ta) co-doped TiO<sub>2</sub> ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [s.l.] v. 31, n. 7, p. 5205–5213, 2020.

<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03080-9>

LIU, L.; GUO, W.; LI, H.; LIU, P.; QIN, S.; RONG, X.; LIU, T.; DU, J.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; WU, H.; YUE, Z. The effect of (Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)<sup>4+</sup> on the structure, Raman vibration, Terahertz time domain spectroscopy and dielectric properties for the Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic. *Ceramics International*, [s.l.], v. 49, n. 6, p. 10186–10192, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.230>

LIU, X.; LIEBERMANN, R. C. X-ray powder diffraction study of CaTiO<sub>3</sub> perovskite at high temperatures. *Physics and Chemistry of Minerals*, [s.l.], v. 20, p. 171–175, 1993.

LONG, S.; MCALLISTER, M.; SHEN, L. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, [s.l.], v. 31, n. 3, p. 406–412, 1983.

<https://doi.org/10.1109/TAP.1983.1143080>

LUK, K. M.; LEUNG, K. W. *Dielectric Resonator Antennas*. 1. ed. [s.n.]: Research Studies Press, 2003.

LUNKENHEIMER, P.; BOBNAR, V.; PRONIN, A. V.; RITUS, A. I.; VOLKOV, A. A.; LOIDL, A. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Physical Review B*, [s.n.] v. 66, n. 5, 2002 052101-0521054. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.052105>

MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 2005.

MAHATO, D. K.; DUTTA, A.; SINHA, T. P. Dielectric relaxation in double perovskite oxide, Ho<sub>2</sub>CdTiO<sub>6</sub>. *Bulletin of Materials Science*, [s.l.], v. 34, n. 3, p. 455–462, 2011.

<https://doi.org/10.1007/s12034-011-0109-1>

MARTINS, V. C.; OLIVEIRA, R. G. M.; CARMO, F. F.; SILVA, M. A. S.; PEREIRA, S. A.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; GOUVEIA, D. X.; SOMBRA, A. S. B. High thermal stability OF Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite in the microwave C-Band. *Journal of Physics and*

Chemistry of Solids, [s.l.] v. 125, p. 51–56, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.10.011>

MCNEALY, B. E.; HERTZ, J. L. On the use of the constant phase element to understand variation in grain boundary properties. *Solid State Ionics*, [s.l.] v. 256, p. 52–60, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.030>

MEYER, C.; GROS, Y.; BOCHU, B.; COLLOMB, A.; CHENAVAS, J.; JOUBERT, J. C.; MAREZIO, M. Synthesis, crystal structure, and mössbauer study of a series of perovskite-like compounds  $[ACu_3](M, Fe)_4O_{12}$ . *Physica Status Solidi (A)*, [s.l.] v. 48, n. 2, p. 581–586, 1978. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210480239>

MONCHAK, M.; DOLOTKO, O.; MÜHLBAUER, M. J.; BARAN, V.; SENYSHYN, A. Monoclinic  $\beta$ - $Li_2TiO_3$ : Neutron diffraction study and estimation of Li diffusion pathways. *Solid State Sciences*, [s.l.], v. 61, p. 161–166, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.09.008>

MONGIA, R. K.; BHARTIA, P. Dielectric resonator antennas—a review and general design relations for resonant frequency and bandwidth. *International Journal of Microwave and Millimeter-Wave Computer-Aided Engineering*, [s.l.], v. 4, n. 3, p. 230–247, 1994. <https://doi.org/10.1002/mmce.4570040304>

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 1. ed. [s.l.]: Wiley, 2003.

NING, F.; GAN, L.; YUAN, S.; QI, Z.; JIANG, J.; ZHANG, T. Correlation between vibrational modes of A-site ions and microwave dielectric properties in  $(1-x)$   $CaTiO_3-x(Li_{0.5}Sm_{0.5})TiO_3$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 729, p. 742–748, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.198>

NOBREGA, F. A. C.; ABREU, R. F.; COLARES, D. M.; SILVA, M. A. S.; CARMO, F. F.; ABREU, T. O.; NASCIMENTO, J. P. C.; SALES, J. C.; SILVA, R. S.; GOES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Influence of the addition of  $CaTiO_3$  on the microwave dielectric properties of the  $BaMoO_4$  matrix. *Materials Chemistry and Physics*, [s.l.], v. 289, p. 1-8, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126478>

NOGUEIRA, I. C.; CAVALCANTE, L. S.; PEREIRA, P. F. S.; JESUS, M. M.; RIVAS

MERCURY, J. M.; BATISTA, N. C.; LI, M. S.; LONGO, E. Rietveld refinement, morphology and optical properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$  crystals. *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v.46, n. 5, p. 1434–1446, 2013.

<https://doi.org/10.1107/S0021889813020335>

OKAMOTO, H.; SEKIMOTO, Y.; TASUMI, M. Assignment and anharmonicity analysis of overtone and combination bands observed in the resonance Raman spectra of carotenoids. *Spectrochimica Acta*, [s.l.], v. 50, p.1467–1473, 1994.

OLIVEIRA, R. G. M. Estudo das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica  $\text{BiVO}_4$  e os efeitos da adição de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$  para aplicações em engenharia de micro-ondas, 2019. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Telecomunicações) – Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

OLIVEIRA, R. G. M.; SILVA, R. A.; MORAIS, J. E. V.; BATISTA, G. S.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; ANDRADE, H. D.; QUEIROZ, JÚNIOR, I. S.; SINGH, C.; SOMBRA, A. S. B. Effects of  $\text{CaTiO}_3$  addition on the microwave dielectric properties and antenna properties of  $\text{BiVO}_4$  ceramics. [s.l.], v. 175, p. 107122- 107127, 2019

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107122>

OLIVEIRA, R. G. M.; SOUZA, D. C.; DE MORAIS, J. E. V.; BATISTA, G. S.; SILVA, M. A. S.; GOUVEIA, D. X.; TRUKHANOV, S.; TRUKHANOV, A.; PANINA, L.; SINGH, C.; ZHOU, D.; SOMBRA, A. S. B. High thermal stability of RF dielectric properties of  $\text{BiVO}_4$  matrix with added  $\text{ZnO}$ . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [s.l.], v. 31, n. 16, p. 13078–13087, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03858-x>

OMAR, M. F. M.; ZUBIR, I. A.; KAMAL, S.; AIN, M. F. A tri-hybrid of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgZrO}_3$  stair shaped half-cylindrical dielectric resonator antenna (SHCDRA) for wideband wireless communication systems. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, [s.l.], v. 35, p. 101187-101196, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2022.101187>

PANG, Y.; HUANG, J.; YANG, T.; ZHANG, Z. Journal of Materials Science & Technology Accurate assignment of double resonant Raman bands in Janus  $\text{MoSSe}$  monolayer from first-principles calculations. *Journal of Materials Science & Technology*, [s.l.], v. 131, p. 82–90, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.022>

PATHAK, D.; SINGH KUSHWAH, V. Wide band hybrid dielectric resonator antenna for C band using FR-4 material. *Materials Today: Proceedings*, [s.l.], v. 47, p. 6719–6723, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.120>

PENG, Z.; WANG, X.; ZHANG, F.; XU, S.; WANG, J.; WU, D.; LIANG, P.; WEI, L.; CHAO, X.; YANG, Z. Low dielectric loss, colossal permittivity, and high breakdown electric field in Al-doped  $Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$  ceramics. *Ceramics International*, [s.l.], v. 48, n. 15, p. 21947–21953, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.177>

PETOSA, A. *Dielectric Resonator Antenna Handbook*. 1.ed. [s.l.]: Artech House, 2007

PIOTROWSKI, W. M.; RISTIC, Z.; DRAMIĆANIN, M. D.; MARCINIAK, Ł. Modification of the thermometric performance of the lifetime-based luminescent thermometer exploiting  $Ti^{3+}$  emission in  $SrTiO_3$  and  $CaTiO_3$  by doping with lanthanide ions. *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 906, p. 164398-164406, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164398>

PONTEVEDRA, V.; PATIL, N. G.; FAROOQUI, M. N.; PATIL, N. G.; SANTANA, A.; AFONSO, P.; ZANIN, A.; WERNKE, R. ScienceDirect ScienceDirect ScienceDirect 2nd International Conference on Materials Manufacturing and Design Engineering A perspective on shaping of advanced ceramics by electro discharge A perspective on shaping of advanced ceramics by electro discharge . *Procedia Manufacturing*, [s.l.], v. 20, p. 65–72, 2018 <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.009>

POOLE, C.; DARWAZEH, I. *Microwave Active Circuit Analysis and Design*. 1. ed. [s.l.]: Elsevier, 2015.

POZAR, D. M. *Microwave Engineering*. 4. ed. [s.l.]: Wiley, 2012.

PUROHIT, V.; PADHEE, R.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric and impedance spectroscopy of  $Bi(Ca_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  ceramic. *Ceramics International*, [s.l.], v. 44, n. 4, p. 3993–3999, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.194>

PYATYSHEV, A. Y.. Stimulated overtone Raman scattering by polar modes in lithium tantalate. *Optical Materials*, [s.l.], v. 121 p. 111512-111517, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111512>

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

RING, T. A. Ceramic Powder Synthesis with Solid Phase Reactant. *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, [s.l.], v.1, p. 139–178, 1996. <https://doi.org/10.1016/b978-012588930-8/50007-3>

SAHOO, S.; DASH, U.; PARASHAR, S. K. S.; ALI, S. M. Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO<sub>3</sub> nano-ceramic prepared by high-energy ball milling. *Journal of Advanced Ceramics*, [s.l.], v. 2, n. 3, p. 291–300, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s40145-013-0075-8>

SASIDHARAN, S.; JYOTHI, G.; GOPCHANDRAN, K. G. Solution combustion synthesis and luminescence dynamics of CaTiO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> nanophosphors. *Journal of Luminescence*, [s.v.], v. 235, p. 118048-118057, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118048>

SCHLICKE, H. M. Quasi-degenerated modes in high- $\epsilon$  dielectric cavities. *Journal of Applied Physics*, [s.l.], v. 24, n. 2, p. 187–191, 1953. <https://doi.org/10.1063/1.1721236>

SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MARANA, N. L.; SILVA, R. O.; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S., LONGO, E.; ANDRÉS, J. Electronic structure and optical properties of BaMoO<sub>4</sub> powders. *Current Applied Physics*, [s.l.], v. 10, n. 2, p. 614–624, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.08.006>

SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. *Microwave Materials and Applications*. 1. ed. [s.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2017.

SEBASTIAN, M T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. 2. ed. Trivandrum: Elsevier Science, 2010.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). *Journal of Applied Physics*, [s.l.], v. 112, p. 074106-074112, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.4755799>

SILVA, M. A. S.; OLIVEIRA, R. G. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric and microwave properties of common sintering aids for the manufacture of thermally stable ceramics.

Ceramics International, [s.l.], v. 45, n. 16, p. 20446–20450, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.021>

SILVA, P. M. O.; FERNANDES, T. S. M.; OLIVEIRA, R. M. G.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Radiofrequency and microwave properties study of the electroceramic BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Materials Science & Engineering B, [s.l.], v. 182, p. 37–44, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.11.017>

SILVA, R. A.; OLIVEIRA, R. G. M.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition on the structural and electrical properties of CoTiO<sub>3</sub>. Composites Part B: Engineering, [s.l.], v. 176, p. 107286-107292, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107286>

SONG, N.; JIANG, E.; LIU, X.; ZUO, Y.; CHE, G.; LIU, C.; YAN, Y.; DONG, H. Ni<sub>2</sub>P QDs decorated in the multi-shelled CaTiO<sub>3</sub> cube for creating inter-shelled channel active sites to boost photocatalytic performance. Journal of Colloid and Interface Science, [s.l.], v. 584, p. 332–343, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.090>

SONI, A. K.; RAI, V. K. Promising light converting BaMoO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> phosphors for display and optical temperature sensing. Journal of Rare Earths. [s.l.], v. 36, n. 12, p. 1256-1263, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.034>.

SUN, T.; XIAO, B.; JIN, F.; XU, X.; WANG, F.; CHEN, N.; CHEN, X.; WANG, H. Ultralow-loss (1-x)CaWO<sub>4</sub>-xNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (x = 0.1, 0.2) microwave dielectric ceramic for LTCC applications. Journal of Materiomics, [s.l.], v. 7, n. 5, p. 1022–1028, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.006>

TOBY, B. H.; DREELE, R. B. V. GSAS-II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. Journal of Applied Crystallography, [s.l.], v. 46, p. 544–549, 2013. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>

TRUITT, A. Rf and microwave wireless systems . IEEE Microwave Magazine, [s.l.], v. 2, n. 3, p. 82-84, 2001 <https://doi.org/10.1109/mmw.2001.951553>

ULLAH, A.; LIU, H.; MANAN, A.; AHMAD, A. S.; PENGCHENG, Z.; HAO, H.; CAO,

M.; YAO, Z.; ULLAH, A.; JAN, A.; EMMANUEL, M.; IQBAL, J. Microwave dielectric properties of  $\text{Bi}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Ta}_{1.5})\text{O}_7\text{-TiO}_2$ -based ceramics for 5G cellular base station resonator application. *Ceramics International*, [s.l.], v. 47. n. 6, p. 8416–8423. 2021  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.206>

VADIM F. L.; VOVICHWILEY, A. J. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2012

VASCONCELOS, S. J. T.; SILVA, M. A. S.; DE OLIVEIRA, R. G. M.; JUNIOR, M. H. B.; DE ANDRADE, H. D.; JUNIOR, I. S. Q.; SINGH, C.; SOMBRA, A. S. B. High thermal stability and colossal permittivity of novel solid solution  $\text{LaFeO}_3/\text{CaTiO}_3$ . *Materials Chemistry and Physics*, [s.l.], v. 257, p.123339-123249, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123239>

WANG, D.; LI, L.; DU, M.; ZHAN, Y. A low-sintering temperature microwave dielectric ceramic for 5G LTCC applications with ultralow loss. *Ceramics International*, [s.l.], v. 47, n. 20, p. 28675–28684. 2021 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.027>

WANG, J.; QI, Q.; XIANG, M.; GU, S.; ZHANG, Y.; LUO, G. Influence of O-related defects introduced by reduction on release behavior of hydrogen isotopes in  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, [s.l.], v. 450, p. 81–84, 2019 <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.04.047>

WANG, J.; XU, Y.; LIU, H.; XIANG, M.; ZHOU, H.; ZHANG, Y.; LUO, G.; QI, Q. Influence of ion irradiations on the microstructure in the tritium breeder material  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, [s.l.], v. 450, p. 189–194. 2019  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.04.013>

XIAO, E.; LI, J.; WANG, J.; XING, C.; GUO, M.; QIAO, H.; WANG, Q.; QI, Z.; DOU, G.; SHI, F. Phonon characteristics and dielectric properties of  $\text{BaMoO}_4$  ceramic. *Journal of Materiomics*, [s.l.], v. 4, n. 4, p. 383–389. 2018 <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.08.004>

YUAN, X.-Z.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. 1. ed. New York: Springer London. 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-846-9>

YUHANG, X.; XIANGYU, Z.; HONGBO, Z.; MENGJIE, Z.; SHUO, M.; CHUNHUI, S. Luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{BaMoO}_4$  transparent glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s.l.], v. 500, p. 243–248. 2018  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.007>

ZHANG, P.; LI, H.; CHEN, X.; WEN, Q.; LI, C. A novel low-loss microwave dielectric ceramic  $\text{Ba}_{16}\text{ZrNb}_{12}\text{O}_{48}$ . *Journal of the European Ceramic Society*, [s.l.], v.41, n. 16, p. 165–170, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.015>

ZHENG, H.; CSETE DE GYÖRGYFALVA, G. D.; QUIMBY, R.; BAGSHAW, H.; UBIC, R.; REANEY, I.; YARWOOD, J. Raman spectroscopy of B-site order–disorder in  $\text{CaTiO}_3$ -based microwave ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, [s.l.], v. 23, n.14, p. 2653–2659, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00149-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00149-3)

ZHENG, HAORAN; YU, S.; LI, L.; LYU, X.; SUN, Z.; CHEN, S. Crystal structure, mixture behavior, and microwave dielectric properties of novel temperature stable  $(1 - x)\text{MgMoO}_4 - x\text{TiO}_2$  composite ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, [s.l.], v. 37, n. 15, p. 4661–4665, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.026>

ZHOU, W.; CAO, M.; WANG, H., HAO; H., YAO; Z.; LIU, H. Defect structure design of  $\text{TiO}_2$  ceramics with colossal permittivity by doping with Ti metal powder. *Ceramics International*, [s.l.], v. 48, n. 12, p. 16723–16729, 2022..  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.221>.

## ANEXO A – LISTA DA PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- DEPÓSITO DE PATENTE

- 01- Pedido de Patente no INPI para “Obtenção do compósito cerâmico  $YVO_4-TiO_2$  com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) na faixa de  $\pm 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$  para aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas”, REIS, W. V. S.; SOMBRA, A. S. B.; CARMO, F. F.; BARROS, H. O. B.; ABREU, T. O.; **NOBREGA, F. A. C.**; NASCIMENTO, J. P. C.; VASCONCELOS, S. J. T.. Protocolo: BR 10 2020 013746 8, Data do Depósito 03/07/2020;
- 02- Pedido de Patente no INPI para “Grande estabilidade térmica para operação na região de micro-ondas do compósito formado por  $(1-x) BaMoO_4 - (x) BiCu_3Ti_3FeO_{12}$ ”, **NOBREGA, F. A. C.**; SOMBRA, A. S. B.; FREITAS, D. B.; REIS, W. V. S.; NASCIMENTO, J. P. C.; SILVA, M. A. S; ABREU, T. O.; CARMO, F. F.. Protocolo: BR 10 2020 014030 2, Data do Depósito 06/07/2020;
- 03- Pedido de Patente no INPI para “Aumento da Estabilidade térmica da Matriz  $(0,80) BaMoO_4 - (0,20) CaTiO_3$  para operação em componentes na região de micro-ondas”, **NOBREGA, F. A. C.**; SOMBRA, A. S. B.; SILVA, M. A. S; NASCIMENTO, J. P. C.; ABREU, T. O.; CARMO, F. F.; MARTINS, V. C.; ABREU, R. F.. Protocolo: BR 10 2020 026703 5, Data do Depósito 24/12/2020;
- 04- Pedido de Patente no INPI para “Alta estabilidade estrutural e térmica da matriz de compósitos formados por  $Li_2TiO_3$  e  $BaMoO_4$  para operação de componentes em micro-ondas”, **NOBREGA, F. A. C.**; SOMBRA, A. S. B.; MARTINS, V. C.; SILVA, M. A. S; NASCIMENTO, J. P. C.; ABREU, T. O.; CARMO, F. F.; ABREU, R. F.; NOGUEIRA, F. E. A.; SALES, J. C.. Protocolo: BR 10 2021 006330 0, Data do Depósito 31/03/2021;
- 05- Pedido de Patente no INPI para “Aprimoramentos nas propriedades dielétricas e térmicas da matriz cerâmica  $(1-x) CaMoO_4 - (x) TiO_2$  para aplicações em engenharia de micro-ondas”, MARTINS, V. C.; SOMBRA, A. S. B.; NOGUEIRA, F. E. A.; **NOBREGA, F. A. C.**; ABREU, T. O.. Protocolo: BR 10 2021 010148 2, Data do Depósito 25/05/2021;
- 06- Pedido de Patente no INPI para “Estabilidade térmica do compósito cerâmico  $(1-x) La_2ZnTiO_6 - (x) TiO_2$  com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero na região de micro-ondas”, NOGUEIRA, F. E. A. ; SOMBRA, A. S. B. ; MARTINS, V. C. ; **NOBREGA, F. A. C.** ; ABREU, T. O.. Protocolo: BR 10 2021 015906 5, Data do Depósito 12/08/2021;
- 07- Pedido de Patente no INPI para “Crescimento da estabilidade térmica da matriz  $(Ba_2TiSi_2O_8)$  com adição de  $TiO_2$  para operação na região de micro-ondas”, ABREU, R. F.;

SOMBRA, A. S. B.; COLARES, D. M.; ABREU, T. O.; **NOBREGA, F. A. C.**; SILVA, A. J. O.; SATURNO, S. O.; SILVA, F. R.; NASCIMENTO, J. P. C.; MACHADO, Y. L..  
Protocolo: BR 10 2021 015932 4, Data do Depósito 12/08/2021;

08- Pedido de Patente no INPI para “Obtenção de nova matriz dielétrica  $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (silicato de estrôncio-titânio) com alta estabilidade térmica na região de micro-ondas”, SOMBRA, A. S. B.; ABREU, R. F.; SILVA, M. A. S; CARMO, F. F.; COLARES, D. M.; **NOBREGA, F. A. C.**; NASCIMENTO, J. P. C.; ABREU, T. O.. Protocolo: BR BR 10 2022 015899 1, Data do Depósito 26/09/2022;

09- Pedido de Patente no INPI para “ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA NOVA MATRIZ DIELÉTRICA  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  COM ADIÇÃO DE  $\text{CaTiO}_3$  COM APLICAÇÕES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS”, SOMBRA, A. S. B.; ABREU, R. F.; **NOBREGA, F. A. C.**; SATURNO, S. O.; ABREU, T. O.; COLARES, D. M.; NOGUEIRA, F. E. A.; NASCIMENTO, J. P. C.; SILVA, M. A. S; CARMO, F. F.. Protocolo: BR 10 2023 003130 7, Data do Depósito 17/02/2023;

10- Pedido de Patente no INPI para “Nova rota sintética do  $\text{BaMoO}_4$  a partir dos precursores  $\text{BaO}$  e  $\text{MoO}_3$ , por mecanossíntese”, **NOBREGA, F. A. C.**; SOMBRA, A. S. B.; ABREU, R. F.; MARTINS, V. C.; NASCIMENTO, J. P. C.; SALES, A. J. M.; CARMO, F. F.; SILVA, R. S.; SILVA, M. A. S. SALES, J. C.. Protocolo: BR 10 2023 013120 4, Data do Depósito 29/06/2023...

- ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

01- Improving the microwave dielectric properties of  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  with the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   
COLARES, D. M.; ABREU, R. F.; SILVA, F. R.; ABREU, T. O.; **NOBREGA F. A. C.**; FREITAS, D. B.; NASCIMENTO, J. P. C.; OLIVEIRA, F. G. S.; VASCONCELOS, I. F.; GHOSH, A.; VASCONCELOS, S. J. T.; SALES, J. C.; SILVA, R. S.; SOMBRA, A. S. B..  
Journal of Electromagnetic Waves and Applications, 36, p. 221 – 331, (2021).  
<https://doi.org/10.1080/09205071.2021.1968958>;

02- Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) for microwave applications  
ABREU, R. F.; ABREU, T. O.; COLARES, D. da M.; SATURNO, S. O.; NASCIMENTO, J. P. C.; **NOBREGA, F. A. C.**; GHOSH, A.; VASCONCELOS, S. J. T.; SALES, J. C.; ANDRADE, H. D.; QUEIROZ JÚNIOR, I. S.; SOMBRA, A. S. B.. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 32, 7034 – 7048, (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05414-7>;

03- Influence of the addition of  $\text{CaTiO}_3$  on the microwave dielectric properties of the  $\text{BaMoO}_4$  matrix

**NOBREGA, F. A. C.**; ABREU, R. F.; COLARES, D. M.; SILVA, M. A. S.; CARMO, F. F.; ABREU, T. O.; NASCIMENTO, J. P. C.; SALES, J.C.; SILVA, R. S.; GOES, J. C.; SOMBRA, A.S.B.. Materials Chemistry and Physics, 289, 126478, (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126478>;

04- Evaluation of the Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ceramic matrix for radiofrequency and microwave applications

ABREU, R. F.; **NOBREGA, F. A. C.**; COLARES, D. M.; SATURNO, S. O.; NASCIMENTO, J. P. C.; ABREU, T. O.; GHOSH, A.; CARMO, F. F.; SILVA, M. A. S.; SALES, A. J. M.; SILVA, R. S.; SOMBRA, A. S. B..  
Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 34, (2023).  
<https://doi.org/10.1007/s10854-023-09925-3...>

## ANEXO B – GRAVURAS REFERENTE AS PRODUÇÕES CIENTÍFICAS



03/07/2020 870200083402  
19:21  
  
29409161919664903

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de  
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

**Número do Processo:** BR 10 2020 013746 8

**Dados do Depositante (71)**

---

**Depositante 1 de 1**

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 03/07/2020 às 19:21, Petição 870200083402

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** Obtenção do compósito cerâmico YVO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (tf) na faixa de  $\pm 10$ ppm/°C para aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas

**Resumo:** Esta invenção está inserida na área de materiais cerâmicos dielétricos com aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas. Os compósitos de YVO 4 foram fabricados com adições de TiO 2 nas proporções em mol de 5%, 10%, 20%,30% e 40%. A estabilidade térmica dos compósitos na região de micro-ondas foi estudada através do coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( t f ) utilizando a metodologia desenvolvida por Silva-Fernandes-Sombra (SFS) e suas propriedades dielétricas foram determinadas por meio da técnica descrita por Hakki-Coleman. O compósito de 80%YVO 4 + 20% TiO 2 apresentou t f de +6,96 ppm/°C indicando sua estabilidade térmica, permissividade relativa (e') de 12,06, perda dielétrica (tgδ) de  $4,50 \times 10^{-3}$  e frequência de operação ressonante de 4,89 GHz conferindo-lhe potencialidade para ser utilizado em dispositivos que operam na faixa de micro-ondas sem ter sua frequência de operação alterada com a variação de temperatura.

**Figura a publicar:** 1



09/07/2020 870200085429  
12:59  
  
29409161919664679

## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2020 014030 2

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 09/07/2020 às 12:59, Petição 870200085429

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** Grande estabilidade térmica para operação na região de micro-ondas do com- pósito formado por  $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$

**Resumo:** Nesta invenção compósitos cerâmicos obtidos pela mistura de  $\text{BaMoO}_4$  com adições de  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  nas proporções de 2,0; 2,2; 2,4; 2,6 e 2,8 % em mol foram fabricados pelo método de reação do estado sólido com calcinação a 600 °C e sinterização a 900 °C. Suas propriedades dielétricas foram investigadas pela técnica de Hakki-Coleman, e sua estabilidade térmica foi analisada pelo método Silva- Fernandes-Sombra (SFS), ambas na região de micro-ondas. Foi observado que os compósitos com adições de 2,2; 2,4 e 2,6 de  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  apresentam valores de  $\epsilon''$  iguais a -8,48; +4,30 e +9,17 ppm/°C, respectivamente. Além disso, esses compósitos apresentaram permissividade relativa na faixa de 10,29 a 10,81 e perdas dielétricas na faixa de  $2,18 \times 10^{-3}$  a  $3,29 \times 10^{-3}$ , em que suas frequências de operação estão na faixa de 8,36 a 8,15 GHz. O que confere a estes compósitos propriedades dielétricas e estabilidade térmica adequadas para serem empregados em componentes que operem na região de micro-ondas.

**Figura a publicar:** 3



24/12/2020 870200161411  
13:19  
  
29409161927078767

## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2020 026703 5

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 24/12/2020 às 13:19, Petição 870200161411

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de** Aumento da Estabilidade térmica da Matriz (0,80) BaMoO 4 – (0,20)

**Utilidade (54):** CaTiO 3 para operação em componentes na região de micro-ondas

**Resumo:** Nesta invenção, compósitos cerâmicos obtidos pela mistura de BaMoO 4 com adições de CaTiO 3 nas proporções de 10; 20; 40; 60 e 80 % em mol foram fabricados pelo método de reação do estado sólido com calcinação a 600 °C e sinterização a 900 °C ambos por 4 horas. As propriedades dielétricas das amostras foram investigadas pela técnica de Hakki-Coleman e a estabilidade térmica foi analisada pelo método Silva-Fernandes-Sombra (SFS), ambas na região de micro-ondas. Foi observado que o compósito com adição de 20% de CaTiO 3 apresentou valor de  $\epsilon' f$  igual a +3,48 ppm/°C. Além disso, esse compósito apresentou permissividade relativa de 7,58 e perda dielétrica de  $6,93 \times 10^{-4}$  com frequência de operação em 9,72 GHz. O que demonstra que este compósito apresenta propriedades dielétricas e estabilidade térmica adequadas para ser utilizado em componentes que operem na região de micro-ondas.

**Figura a publicar:** 2



31/03/2021 870210030367  
22:02  
  
29409161931774896

## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 006330 0

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 31/03/2021 às 22:02, Petição 870210030367

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de** Alta estabilidade estrutural e térmica da matriz de compósitos

**Utilidade (54):** formados por  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  e  $\text{BaMoO}_4$  para operação de componentes em micro-ondas

**Resumo:** Nesta invenção, três compósitos cerâmicos apresentam valores de propriedades dielétricas distintos e ambos apresentam boa estabilidade térmica para estas propriedades na região de micro-ondas, estes compósitos de fórmula geral  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  onde cada fase cerâmica foram sintetizados pelo método de reação de estado sólido a partir dos precursores ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$  e  $\text{MoO}_3$ ). Com as fases cerâmicas sintetizadas os compósitos foram obtidos nas seguintes composições  $(0,68) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,32) \text{BaMoO}_4$ ,  $(0,60) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,40) \text{BaMoO}_4$  e  $(0,50) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,50) \text{BaMoO}_4$ . As propriedades dielétricas dos compósitos foram avaliadas pela técnica de Hakki-Coleman e a estabilidade térmica foi analisada através do coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\epsilon''_f$ ), ambas na região de micro-ondas. Foi observado que os compósitos apresentam permissividades ( $\epsilon'$ ) na faixa de 12,32 a 13,17. Os valores de  $\epsilon''_f$  foram +8,85; +1,35 e -4,46 ppm/°C, ambos com valores entre -10 a +10 ppm/°C, comprovando que os compósitos  $(1-x) \text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x) \text{BaMoO}_4$  apresentam boa estabilidade térmica. O que demonstra que estes compósitos apresentam propriedades dielétricas e estabilidade térmica adequadas para ser utilizados como dispositivos que operem na região de micro-ondas.

**Figura a publicar:** 4



25/05/2021 870210047336  
18:47  
  
29409161934832170

## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 010148 2

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 25/05/2021 às 18:47, Petição 870210047336

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** Aprimoramentos nas propriedades dielétricas e térmicas da matriz cerâmica  $(1-x)\text{CaMoO}_4 - (x)\text{TiO}_2$  para aplicações em engenharia de micro-ondas.

**Resumo:** Nesta invenção, os compósitos cerâmicos foram obtidos pela mistura de  $\text{CaMoO}_4$  com adições de  $\text{TiO}_2$  nas proporções de 8%; 12% e 20% em relação massa/massa.

O material  $\text{CaMoO}_4$  foi fabricado pelo método de reação do estado sólido com calcinação a 900 °C, e os compósitos foram sinterizados a 1200 °C. Realizou-se estudos das propriedades dielétricas pela técnica de Hakki-Coleman, e sua estabilidade térmica analisada pelo método Silva-Fernandes-Sombra (SFS). Observou-se que o compósito com adição de 8% de  $\text{TiO}_2$  apresentou valor de  $\zeta_f$  igual a -5,9 ppm/°C, ou seja, há uma baixa variação da frequência de operação ressonante com a variação de temperatura. Além disso, esses compósitos apresentaram permissividade relativa na faixa entre 9 a 20 e perdas dielétricas abaixo de  $10^{-4}$ , operando na faixa de frequência em média de 5 GHz. Esses valores demonstram que esses materiais mostraram propriedades dielétricas e estabilidade térmica adequadas para serem utilizadas como componentes em dispositivos que operem na região de micro-ondas.

**Figura a publicar:** 02



12/08/2021 870210073672  
12:11  
  
29409161937578185

## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 015906 5

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 12/08/2021 às 12:11, Petição 870210073672

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** Estabilidade térmica do compósito cerâmico  $(1-x) \text{La}_2\text{ZnTiO}_6 - (x)\text{TiO}_2$  com coeficiente de temperatura da frequência ressonante  $(f)$  próximo de zero na região de micro-ondas

**Resumo:** No trabalho descrito, o compósito cerâmico obtido pelos precursores  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$  com adições de  $\text{TiO}_2$ , na proporção de 22% de  $\text{TiO}_2$  e 78% de  $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$  em mol foi fabricado pelo método de reação do estado sólido, com calcinação a  $1150^\circ\text{C}$  e sinterização a  $1300^\circ\text{C}$ . As propriedades dielétricas do compósito cerâmico foram estudadas pela técnica de Hakki-Coleman, sua estabilidade térmica foi estudada pelo coeficiente de temperatura na frequência ressonante  $(f)$  através do método Silva-Fernandes-Sombra (SFS), ambas na região de micro-ondas.

Foi observado que o compósito apresenta permissividade dielétrica  $(\epsilon_r)$  igual a 22,79 e perda dielétrica  $(\text{tg } \epsilon)$  igual a  $4,41 \times 10^{-3}$ . O coeficiente de temperatura do compósito apresentou o valor de  $\epsilon_f$  igual a  $-2,35 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . Após esses estudos, é confirmado que este compósito tem propriedade dielétrica adequada para ser utilizado em componente na região de micro-ondas com estabilidade térmica

**Figura a publicar:** 2



12/08/2021 870210073769  
15:18  
  
29409161937578525

## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 015932 4

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 12/08/2021 às 15:18, Petição 870210073769

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** Crescimento da estabilidade térmica da matriz ( $Ba_2TiSi_2O_8$ ) com adição de  $TiO_2$  para operação na região de micro-ondas

**Resumo:** Algumas cerâmicas avançadas estão sendo utilizadas como dispositivos na região de micro-ondas, mas o problema é que a grande maioria destas não tem estabilidade térmica. No entanto, é necessário sintetizar um compósito cerâmico que opere na região de micro-ondas e tenha estabilidade térmica. Para solucionar este problema, nesta invenção é apresentado um novo compósito cerâmico, formado pela a matriz  $Ba_2TiSi_2O_8$  com adição de óxido de titânio ( $TiO_2$ ), que opere na região de micro-ondas e tenha estabilidade térmica. O compósito cerâmico foi sintetizado pela reação do estado sólido, em que os reagentes precursores  $BaCO_3$ ,  $SiO_2$  e  $TiO_2$  foram calcinados a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, após a calcinação a difração de Raios-X caracterizou a formação da matriz  $Ba_2TiSi_2O_8$ . Confirmada a formação da fase, foram adicionados  $TiO_2$  na matriz e formando peças cilíndricas que foram sinterizadas a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. Após a síntese foram obtidos compósitos formados pelo  $Ba_2TiSi_2O_8$  e com adições de  $TiO_2$  nas proporções de 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%, que logo em seguida foram medidas sua estabilidade térmica. A estabilidade térmica foi obtida pelo método de Silva-Fernandes-Sombra (SFS) em uma faixa de  $30$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . O coeficiente de temperatura da frequência de ressonante (tf) da amostra pura apresentou um valor de  $-47\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Tendo seu melhor resultado a amostra  $Ba_2TiSi_2O_8$  com 35% de  $TiO_2$  com o tf igual a  $+6,29\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . Desta forma, devido sua estabilidade térmica esse compósito tem potencial para aplicações em circuitos eletrônicos que operem na região de micro-ondas.

**Figura a publicar:** 2



26/09/2022 870220087557  
10:12  
000421955843098

## Cumprimento de exigência decorrente de exame formal

Número do Processo: BR 10 2022 015899 1

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

### Referência Petição

---

**Pedido :** BR102022015899-1

### Documentos anexados

---

Tipo Anexo	Nome
Esclarecimento	esclarecimento.pdf
Relatório Descritivo	RELATO_DESCRITIVO_STS_corrigido_final.pdf
Resumo	RESUMO_STS_corrigido.pdf

### Declaração de veracidade

---

Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 26/09/2022 às 10:12, Petição 870220087557



UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO CEARÁ

**ufcinova**®

Declaração

**Processo :BR 10 2022 015899 1**

**Titular : UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (BR/CE)**

**De acordo com a exigência 2.5 na RPI 2692 dia 06/09/2022  
o novo título da patente**

**Título da patente : Obtenção de nova matriz dielétrica Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> com alta  
estabilidade térmica na região de micro-ondas**

Fortaleza, 26 de setembro de 2022



17/02/2023 870230014569  
15:46  
  
29409161960926500

## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 003130 7

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 17/02/2023 às 15:46, Petição 870230014569

**Dados do Pedido**

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA NOVA MATRIZ DIELÉTRICA  $Ba_2TiSi_2O_8$  COM ADIÇÃO DE  $CaTiO_3$  COM APLICAÇÕES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

**Resumo:** Este trabalho apresenta a proposta de patente de um novo compósito formado pela a matriz cerâmica  $Ba_2TiSi_2O_8$  (BTS) com adições de  $CaTiO_3$  (CTO) nas proporções de 1%, 3%, 5% e 9% em massa. A síntese do estado sólido foi empregada na produção do  $Ba_2TiSi_2O_8$  (BTS). Na síntese da matriz cerâmica BTS foram utilizados os seguintes materiais precursores:  $BaCO_3$  (99.99%, Vetec),  $TiO_2$  (99.8%, Aldrich), e  $SiO_2$  (99.9%, Aldrich). Os pós oriundos da mistura foram submetidos ao processo de moagem (360 rpm/4h) no moinho de alta energia Fritsch Pulverisette 5. Ao findar deste processo os pós foram calcinados (1100 oC/6h), em seguida compactados via pressão uniaxial (22, 20 utilizada para analisar MPa) e sinterizados (1200 oC/4h). A difração Raios-X (XRD) foi as estruturas das amostras, e através do Refinamento Rietveld as fases foram identificadas e os parâmetros da rede foram obtidos. O coeficiente de temperatura da frequência de ressonante ( $t f$ ) das amostras foi calculado para estudar a estabilidade térmica dos materiais de acordo com o método de Silva-Fernandes-Sombra (SFS). O BTS apresentou um  $t f = -47,00$  ppm/oC. Entretanto, o melhor resultado foi obtido na amostra BTS5 (95% de  $Ba_2TiSi_2O_8 + 5\%$  de CTO),  $t f = -9.579$  ppm/oC. Através do método de Hakki-Coleman foi possível obter a permissividade dielétrica e tangente de perdas das amostras, na região de micro-ondas. O BTS5 apresentou os seguintes resultados:  $\epsilon_r = 11,69$ ,  $\tan \delta = 1,06 \times 10^{-2}$ . Por fim, de acordo com os resultados apresentados e pela alta estabilidade térmica, é possível inferir que BTS5 possui potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos que operem na

**Figura a publicar:** 03



29/06/2023 870230056554  
14:59  
  
29409162305757626

## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 013120 4

### Dados do Depositante (71)

---

Depositante 1 de 1

**Nome ou Razão Social:** UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

**Qualificação Jurídica:** Instituição de Ensino e Pesquisa

**Endereço:** Av da universidade, 2853 - Benfica

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60020-181

**País:** Brasil

**Telefone:** (85) 3366-9434

**Fax:** (85) 3366-9941

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 29/06/2023 às 14:59, Petição 870230056554

**Dados do Pedido**

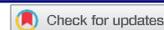
---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** Nova rota sintética do BaMoO<sub>4</sub> a partir dos precursores BaO e MoO<sub>3</sub>, por mecanossíntese

**Resumo:** Nesta invenção, quatro fases cerâmicas foram sintetizadas por mecanossíntese a partir dos precursores BaO e MoO<sub>3</sub>. Os precursores BaO e MoO<sub>3</sub> foram pesados na proporção estequiométrica para obtenção da fase cerâmica BaMoO<sub>4</sub>, em seguida, foram colocados em reatores com esferas de zircônio, fechados e levados a um moinho planetário. Foram sintetizadas quatro amostras de BaMoO<sub>4</sub> com 6, 8, 10 e 12 horas de moagem, respectivamente. As amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), seus resultados mostram que os picos de difração correspondem a fase cerâmica BaMoO<sub>4</sub>, os difratogramas experimental e calculado são correspondentes e os residuais apresentam baixos de ruídos. Os resultados dos parâmetros de refinamento de R<sub>Wp</sub> e R<sub>Bragg</sub> apresentam valores de  $\chi^2$  abaixo de 1,18 e valores de R<sub>Wp</sub> e R<sub>Bragg</sub> abaixo de 5 e 7 %, respectivamente, mostrando valores aceitáveis para a confirmação das fases. Os valores dos parâmetros de rede concordam com a sistema tetragonal do BaMoO<sub>4</sub> em que os ângulos axiais são  $\alpha = \beta = \gamma$  e as dimensões da célula unitária são  $a = b \neq c$ . A técnica de Size-Strain plot demonstra que os tamanhos de cristalito são abaixo de 27 nm e suas micro deformações apresentam valores abaixo de 0,00006 % em que as amostras tem alta homogeneidade. Conclui-se pela primeira vez que o BaMoO<sub>4</sub> pode ser sintetizado por mecanossíntese a partir dos precursores BaO e MoO<sub>3</sub> por no mínimo 6 horas de moagem.

**Figura a publicar:** 5



## Improving the microwave dielectric properties of $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ with the addition of $\text{Bi}_2\text{O}_3$

D. da M. Colares <sup>a,b</sup>, R. F. Abreu <sup>a,b</sup>, F. R. Silva <sup>d</sup>, T. O. Abreu <sup>b,c</sup>,  
 F. A. C. Nobrega <sup>b,c</sup>, D. B. Freitas<sup>a,b</sup>, J. P. C. do Nascimento<sup>b,d</sup>, F. G. S. Oliveira<sup>e</sup>,  
 I. F. Vasconcelos<sup>e</sup>, A. Ghosh<sup>f</sup>, S. J. T. Vasconcelos<sup>c,d</sup>, J. C. Sales <sup>g</sup>, R. S. Silva<sup>h</sup> and  
 A. S. B. Sombra <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Brazil;

<sup>b</sup>LOCEM-Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus PICI, Fortaleza, Ceará, Brazil; <sup>c</sup>Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Brazil; <sup>d</sup>Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Brazil; <sup>e</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Technology Center, Federal University of Ceará Campus do Pici, Fortaleza, Brazil; <sup>f</sup>LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Central Analítica, Physics Department, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, Brazil; <sup>g</sup>Department of Civil Engineering, State University of Vale do Acaraú, Center for Exact Sciences and Technology; <sup>h</sup>Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, Sao Cristóvão, SE, Brazil

### ABSTRACT

In this work, the influence of the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the dielectric properties in the microwave range of  $\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  (BCTFO) ceramic matrix and its potential application as a dielectric resonator antenna are analysed. X-ray diffraction shows that a reaction between BCTFO and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  occurs that results in the formation of new crystalline phases. The morphology of the samples is studied by field-emission scanning electron microscopy and demonstrates a dependence of the grain size on the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content. From the Mössbauer spectroscopic analysis, it is found that the  $\text{Fe}^{3+}$  ions replace the  $\text{Ti}^{4+}$  in the crystalline structure. The addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  also reduces the dielectric permittivity ( $\epsilon_r$ ), dielectric loss ( $\tan \delta$ ) and the coefficient of the resonance frequency ( $\tau_i$ ) values. Finally, numerical simulations are carried out in order to obtain the antenna parameters and they demonstrate that BCTFO could be a potential candidate for devices operating in the S-band.

### ARTICLE HISTORY

Received 27 January 2021  
 Accepted 12 August 2021

### KEYWORDS

$\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  (BCTFO);  
 antennas; microwave;  
 composite; dielectric  
 resonator antenna (DRA)

## 1. Introduction

Electroceramic materials are known to exhibit interesting physical properties, such as electro-optical, acoustic-optical and non-linear dielectric effects, superconductivity and magnetism, which allow them to be applied in a wide range of applications. In particular, the dielectric properties of electroceramics, such as high permittivity and low losses, are crucial because they enable reductions in the size and cost of electronic components.

**CONTACT** R. F. Abreu  roterdan.fernandes@gmail.com  Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, 60755-640



## Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) for microwave applications

R. F. Abreu<sup>1,4,\*</sup>, T. O. Abreu<sup>2,4</sup>, D. da M. Colares<sup>1,4</sup>, S. O. Saturno<sup>1,4</sup>, J. P. C. do Nascimento<sup>3,4,\*</sup> , F. A. C. Nobrega<sup>2</sup>, A. Ghosh<sup>6</sup>, S. J. T. Vasconcelos<sup>3,4</sup>, J. C. Sales<sup>5</sup>, H. D. de Andrade<sup>7</sup>, I. S. Queiroz Júnior<sup>7</sup>, and A. S. B. Sombra<sup>4,7</sup>

<sup>1</sup> Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE 60755-640, Brazil

<sup>2</sup> Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

<sup>3</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, CE, Brazil

<sup>4</sup> LOCEM - Telecommunications and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Campus Pici, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE 60455-760, Brazil

<sup>5</sup> Department of Civil Engineering, Center for Exact Sciences and Technology, State University of Vale do Acaraú, Sobral, CE, Brazil

<sup>6</sup> LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Central Analítica, Physics Department, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, CE 60440-554, Brazil

<sup>7</sup> Federal University of Semi-arid Region, UFERSA, Mossoró, RN 59625-900, Brazil

Received: 2 December 2020

Accepted: 28 January 2021

Published online:

15 February 2021

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

### ABSTRACT

This work presents the dielectric properties of  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  in the Radiofrequency (RF) and Microwave (MW) regions. X-ray diffraction analysis showed that the material was obtained as a single-phase without the presence of spurious phases. Complex impedance spectroscopy demonstrated that there was no significant change of permittivity with temperature, whereas the dielectric loss was less than 1. Nyquist diagrams were modelled through an equivalent circuit using two associations of R-CPE related to the grain and the grain boundary effects. The MW analysis showed  $\epsilon_r^0 = 11.01$  and  $\tan \delta = 4.55 \times 10^{-2}$ , values that are close to the results obtained in the RF region. Moreover, the  $\epsilon_r$  value for  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  was equal to  $-47$  ppm/°C which is close to the values adequate for a microwave device application. The numerical simulation demonstrated the operation of the material as a Dielectric Resonator Antenna (DRA), where a reflection coefficient below  $-10$  dB, a realised gain of 6.739 dBi, a bandwidth of 452.96 MHz and a radiation efficiency around 100% were observed. The results indicate that  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  would be an interesting candidate in microwave operating devices in the C-band, as well as in devices operating in RF.

Address correspondence to E-mail: roterdan.fernandes@gmail.com; jpquimico3@gmail.com

 Springer

<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05414-7>



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchemphys](http://www.elsevier.com/locate/matchemphys)

## Influence of the addition of CaTiO<sub>3</sub> on the microwave dielectric properties of the BaMoO<sub>4</sub> matrix

F.A.C. Nobrega<sup>a,c,\*</sup>, R.F. Abreu<sup>b,c</sup>, D.da M. Colares<sup>b,c</sup>, M.A.S. Silva<sup>a,c</sup>, F.F. do Carmo<sup>a,c</sup>, T.O. Abreu<sup>a,c</sup>, J.P.C. do Nascimento<sup>c,d</sup>, J.C. Sales<sup>e</sup>, R.S. Silva<sup>f</sup>, J.C. Goes<sup>c</sup>, A.S.B. Sombra<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Brazil

<sup>b</sup> Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, 60755-640, Brazil

<sup>c</sup> LOCEM-Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceara (UFC), Campus PICI, P. O. Box 6030, Fortaleza, Ceará, 60455-760, Brazil

<sup>d</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>e</sup> State University of Vale do Acaraú, Center for Exact Sciences and Technology, Department of Civil Engineering, Brazil

<sup>f</sup> Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil

### HIGHLIGHTS

- BaMoO<sub>4</sub> - CaTiO<sub>3</sub> composites demonstrated thermal-stability in the microwave region.
- New LTCC materials were obtained based on BaMoO<sub>4</sub> and CaTiO<sub>3</sub> phases.
- DRAs investigated can be used in S and C-band applications.

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Ceramic composite, barium molybdate, calcium titanate, dielectric properties

### ABSTRACT

This work presents the study of the dielectric properties in the microwave region (MW) of BaMoO<sub>4</sub> ceramic and composites with CaTiO<sub>3</sub> (CTO). The BaMoO<sub>4</sub> matrix was synthesized by solid state reaction and characterized by X-ray diffraction. Ceramic composites were obtained by adding 20–80 mol% of CTO in the BaMoO<sub>4</sub> matrix. The Silva-Fernandes-Sombra method was used to measure the resonant frequency temperature coefficient ( $\tau_f$ ), and the BaMoO<sub>4</sub> composite with 20% CTO showed an adequate value of relative dielectric permittivity ( $\epsilon_r = 8.90$ ), low dielectric loss tangent ( $\tan \delta = 9.89 \cdot 10^{-4}$ ) and  $\tau_f$  close to zero ( $\tau_f = 3.48 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). BMO and its composites were applied as dielectric resonator antennas, and their far-field parameters were obtained through numerical simulation.

### 1. Introduction

Dielectric ceramics have attracted great attention from research and industry sectors due to their high values of permittivity and low values of dielectric loss, characteristics that give these ceramics the possibility of miniaturization and applications in various electronic circuits [1–5].

Barium molybdate, BaMoO<sub>4</sub> (BMO) is one of the most important inorganic materials among the molybdate families. This ceramic has a Scheelite-like structure and has numerous applications including solid state lasers, optical fibers, among others [6,7]. In the microwave region (MW) the BMO has the following properties: low relative dielectric permittivity ( $\epsilon_r = 9.84$ ), low loss tangent ( $\tan \delta = 5 \cdot 10^{-4}$ ), and moderate

value of the temperature coefficient of the resonant frequency ( $\tau_f - 64 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), properties that are relevant for applications in devices that in this frequency range [8,9].

The  $\tau_f$  of the BMO is far from the value considered ideal  $-10 < \tau_f < 10 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ , however, there is the possibility of obtaining a compound in this range of values, through the manufacture of ceramic composites with other ceramic materials with values of  $\tau_f$  positive. Many titanates from the perovskite family have positive  $\tau_f$  values such as CaTiO<sub>3</sub> (CTO) [1]. Thus, they are promising candidates for the fabrication of a ceramic composite with  $\tau_f$  close to zero. CTO was chosen because of its wide range of technological applications, from microwaves to radio frequencies, and for its dielectric interesting properties:  $\epsilon_r = 156.83$ ,  $\tan \delta$

\* Corresponding author. Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Brazil.

E-mail addresses: [aleksonnobreaga@gmail.com](mailto:aleksonnobreaga@gmail.com) (F.A.C. Nobrega), [roterdan.fernandes@gmail.com](mailto:roterdan.fernandes@gmail.com) (R.F. Abreu).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126478>

Received 3 May 2022; Received in revised form 24 June 2022; Accepted 28 June 2022

Available online 1 July 2022

0254-0584/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Evaluation of the Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ceramic matrix for radiofrequency and microwave applications

R. F. Abreu<sup>1,2</sup>, F. A. C. Nobrega<sup>2,3</sup>, D. da M. Colares<sup>1,2</sup>, S. O. Saturno<sup>1,2</sup>, J. P. C. do Nascimento<sup>2,4,\*</sup> , T. O. Abreu<sup>2,3</sup>, A. Ghosh<sup>5</sup>, F. F. do Carmo<sup>2</sup>, M. A. S. Silva<sup>2</sup>, A. J. M. Sales<sup>2</sup>, R. S. Silva<sup>6</sup>, and A. S. B. Sombra<sup>2,6</sup>

<sup>1</sup> Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

<sup>2</sup> LOCEM-Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus PICI, P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará 60455-760, Brazil

<sup>3</sup> Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Brazil

<sup>4</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>5</sup> LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Central Analítica, Physics Department, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, Ceará 60440-554, Brazil

<sup>6</sup> Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

Received: 22 September 2022

Accepted: 19 January 2023

Published online:

4 February 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

### ABSTRACT

This paper reviews the dielectric properties of Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (STS) ceramic in the radio frequency (RF) and microwave (MW) regions. X-ray diffraction (XRD) analysis is used to demonstrate that a small secondary phase of SrTiO<sub>3</sub> is present in a synthesised STS ceramic. Complex impedance spectroscopy is performed, and the typical permittivity values of ceramic materials are observed. Nyquist diagrams are fitted based on an equivalent circuit using two associations of R-CPE related to the grain and the grain boundary effects. A dependence study of the changes in AC conductivity with frequency at different temperatures demonstrates that the conduction process is thermally activated, and a value of 1.0 eV is obtained for the activation energy. In the MW range, we observe values of  $\epsilon_r = 12.7$ ,  $\tan \delta = 1.3 \times 10^{-2}$ , and  $s_f = -6.1$  ppm/°C, indicating interesting properties for applications in devices that operate in the MW region. A numerical simulation is employed to evaluate STS ceramic as a dielectric resonator antenna, and we observe a reflection coefficient of below -10 dB, a realised gain of 4.6 dBi, a bandwidth of 475 MHz, and a radiation efficiency of around 75%. The properties of the STS matrix presented here indicate that this ceramic would be a suitable candidate for the operation of devices in the C-band, as well as in devices operating in the RF range.

Address correspondence to E-mail: [jpquimico3@gmail.com](mailto:jpquimico3@gmail.com)

<https://doi.org/10.1007/s10854-023-09925-3>

 Springer