



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

WELLINGTON VIANA DE SOUSA

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DA
MATRIZ YVO_4 E SEUS COMPÓSITOS (YVO_4-TiO_2) COMO FUNÇÃO DA
TEMPERATURA PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS**

FORTALEZA

2023

WELLINGTON VIANA DE SOUSA

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DA MATRIZ
YVO₄ E SEUS COMPÓSITOS (YVO₄-TiO₂) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA
PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para 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)

- S698i Sousa, Wellington Viana de.
Investigação das propriedades estruturais e dielétricas da matriz YVO4 e seus compósitos (YVO4-TiO2) como função da temperatura para aplicações em engenharia de micro-ondas / Wellington Viana de Sousa. – 2023.
100 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. Ortovanadato de ítrio. 2. Compósito eletrocerâmico. 3. Estabilidade térmica. 4. DRA. I. Título.
CDD 540
-

WELLINGTON VIANA DE SOUSA

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DA MATRIZ
YVO₄ E SEUS COMPÓSITOS (YVO₄-TiO₂) COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA
PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Aprovada em 21/12/2023.

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. Glendo de Freitas Guimarães

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Ao Deus todo poderoso, infinito e atemporal.

Aos meus pais, Solon e Elza.

A minha amada esposa Ana Sofia.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua graça, seu amor, sua infinita sabedoria e por ter me sustentado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra por seu grande profissionalismo, dedicação e por ter me oportunizado desenvolver este trabalho no LOCEM.

Aos professores participantes da banca examinadora: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, Prof. Dr. Dieric dos Santos de Abreu, Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva e Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães, pelas valiosas sugestões e considerações.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química da UFC, pelo exemplo, dedicação e ensinamentos.

Aos amigos Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva e Dr. João Paulo Costa do Nascimento, pelo profissionalismo, seus valiosos conselhos, ensinamentos, correções e contribuições durante esta caminhada.

Aos amigos e colegas do LOCEM por todo o apoio e colaboração, em especial ao Felipe Félix, Tallison, Helenilson, Ronaldo, Daniel, Juscelino, Alekson, Sebastião, Roterdan e Samantha. E em notável, ao amigo Lucas Holanda pelo incentivo e apoio nas etapas decisivas deste trabalho.

Ao Laboratório de Raios X/UFC pela disponibilidade nas medições de difração de raios-x e a Central Analítica/UFC pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), campus Aracati, pelo apoio do afastamento das minhas atividades laborais como professor de Química.

Aos meus pais, Solon e Elza, pela dedicação de uma vida e por sempre confiarem e torcerem por mim.

À minha esposa, Ana Sofia, por seu apoio incondicional, amor, leveza, paciência, dedicação e toda compreensão apresentada durante cada etapa deste trabalho.

RESUMO

O estudo das propriedades dielétricas das cerâmicas tem crescido com o desenvolvimento de setores como eletrônica, telecomunicação e computação. O ortovanadato de ítrio (YVO_4) é um material cerâmico que tem sido largamente investigado por suas propriedades ópticas, mas pouco explorado por suas propriedades elétricas. Este trabalho descreve a síntese, a caracterização estrutural e a investigação do comportamento dielétrico na região de radiofrequência (RF) e de micro-ondas (MW) do YVO_4 na forma de compósito com TiO_2 : YVO_4 - TiO_2 (YVT $_x$, com $x=10, 20, 30$ e 40 % em mol de TiO_2). Os materiais também foram avaliados como antenas ressoadoras dielétricas (DRA). Por meio da Difração de Raios X e do refinamento Rietveld, comprovou-se a obtenção do YVO_4 como fase pura. Para os compósitos, confirmou-se a presença do TiO_2 e do $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ como fase secundária em pequena proporção, variando entre 1,15 a 3,62 % em massa. O comportamento elétrico em RF por espectroscopia de impedância indicou a presença de processos termicamente ativados entre 200 e 440 °C. Entre 100 e 180 °C, identificou-se comportamento típico de material com coeficiente de temperatura positivo da resistividade (PTCR). Em temperatura ambiente, o YVO_4 e os compósitos exibiram permissividade (ϵ') colossal ($> 10^4$) na região de baixa frequência ($f < 100\text{Hz}$) sendo atribuído aos processos de polarização de carga espacial e apresentaram $\text{tg } \delta < 1$ (tangente de perda) quando $f > 100$ kHz. A variação da condutividade com a frequência seguiu a lei de Jonscher. Os diagramas de Nyquist foram bem ajustados por meio de circuito elétrico equivalente constituído por um elemento resistor (R) conectado em paralelo por um elemento constante de fase (CPE) e combinados em série com outro sistema R-CPE, indicando a região de grão e contorno de grão do material. O YVT40 a 10 kHz com Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC) de $-24 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ e o YVT20 a 10 MHz (TCC = $20 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) apresentaram as melhores estabilidades térmicas da capacitância em RF. Os compósitos também tiveram suas propriedades dielétricas caracterizadas na região de MW por meio da técnica Hakki-Coleman e coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) determinado pelo método de Silva-Fernandes-Sombra. Os compósitos apresentaram $\epsilon_r \approx 12$ e $\text{tg } \delta$ entre 10^{-2} e 10^{-3} . O YVT20 exibiu elevada estabilidade térmica da frequência ressonante com $\tau_f = 6,96 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$. Nos testes de DRA e simulação numérica, o YVT20 apresentou alta eficiência de radiação (95,49 %), tornando-se um candidato potencial para aplicações em comunicação sem fio que opere na banda C (4 – 8 GHz).

Palavras-chave: ortovanadato de ítrio; compósito eletrocerâmico; estabilidade térmica; DRA.

ABSTRACT

The study of the electric properties of ceramics has increased with the development of sectors such as electronics, telecommunications, and computing. Yttrium orthovanadate (YVO_4) is a ceramic material that has been widely investigated for its optical properties, but its electrical properties have been little explored. This work describes the synthesis, structural characterization, and investigation of the dielectric behavior in the radiofrequency (RF) and microwave (MW) region of YVO_4 in the form of a composite with TiO_2 : YVO_4 - TiO_2 (YVT $_x$, with $x=10, 20, 30$ and 40 mol% TiO_2). The materials were also evaluated as dielectric resonator antennas (DRA). Through X-ray diffraction and Rietveld refinement, it was confirmed that YVO_4 was obtained as a pure phase. For the composites, the presence of TiO_2 and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ was confirmed as a secondary phase in small proportion, varying between 1.15 and 3.62% by weight. The electrical behavior in RF by impedance spectroscopy indicated the presence of thermally activated processes between 200 and 440 °C. Between 100 and 180 °C, the typical behavior of a material with a positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) was identified. At room temperature, YVO_4 and the composites exhibited colossal ϵ' ($> 10^4$) in the low-frequency region ($f < 100$ Hz) being attributed to space charge polarization processes and presented $\tan \delta < 1$ (loss tangent) when $f > 100\text{kHz}$. The variation of conductivity with frequency followed Jonscher's law. The Nyquist diagrams were well adjusted using an equivalent electrical circuit consisting of a resistor element (R) connected in parallel by a phase constant element (CPE) and combined in series with another R-CPE system, indicating the grain and boundary region grain of the material. The YVT40 at 10 kHz with a Capacitance Temperature Coefficient (TCC) of $-24 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ and the YVT20 at 10 MHz (TCC = $20 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) presented the best thermal stability of the capacitance in RF. The composites also had their dielectric properties characterized in the MW region using the Hakki-Coleman technique and the resonance frequency temperature coefficient (τ_f) was determined using the Silva-Fernandes-Sombra method. The composites presented $\epsilon_r \approx 12$ and $\tan \delta$ between 10^{-2} and 10^{-3} . YVT20 exhibited high thermal stability of the resonant frequency with $\tau_f = 6.96 \text{ ppm }^\circ\text{C}^{-1}$. In DRA and numerical simulation tests, YVT20 exhibited high radiation efficiency (95.49%), making it a promising candidate for wireless communication applications operating in the C band (4 – 8 GHz).

Keywords: yttrium orthovanadate; electroceramic composite; thermal stability; DRA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Capacitor de placas paralelas no (a) vácuo e na (b) presença de material dielétrico	17
Figura 2	– Tipos de mecanismos de polarização	18
Figura 3	– Ilustração dos mecanismos de polarização (sc=carga espacial; dip=dipolar; ion=iônica; optic=eletrônica) e o comportamento da permissividade em função da frequência	20
Figura 4	– Representação policristalina dos possíveis modelos que podem explicar a permissividade colossal do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)	23
Figura 5	– Modelo de Heywang-Jonker para explicação do efeito PTCR de materiais policristalinos	25
Figura 6	– Plano complexo da impedância complexa	26
Figura 7	– Diagrama de Nyquist exemplificativo para combinação de circuito equivalente R-C em paralelo conectado em série a outro sistema R-C	27
Figura 8	– Diagrama de Nyquist representando três processos de relaxação e circuito equivalente contendo elemento constante de fase (CPE)	28
Figura 9	– Representação da estrutura tetragonal tipo zircão do YVO_4	34
Quadro 1	– Abreviação das formulações químicas dos compósitos de $\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$	38
Figura 10	– Representação do sistema utilizado para as medidas elétricas em micro-ondas de acordo com o método Hakki-Coleman	42
Figura 11	– Representação do sistema utilizado para as medidas de τ_f de acordo com o método de Silva-Fernandes-Sombra	43
Figura 12	– Esquema representativo para os testes dos materiais como DRA: (a) medida da DRA por uma antena monopolo; (b) modelo utilizado na simulação do software HFSS	44
Figura 13	– Difratoograma de raios-x com refinamento Rietveld para o YVO_4 calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e sinterizado a $1200, 1300$ e $1400\text{ }^\circ\text{C}$	46
Figura 14	– Análise de DRX para a série de compósitos YVT. (a) Identificação das	48

fases. (b) Difratogramas com refinamento Rietveld	
Figura 15 – Micrografias das amostras sinterizadas com fator de ampliação em 10000x: (a) YVO1200; (b) YVO1300; (c) YVO1400; (d) YVT10; (e) YVT20; (f) YVT30 e (g) YVT40	51
Figura 16 – Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X e micrografias para: (a) e (b) YVT20; (c), (d) e (e) YVT30	53
Figura 17 – ϵ' em função da frequência na temperatura de 30 °C (a, b) e a 440 °C (c, d) para a série de compósitos YVT	56
Figura 18 – Espectro da $\text{tg } \delta$ à 30 C para os compósitos YVT	59
Figura 19 – Variação da ϵ' com a temperatura na faixa de 200 a 440 °C nas frequências de 1 Hz (a), 1 kHz (b), 10 kHz (c) e 1 MHz (d) para a série de compósitos YVT	60
Figura 20 – Espectro de Z'' na faixa de 200 a 440 °C para o (a) YVT10. Picos de relaxação dielétrica da Z'' para a série de compósitos YVT em determinadas temperaturas: (b) 260 °C, (c) 300 °C e (d) 400 °C	61
Figura 21 – Gráfico da impedância complexa na temperatura de 400 °C com modelo teórico ajustado para o (a) YVO ₄ , (b) YVT10, (c) YVT20, (d) YVT30 e (e) YVT40; (f) representação dos elementos R-CPE do circuito elétrico equivalente	63
Figura 22 – Espectro de σ' para a série de compósitos YVT na temperatura de (a) 30 °C e (b) 440°C. Variação da σ' com a temperatura na faixa de 200 a 440 °C na frequência de (c) 1 Hz e (d) 1 MHz	65
Figura 23 – Gráfico combinado do módulo imaginário e impedância imaginária para o YVT40 em diferentes temperaturas	66
Figura 24 – Gráfico de Arrhenius dos picos de Z'' e σ_{dc} para as amostras de (a) YVO ₄ , (b) YVT10, (c) YVT20, (d) YVT30, (e) YVT40 e (f) todas as amostras	67
Figura 25 – Variação do TCC para frequências específicas do (a) YVT10 e (b) YVO ₄ , YVT20, YVT30 e YVT40	69
Figura 26 – Variação das propriedades dos compósitos por causa da adição de TiO ₂ . (a)	

<p>% m $Y_2Ti_2O_7$; (b) ϵ' a 1 e 1 kHz; (c) $\tan \delta$ a 1, 1K e 100 KHz; (d) ϵ' a 100 kHz; (e) σ' a 1Hz (f) R_g e R_{gb} obtidos do circuito elétrico equivalente. As medidas de ϵ' são na $T = 400^\circ C$</p>	71
<p>Figura 27 – Variação da ϵ' com a temperatura na faixa de 100 a 180 °C nas frequências de 1 Hz (a), 1 kHz (b), 10 kHz (c) e 1 MHz (d) para a série de compósitos YVT</p>	72
<p>Figura 28 – Variação da σ' com a temperatura na faixa de 100 a 180 °C nas frequências de 1 Hz, 1 kHz e 10 kHz para as composições (a) YVT10, (b) YVT20, (c) YVT30 e (d) YVT40</p>	73
<p>Figura 29 – Variação do τ_f para a série dos compósitos YVT</p>	76
<p>Figura 30 – Dados experimentais e simulados de coeficiente de reflexão (S_{11}) para a série dos compósitos YVT</p>	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Parâmetros de rede e de refinamento Rietveld para a(s) amostra(s) de YVO ₄ calcinada e sinterizadas	46
Tabela 2	– Parâmetros de rede, composição das fases e parâmetros de refinamento para a série dos compósitos YVT	49
Tabela 3	– Medidas de densidade experimental, teórica e relativa para os YVO ₄ e compósitos YVT	54
Tabela 4	– ϵ' e $\text{tg } \delta$ para frequências específicas à 30 °C para os compósitos YVT	57
Tabela 5	– Parâmetros de R-CPE do modelo teórico ajustado do circuito equivalente para o YVO ₄ e compósitos na temperatura de 400 °C	63
Tabela 6	– Energia de ativação em diferentes faixas de temperatura obtidas a partir da σ_{dc} e frequência máxima da Z' para a fase pura e compósitos	68
Tabela 7	– Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC) em frequências específicas para o YVO ₄ e compósitos YVT	70
Tabela 8	– Propriedades dielétricas na região de micro-ondas obtidas pelo método de Hakki-Coleman para a série dos compósitos de YVT	75
Tabela 9	– Parâmetros de antena obtidos da simulação numérica para a série dos compósitos YVT	78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	Características gerais dos materiais cerâmicos dielétricos	16
3.2	Permissividade gigante/colossal	22
3.3	Efeito PTCR	24
3.4	Dielétricos na região de radiofrequência (RF)	25
3.5	Dielétricos na região de micro-ondas (MW)	31
3.6	Síntese e fabricação de materiais cerâmicos	32
3.7	Ortovanadato de ítrio (YVO₄)	33
3.8	Materiais compósitos e o dióxido de titânio (TiO₂)	35
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1	Síntese e fabricação de peças cerâmicas da fase pura de YVO₄	37
4.2	Fabricação das peças cerâmicas do compósito YVO₄-TiO₂ (YVT)	38
4.3	Caracterização estrutural	38
4.3.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	38
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	39
4.4	Picnometria	39
4.5	Espectroscopia de Impedância para região de radiofrequência	40
4.6	Técnicas experimentais para a região de micro-ondas (MW)	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Caracterização estrutural	45
5.1.1	<i>Difração de Raios-X (DRX) e refinamento Rietveld</i>	45

5.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e densidade relativa</i>	51
5.2	Estudo dielétrico na região de radiofrequência	56
5.2.1	<i>Permissividade real (ϵ') e perda dielétrica ($Tg \delta$)</i>	56
5.2.2	<i>Impedância imaginária (Z''), diagrama de Nyquist e circuito elétrico equivalente</i>	61
5.2.3	<i>Condutividade real (σ'), Gráfico combinado de Z'' e M'' e Energia de Ativação</i>	64
5.2.4	<i>Coefficiente de Temperatura da Capacitância (TCC)</i>	69
5.2.5	<i>Fase secundária</i>	70
5.2.6	<i>Efeito PTCR (Coeficiente de Temperatura Positivo da Resistividade)</i>	72
5.3	Estudo dielétrico na região de micro-ondas	74
5.3.1	<i>Medidas (di)elétricas e estabilidade térmica da frequência de ressonância</i>	74
5.3.2	<i>Antenas Ressonadoras Dielétricas - Simulação HFSS</i>	77
6	CONCLUSÃO	79
7	PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS	81
	APÊNDICE A – ESPECTRO DE Z'' PARA TODAS AS AMOSTRAS	90
	APÊNDICE B – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE	91
	APÊNDICE C – GRÁFICO COMBINADO DE Z'' E M''	92
	APÊNDICE D – COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA TODAS AS AMOSTRAS	93
	APÊNDICE E – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	94

1 INTRODUÇÃO

A manufatura de novos materiais cerâmicos e investigação das propriedades potencialmente úteis desempenham papel fundamental no desenvolvimento científico e tecnológico contemporâneo. Esses materiais se destacam por suas características elétricas, magnéticas e/ou ópticas e encontram aplicações em diferentes áreas como, por exemplo, na luminescência de longa duração (Rojas-Hernandez *et al.*, 2018), na comunicação 5G (Wang *et al.*, 2021), como marcadores na identificação de resíduos de armas de fogo (Lucena *et al.*, 2022) e até mesmo como biocerâmicas na área da saúde (Punj, Singh e Singh, 2021).

A importância das propriedades elétricas dos materiais cerâmicos mantém o campo da pesquisa ativa, focado na investigação e adaptação dessas propriedades para o desenvolvimento de materiais eletricamente funcionais (Psarras, 2018). Como resultado, as pesquisas sobre materiais cerâmicos como dielétricos para dispositivos que operam na região de radiofrequência e de micro-ondas estão em ascensão, impulsionadas pelos avanços na indústria eletrônica e microeletrônica, bem como em setores ligados à telecomunicação e computação (Moulson, A. J.; Herbert, 2003).

Dentre as propriedades elétricas para aplicações na região de micro-ondas e radiofrequência, destacam-se a permissividade elétrica (ϵ_r), a perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (σ_f). Muitas pesquisas buscam materiais com elevada ϵ_r , baixa perda e σ_f próximo de zero visando aplicações como comunicação sem fio, GPS e monitoramento militar (Rodrigues *et al.*, 2016; Sebastian, 2008), enquanto outras buscam cerâmicas de baixa ϵ_r para aplicações em ondas milimétricas desde que tenham σ_f próximo de zero (Ao *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2021). Outra aplicação dos materiais cerâmicos é como antena ressoadora dielétrica (DRA) tendo em vista o progresso da telecomunicação em micro-ondas e a transmissão por satélite (Sales *et al.*, 2020).

O ortovanadato de ítrio (YVO_4) é um material cerâmico que possui excelentes características ópticas e por isso tem sido amplamente estudado como material hospedeiro na luminescência (Medvedev *et al.*, 2020; Rajendra e Pandurangappa, 2020; Rajendra, Pandurangappa e Monika, 2018; Tegus, Amurisana e Zhiqiang, 2019). Por outro lado, as propriedades elétricas do YVO_4 na região de micro-ondas (Jacob, Mazierska e Krupka, 2005; Zhou *et al.*, 2015, 2016) e, especialmente, em radiofrequência (Gayathri *et al.*, 2016; Shannon *et al.*, 1991) ainda têm sido pouco exploradas. O YVO_4 possui $\epsilon_r = 11,03$ (em micro-ondas) e $\sigma_f = -61,3 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Zhou *et al.*, 2016). Para ampliar suas potencialidades e aplicações, a produção de YVO_4 na forma de compósitos cerâmicos pode ser proveitosa para o

aprimoramento de suas propriedades. A fabricação de materiais compósitos é um caminho bastante utilizado pela comunidade científica em virtude das novas características e especificidades do novo material produzido (Egbo, 2021; Narayana e Gupta Burela, 2018).

Nessa perspectiva, o dióxido de titânio (TiO_2) possui propriedades elétricas, como elevada permissividade relativa ($\epsilon \approx 100$), baixa perda dielétrica ($\text{tg}\delta \approx 3 \times 10^{-4}$) e $\tau_f = +400 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ (Sebastian, M. T.; Silva, M. A. S.; Sombra, 2017), que o credencia como um excelente material para formação de compósitos com o YVO_4 . Esses compósitos resultam em propriedades otimizadas, inclusive aumento da estabilidade térmica devido ao τ_f altamente positivo do TiO_2 que se contrapõe ao τ_f negativo do YVO_4 alcançando τ_f próximo de zero. O TiO_2 vem sendo utilizado em diversas matrizes cerâmicas com essas características (Tan *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2015).

A Química de Materiais tem contribuição fundamental no desenvolvimento de novos materiais envolvendo desde a síntese e a compreensão dos aspectos estruturais (composição química, arranjos atômicos e ligação química) até a investigação e a caracterização das propriedades. De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a Química de Materiais pode ser definida como “a aplicação da Química para síntese, caracterização, processamento e entendimento do uso de materiais, particularmente daqueles com propriedades físicas úteis ou potencialmente úteis” (Day, Interrante e West, 2009).

Diante desse cenário, esta tese descreve a síntese, a caracterização estrutural e a investigação do comportamento dielétrico na região de radiofrequência e de micro-ondas do YVO_4 na forma de compósito com TiO_2 ($\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$) a partir das adições de 10, 20, 30 e 40 % em mol de TiO_2 . A síntese da fase pura foi feita por meio da reação em estado sólido e a série das peças dos compósitos foram fabricados por sinterização. As propriedades estruturais das amostras foram analisadas por difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e picnometria.

As propriedades (di)elétricas na região de radiofrequência foram investigadas por espectroscopia de impedância em uma ampla faixa de temperatura que abrangeu desde a temperatura ambiente até 440°C bem como sua estabilidade térmica da capacitância por meio do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC, do inglês, *temperature coefficient of capacitance*). As propriedades (di)elétricas em micro-ondas foram determinadas por meio da técnica Hakki-Coleman e a sua estabilidade térmica da frequência ressonante por meio do τ_f . Os materiais foram avaliados como antenas ressoadoras dielétricas (DRA, do inglês, *dielectric resonator antenna*).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar estruturalmente e investigar as propriedades elétricas na região de radiofrequência e de micro-ondas do ortovanadato de ítrio (YVO_4) e dos compósitos $\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$ (YVT) visando as aplicações como cerâmicas dielétricas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o YVO_4 via reação em estado sólido e fabricar a série dos compósitos YVT_x ($x = 10, 20, 30$ e 40% em mol de TiO_2) por sinterização;
- Caracterizar a estrutura do YVO_4 e dos compósitos YVT por meio de DRX, refinamento Rietveld, MEV e picnometria;
- Determinar e investigar as propriedades dielétricas do YVO_4 e YVT na região de radiofrequência por espectroscopia de impedância e na região de micro-ondas por meio do método Hakki-Coleman;
- Avaliar a estabilidade térmica da capacitância na região de radiofrequência por meio da determinação do TCC e a estabilidade térmica da frequência ressonante em micro-ondas por meio do τ_f .
- Investigar o YVO_4 e os compósitos YVT como antenas ressoadoras dielétricas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Características gerais dos materiais cerâmicos dielétricos

Os materiais podem ser classificados em três categorias, de acordo com sua capacidade de permitir o transporte de carga elétrica: condutores, semicondutores e isolantes. Os materiais dielétricos são comumente classificados como materiais isolantes e desempenham papel importante em diversos dispositivos eletrônicos (Psarras, 2018).

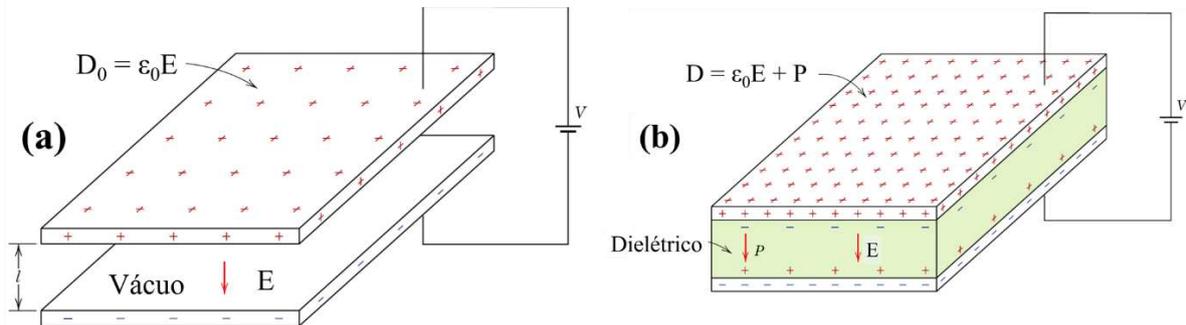
Moulson e Herbet (2003) definem os dielétricos como materiais com baixa condutividade (alta resistividade elétrica), ao invés de denominá-los simplesmente de isolantes. Os autores diferenciam os dielétricos dos isolantes destacando que o isolante é aquele utilizado principalmente por sua característica de manter um condutor separado de outro condutor enquanto que o dielétrico cumpre funções úteis em circuitos eletrônicos como capacitores, osciladores, dentre outros dispositivos usados em equipamentos eletrônicos e em setores da computação e comunicação.

As cerâmicas são materiais sólidos formados por elementos metálicos e não metálicos que são produzidos após aplicação de calor ou de calor e pressão. A origem da palavra cerâmica vem do grego *keramikos* que significa “matéria queimada” e sugere justamente que a obtenção do material é alcançada após um tratamento térmico a alta temperatura (Barsoum, 2003). As características gerais dos materiais cerâmicos são: dureza (resistência a ser riscada) relativamente elevada, porém são suscetíveis à fratura (ausência de ductibilidade); isolantes térmicos e isolantes elétricos (dielétricos); estáveis quimicamente e resistentes a elevadas temperaturas (refratários), mais do que os metais e os polímeros; e podem apresentar comportamento magnético e óptico. As cerâmicas são frequentemente utilizadas por suas características dielétricas (Callister, 2016).

O material dielétrico é comumente empregado como capacitor, que é um elemento de circuito elétrico utilizado para armazenamento de cargas. Quando uma diferença de potencial (V) é aplicada em um capacitor de placas paralelas de área A, separadas por um meio isolante de distância l (lê-se “éle”), uma placa fica carregada positivamente enquanto a outra fica carregada negativamente. O campo elétrico (E) resultante é direcionado da carga positiva para negativa (Figura 1). A capacitância correspondente está relacionada com a quantidade de carga armazenada (Q) em função de V aplicada, conforme equação 1:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

Figura 1 - Capacitor de placas paralelas no (a) vácuo e na (b) presença de material dielétrico.



Fonte: adaptado de William D. Callister, Jr. (2009).

Quando o meio isolante é o vácuo (Fig. 1a), a densidade de cargas na superfície (D_0) (também chamado de deslocamento elétrico) é proporcional ao campo elétrico por uma constante dielétrica ou permissividade elétrica do vácuo ($\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$). Assim, a permissividade pode ser entendida como uma medida da capacidade de um meio em permitir o armazenamento de carga sob um campo elétrico aplicado. Quando o meio isolante é um dielétrico (Fig. 1b), a densidade de cargas (D) aumenta em função da polarização (P) que o material dielétrico sofre sob a influência do campo elétrico (William D. Callister, Jr., 2009).

O aumento da densidade de cargas pode ser entendida da seguinte forma: (I) as cargas do dielétrico são deslocadas de sua posição de equilíbrio, se polarizam e se alinham ao campo elétrico aplicado; (II) as cargas negativas e positivas da superfície do dielétrico interagem com a superfície positiva e negativa da placa, respectivamente; (III) as cargas livres (Q_l) das placas sentem efeito de anulação com as cargas da superfície do dielétrico; (IV) como a diferença de potencial aplicada é a mesma, há um novo acúmulo de cargas livres (Q'_l) sobre as placas paralelas para recompor a mesma tensão aumentando a densidade de cargas. A imagem da Figura 1b esquematiza esse maior número de cargas livres (Q'_l) positivas e negativas sobre as placas metálicas com a presença do dielétrico em comparação com as cargas livres (Q_l) acumuladas sobre a superfície das placas quando o meio isolante é o vácuo (Fig. 1a).

A capacitância entre as placas considerando o vácuo e o dielétrico é descrito, respectivamente, nas equações 2 e 3:

$$C_0 = \frac{Q_l}{V} = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (2)$$

$$C = \frac{Q'_l}{V} = \epsilon \frac{A}{l} \quad (3)$$

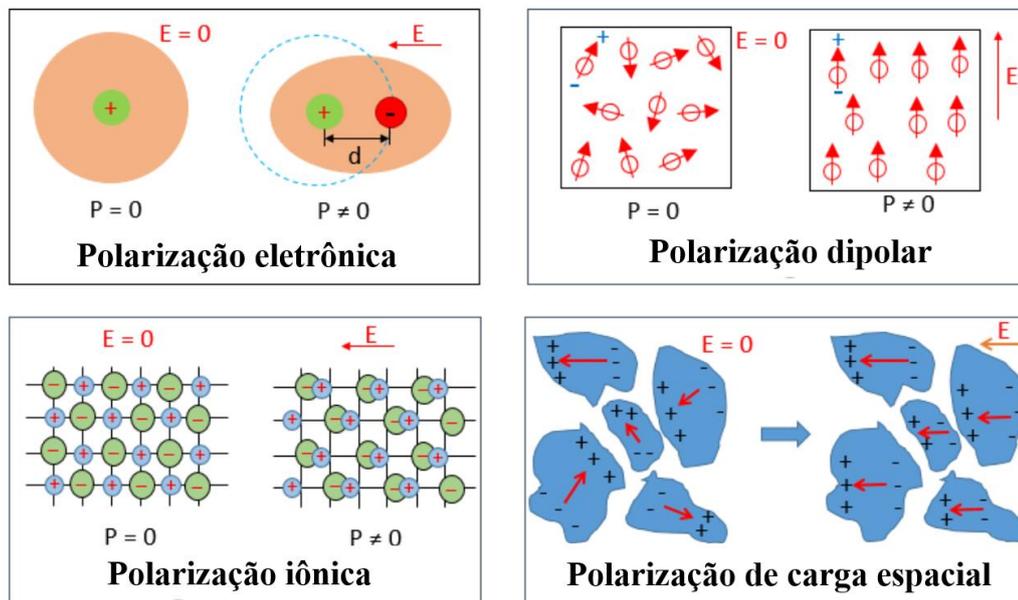
em que C_0 e C é a capacitância no vácuo e no meio dielétrico, respectivamente; Q_l e Q'_l são as cargas livres nas superfícies das placas paralelas de área A e distância l sob a mesma diferença de potencial V quando o meio é o vácuo e o material dielétrico, respectivamente; ϵ_0 e ϵ é a permissividade do vácuo e do material dielétrico, respectivamente. A permissividade do dielétrico é sempre maior do que a do vácuo e, portanto, a relação entre elas fornece a permissividade relativa (ϵ_r), conforme equação 4:

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

A ϵ_r é maior do que a unidade e representa o aumento na capacidade de armazenamento de energia pela inserção do meio dielétrico.

A polarização é o fenômeno que define a natureza de um material dielétrico quando submetido a um campo elétrico externo. A Figura 2 apresenta os diferentes mecanismos de polarização que se baseiam no tipo de material e nos constituintes que sofrem polarização. É comum o uso de diferentes nomes para se referir ao mesmo tipo de polarização: polarização eletrônica = óptica; polarização dipolar = orientacional; polarização iônica = atômica; polarização de carga espacial = interfacial (Wilson *et al.*, 2019).

Figura 2 - Tipos de mecanismos de polarização.



Fonte: adaptado de Cai (2016).

Na Figura 2 é apresentada a configuração do dielétrico na ausência ($E = 0$) e na presença (E) do campo elétrico. Quando $E = 0$, as cargas do material dielétrico se encontram distribuídos aleatoriamente. Quando $E \neq 0$, de uma maneira geral, as cargas do dielétrico se alinham em direção ao campo elétrico aplicado, apresentando diferentes mecanismos: (a)

polarização eletrônica se caracteriza pelo deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo do átomo; (b) polarização dipolar para líquidos e gases ocorre pelo deslocamento das cargas do dipolo de sua posição de equilíbrio e para materiais cristalinos está associado aos graus de rotação de liberdade das espécies dipolares; (c) polarização iônica se deve ao deslocamento relativo dos íons, de seus modos vibracionais e das cargas iônicas associadas (Wilson *et al.*, 2019); (d) polarização de carga espacial ou polarização interfacial do tipo Maxwell-Wagner (Bueno *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2018a) ocorre quando há um acúmulo de cargas na superfície entre meios distintos, quer seja do material com a superfície do eletrodo ou na interface em materiais multifásicos como, por exemplo, em regiões de contorno de grãos. Ela é diferente das outras polarizações porque não surge apenas de cargas ligadas (estruturas ligadas de forma covalente ou iônica), mas também pode existir de cargas livres (Zachariah, 2016).

Wilson *et al.* (2019) destacam que a polarização de carga espacial é uma distribuição de carga heterogênea que cria um gradiente de potencial eletrostático. Isso ocorre quando defeitos na superfície, interface e contornos de grãos atuam como armadilhas para espécies carregadas em semicondutores e podem favorecer a concentração de portadores de cargas.

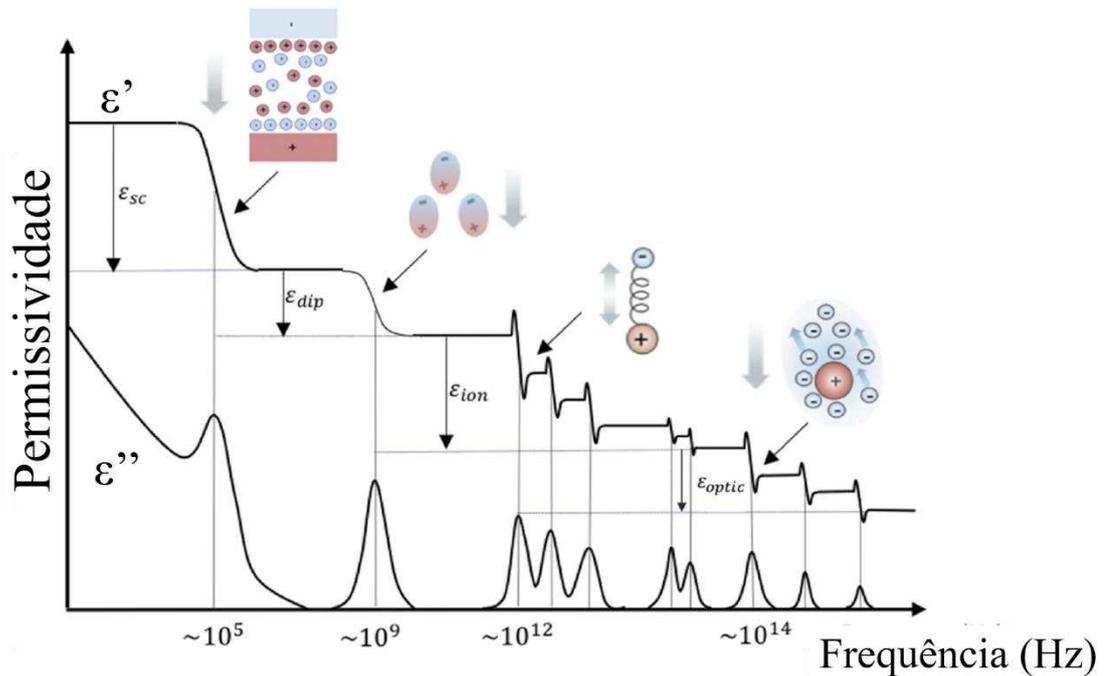
Kao (2004) ressalta que a polarização de carga espacial pode estar associada a cargas móveis e aprisionadas em sólidos policristalinos. Os portadores de cargas como, íons, vacâncias, elétrons ou buracos, podem ser injetados a partir de contatos elétricos e ficarem presos nos grãos ou na interface do material. Essas cargas são capazes de se moverem livremente de um local para outro por um período de tempo ficando presos em estados localizados e passando a maior parte do tempo nesses locais. Esse movimento de íons ou vacâncias em cristais iônicos é denominado de polarização por saltos (*hopping*, em inglês).

Os mecanismos de polarização apresentam tempos de resposta distintos quando um campo elétrico alternado é aplicado. A polarização eletrônica (entre 10^{-17} e 10^{-14} s) e atômica (entre 10^{-13} e 10^{-12} s) possuem tempos de resposta muito rápidas, ou seja, o alinhamento ao campo elétrico ocorre rapidamente. Em contraste, a polarização dipolar e a de carga espacial têm tempos de respostas relativamente longas (entre 10^3 e 10^{-10} s), dependendo da temperatura) e, portanto, ficam atrasadas em relação ao aumento do campo elétrico, o que resulta na mudança de fase entre o campo elétrico e a polarização. Esse atraso é denominado de relaxação, que pode ser definido como o atraso à resposta de um sistema às mudanças nas forças ao qual está submetida. O atraso de tempo necessário para que um dielétrico responda a uma mudança no campo elétrico aplicado é chamado de tempo de relaxação (τ). Isso ocorre

porque os movimentos de reorientação molecular (dipolar e carga espacial) demoram muito mais do que as transições eletrônicas ou vibrações moleculares (Zachariah, 2016).

A Figura 3 apresenta os mecanismos de polarização e o comportamento da permissividade em função da frequência. Como a frequência e o tempo são inversamente proporcionais, para frequências muito baixas, o tempo necessário de alinhamento é maior e, para frequências maiores, o tempo de alinhamento é menor.

Figura 3 - Ilustração dos mecanismos de polarização (sc=carga espacial; dip=dipolar; ion=iônica; optic=eletrônica) e o comportamento da permissividade em função da frequência.



Fonte: adaptado de Wilson *et al.* (2019).

Sob as condições de campo elétrico alternado, a permissividade tem que ser tratada como uma função complexa, conforme equação 5:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (5)$$

em que $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são a parte real e imaginária da permissividade em função da frequência angular (ω), respectivamente.

Em baixíssima frequência, a ε' tem seu valor de permissividade estática (ε_s) e, à medida que a frequência aumenta, a ε' diminui em virtude do não alinhamento dos dipolos com a frequência de oscilação do campo externo (ou seja, devido ao fenômeno da relaxação dielétrica) e conseqüente diminuição da polarização, alcançando um valor de permissividade para altas frequências (ε'_∞), ou seja, $\omega \rightarrow \infty$. Na ε'' , um pico de relaxação (também denominado de pico de perda dielétrica) aparece cujo máximo define a frequência de

relaxação característica (ω_{max}) e corresponde ao tempo de relaxação $\tau = \frac{1}{\omega_{max}}$ (Zachariah, 2016).

A parte real da permissividade está relacionada com o armazenamento de energia do material enquanto que a parte imaginária está associada com a energia dissipada. O significado físico do fator de dissipação ou perda dielétrica pode ser descrito como a razão entre a energia dissipada com a energia armazenada representado por a tangente de perda ($\text{tg } \delta$), conforme equação 6:

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6)$$

As perdas dielétricas em um material sólido resultam do processo de relaxação dielétrica que o material sofre com a aplicação do campo alternado, ou seja, o atraso do movimento dos dipolos permanentes ou induzidos (polarização eletrônica, dipolar ou iônica) e do movimento das cargas separadas por uma barreira potencial (polarização de carga espacial) em relação ao campo alternado aplicado (Psarras, 2018).

De uma maneira mais ampla, Sebastian, Silva e Sombra (2017) destacam outros fatores que podem contribuir para as perdas devido ao processo de relaxação: (I) características intrínsecas: relacionadas a simetria do cristal, frequência de campo alternado e temperatura; (II) características extrínsecas: associadas a imperfeições na rede cristalina, impurezas, defeitos microestruturais, limites de grão, porosidade, microfissuras, orientação aleatória do cristalito, vacâncias e dopantes. Além disso, os autores também mencionam que podem ocorrer perdas por condução elétrica e ressonância dielétrica.

Além da permissividade e da perda dielétrica, outra propriedade importante em materiais dielétricos é a estabilidade térmica, ou seja, como as propriedades dielétricas dos materiais variam com a temperatura. A estabilidade térmica é abordada nas subseções 3.4 e 3.5. De uma maneira geral, a depender da aplicação, elevada permissividade, baixa perda dielétrica e boa estabilidade térmica são as características desejadas para muitos materiais dielétricos, como, por exemplo, em capacitores de alta densidade de energia (Yang *et al.*, 2017) e em antenas ressoadoras dielétricas (Sebastian, M. T.; Silva, M. A. S.; Sombra, 2017). No entanto, conseguir reunir essas três características em um mesmo material ainda é desafiador para muitas pesquisas tendo em vista ser frequente materiais de alta permissividade ter altas perdas ou quando se tem alta permissividade e baixa perda, tem-se baixa estabilidade térmica (Martins *et al.*, 2019; Vasconcelos *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2021).

3.2 Permissividade gigante/colossal

As permissividades elétricas elevadas são denominadas de gigante ou colossal. Na literatura é mais comum observar o uso do termo colossal (ou constante dielétrica colossal, CDC, do inglês, *colossal dielectric constant*) que é associado quando $\epsilon' > 10^4$ (Guo *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2017; Vasconcelos *et al.*, 2021). Todavia, há trabalhos que consideram colossal a partir de $\epsilon' > 10^3$ (Dong *et al.*, 2017), enquanto outros denominam de permissividade gigante (ou constante dielétrica gigante, GDC, do inglês, *giant dielectric constant*) a partir de $\epsilon' > 10^3$ (Batista *et al.*, 2017; Oliveira *et al.*, 2017) e existem autores que não fazem distinção entre os termos e os utilizam como sinônimos (Liu *et al.*, 2018a). Neste trabalho, será considerado valores colossais quando $\epsilon' > 10^4$ e gigante quando $10^3 < \epsilon' < 10^4$.

Uma das aplicações de materiais com ϵ gigante/colossal é a miniaturização de dispositivos e armazenamento de energia (Buchanan, 2018; Moulson, A. J.; Herbert, 2003). Em antenas ressoadoras dielétricas (DRA, do inglês, *dielectric resonator antenna*), quanto maior a ϵ do ressonador (ϵ_r), mais fácil é a miniaturização do circuito pois o comprimento de onda dentro do ressonador dielétrico (λ_d) é inversamente proporcional a raiz quadrada da ϵ ($\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}}$) e, portanto, se o comprimento de onda é reduzido, as dimensões físicas do ressonador também devem ser reduzidas (Sebastian, M. T.; Silva, M. A. S.; Sombra, 2017).

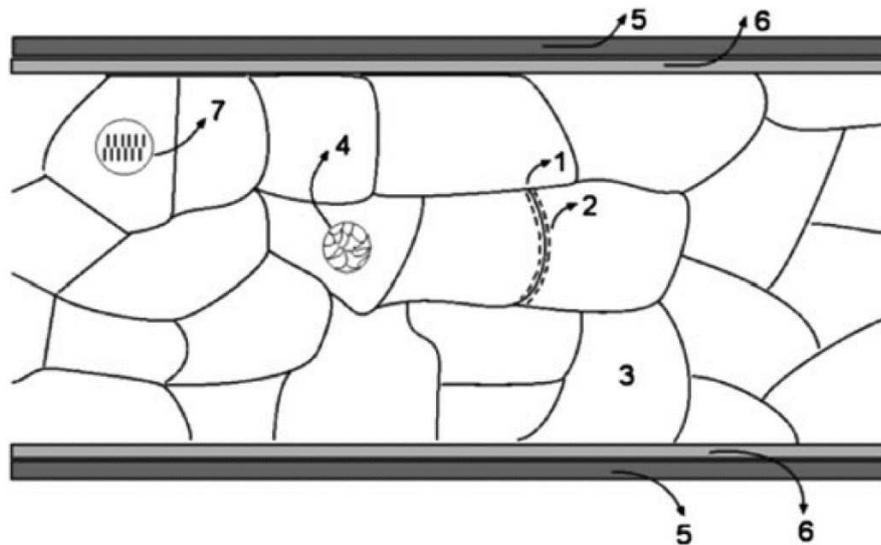
Investigando a origem e os mecanismos que controlam a ϵ gigante em cerâmicas dielétricas, Aparicio e colaboradores (2012) apontam que tanto fatores intrínsecos (associados a estrutura) quanto extrínsecos (como defeitos pontuais e linear, contornos de grãos e microestrutura em geral) podem contribuir para a permissividade gigante/colossal desses materiais, mas destaca que não há um modelo conclusivo aceito pela maioria dos pesquisadores.

Um dos modelos mais utilizados para explicar a permissividade gigante/colossal é o da capacitância da camada de barreira interna (IBLC, do inglês, *internal barrier layer capacitance*) que considera a formação durante o resfriamento a temperatura ambiente de camadas isolantes nas regiões de contornos de grãos que são capazes de acumular cargas quando expostos ao campo elétrico externo contribuindo para a ϵ gigante/colossal (Aparicio, M.; Jitianu, A.; Klein, 2012). Esse modelo é compatível com a polarização interfacial do tipo Maxwell-Wagner, também conhecida como polarização de carga espacial (Liu *et al.*, 2018a), pois considera a contribuição das cargas espaciais das camadas isolantes nos contornos de grãos para a forte polarização em baixas frequências e consequente ϵ gigante/colossal.

Outro modelo mais recente proposto por Bueno *et al.* (2009) denominado de capacitância da camada de barreira em nanoescala (NBLC, do inglês, *nanoscale barrier layer capacitance*) que atualiza o IBLC ao considerar que as barreiras isolantes agora em escala nanométrica podem estar também no interior dos grãos e são baseadas em defeitos planares (falhas empilhadas) e na geração de polarons (região polarizada da rede iônica). O modelo concilia mecanismos baseados em fatores extrínsecos e intrínsecos e prevê que esses defeitos planares e polarons podem aumentar a ϵ do material em até 3 ordens de magnitude.

A Figura 4 representa a região de grão e contornos de grãos com o objetivo de mostrar os possíveis modelos que podem explicar a ϵ colossal de materiais policristalinos (Aparicio, M.; Jitianu, A.; Klein, 2012).

Figura 4 - Representação policristalina dos possíveis modelos que podem explicar a permissividade colossal do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO).



Fonte: Aparicio, M.; Jitianu, A.; Klein. (2012)

As numerações 1 e 2 na Figura 4 indicam, respectivamente, as regiões de contornos de grãos e as camadas isolantes desses contornos que favorecem a polarização de carga espacial e podem explicar a ϵ gigante com base no modelo IBLC. O número 3 representa o grão do material e está associado com sua característica estrutural (intrínseca) de contribuir para a ϵ' . O número 4 representa os domínios internos dentro dos grãos, conforme previsto no modelo IBLC. O número 5 representa a interface eletrodo-amostra enquanto que o 6 está associado a uma camada tampão de Al_2O_3 para isolar a contribuição de carga espacial e avaliar a ϵ do material. O número 7 indica as barreiras isolantes em nanoescala proposta no modelo NBLC. Ressalta-se que a imagem da Figura 4 ilustra os possíveis modelos que explicam a ϵ colossal do

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, mas que foi utilizada neste texto como representativa de modelos possíveis para todos os materiais cerâmicos policristalinos (Aparicio, M.; Jitianu, A.; Klein, 2012).

3.3 Efeito PTCR

O efeito que a temperatura provoca sobre os materiais promove aplicações importantes na área da eletrônica. Um material resistor pode variar com a temperatura por: (I) diminuição da resistividade (ou aumento da condutividade) com o aumento da temperatura, ou seja, trata-se de um resistor NTC (coeficiente de temperatura negativo da resistividade, do inglês, *negative temperature coeficiente*); (II) aumento da resistividade (ou diminuição da condutividade) com o aumento da temperatura – resistor PTC ou PTCR (coeficiente de temperatura positivo da resistividade, do inglês, *positive temperature coeficiente of resistivity*) (Moulson, A. J.; Herbert, 2003).

A principal cerâmica estudada que apresenta efeito PTCR é o titanato de bário, BaTiO_3 . Ela foi descoberta em meados de 1950 e desenvolvida na década de 1960 (Shimada *et al.*, 2007). Materiais com características de resistores PTCR podem ser aplicados como sensores de temperatura, circuitos de retardo de tempo e limitadores de corrente para proteção contra sobretensão, proteção contra superaquecimento e estabilizadores de corrente (Chen e Yang, 2011).

É característico de materiais PTCR possuir transição de fase na região de temperatura do efeito da resistividade anômala como é o caso do BaTiO_3 dopado que sofre transição da fase ferroelétrica para paraelétrica (Chen e Yang, 2011; Paunovic, Mitic e Kocic, 2016). Todavia, recentemente Basilio *et al.* (2021) apresentaram o sistema cerâmico $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ como novo material PTCR mas que não sofre transição de fase. Os autores propuseram um mecanismo próprio ao material que explica o efeito PTCR observado. Eles consideraram a relação do movimento dos portadores de carga através das diferentes estruturas das fases do sistema cerâmico que ocasiona o aumento da resistividade com a temperatura.

O mecanismo que explica o efeito PTCR ainda não é totalmente compreendido, mas há consenso de que deva ocorrer na região de contorno de grão do material policristalino, tendo em vista que esse efeito não ocorre em monocristais. O modelo mais aceito é o de Heywang-Jonker que considera a formação de barreiras elétricas isolantes nos contornos de grãos que dificultam a mobilidade dos portadores de carga entre os grãos (Chen e Yang, 2011). A Figura 5 mostra o esquema do modelo de Heywang-Jonker.

corrente em virtude da natureza elétrica do material como os fenômenos de polarização no caso de materiais dielétricos (Bonanos, Pissis e Macdonald, 2012).

Como se trata de medidas de corrente ou tensão alternadas, o formalismo matemático (Yuan *et al.*, 2010) se dá por grandezas complexas, conforme equações 7 e 8:

$$V^* = V_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (7)$$

$$I^* = I_0 \cdot e^{j(\omega t - \phi)} \quad (8)$$

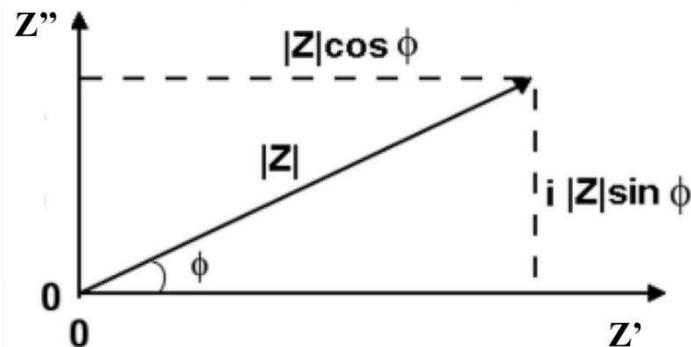
em que V_0 é a amplitude da tensão, I_0 é a amplitude da corrente elétrica, ϕ é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão, ω é frequência variável ($\omega=2\pi f$) e $j=\sqrt{-1}$. Como a impedância é a propriedade base da EI, ela pode ser escrita conforme a equação 9 (semelhante a Lei de Ohm, que é utilizada para elementos puramente resistivos) ou na sua forma complexa de acordo com a equação 10:

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} \quad (9)$$

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (10)$$

em que Z' é a impedância real e Z'' é a impedância imaginária. A Z^* (Equação 10) pode ser plotada com coordenadas retangulares ou polares, conforme mostrado na Figura 6:

Figura 6 - Plano complexo da impedância complexa.



Fonte: adaptado de Yuan *et al.* (2010).

Na Figura 6, as coordenadas Z' e Z'' podem ser expressas, respectivamente, conforme as equações 11 e 12 enquanto que o módulo da impedância e o ângulo de fase de acordo com as equações 13 e 14, respectivamente:

$$Z' = |Z|\cos(\phi) \quad (11)$$

$$Z'' = |Z|\sin(\phi) \quad (12)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (13)$$

$$\phi = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (14)$$

Assim, quando o material é puramente resistivo, o ângulo de fase é zero ($\phi = 0$) e a impedância é equivalente a resistência ($Z'=R$). Todavia, para materiais dielétricos, como a impedância é dependente da frequência por causa dos fenômenos de polarização, a Z' representa as contribuições resistivas do material e Z'' as contribuições reativas (capacitivas= Z_C e indutivas= Z_L). Dessa forma, as impedâncias podem ser reescritas (Vasconcelos, 2020) conforme as equações 15, 16 e 17:

$$Z = Z' + (Z_C + Z_L) \quad (15)$$

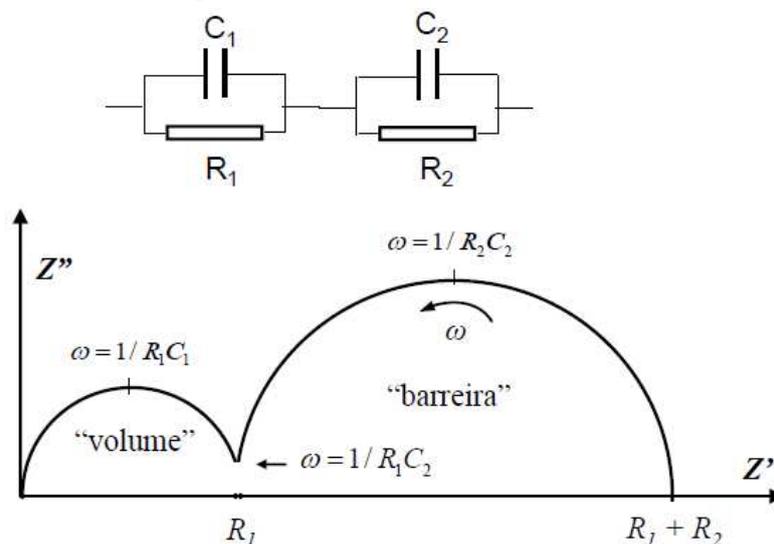
$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (16)$$

$$Z_L = j\omega L \quad (17)$$

em que C é a capacitância e L é a indutância.

Para materiais policristalinos em que a microestrutura heterogênea é formada por grãos, contornos de grãos e sujeito a polarização interfacial, uma análise importante é a proposição de um circuito elétrico constituído de elementos resistivos e capacitivos que seja equivalente à sua natureza estrutural. O circuito equivalente é construído com base no diagrama complexo da Z'' versus Z' (ou diagrama de Nyquist). A Figura 7 apresenta o diagrama de Nyquist exemplificando dois processos de relaxação associados a microestrutura de um material qualquer (Sales, 2016). Observa-se a presença de dois semicírculos bem definidos em que cada um indica um comportamento elétrico diferente pois seu diâmetro equivale a resistência da microestrutura em questão. A frequência angular cresce da direita para a esquerda na coordenada de Z' .

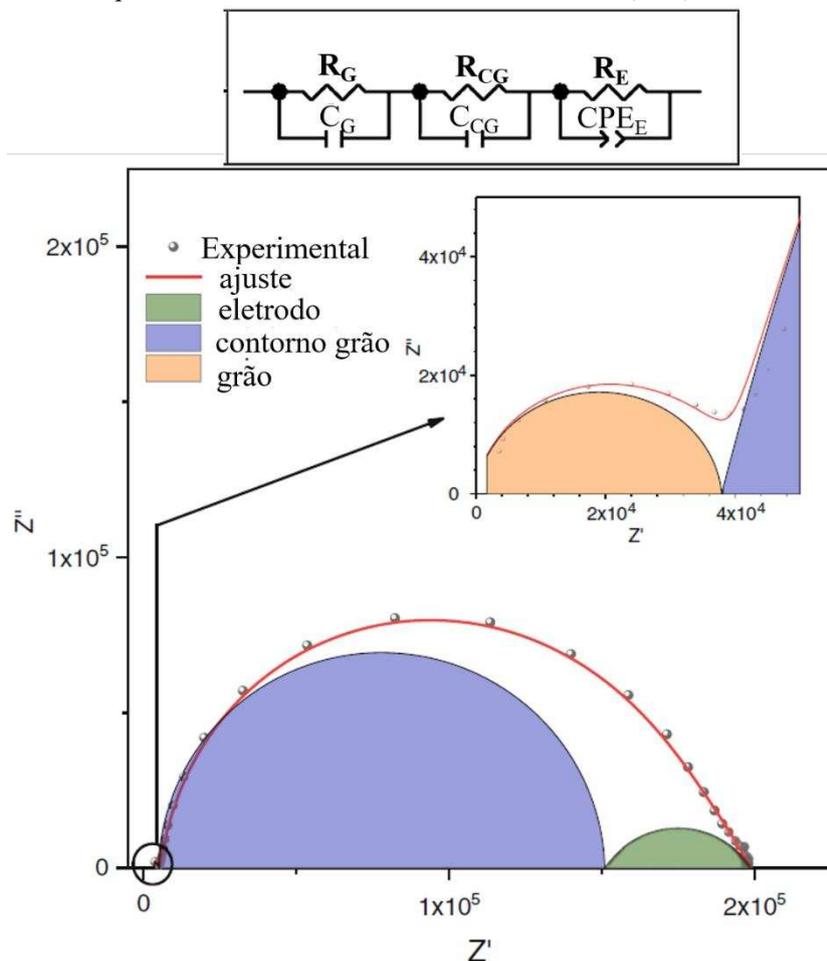
Figura 7 - Diagrama de Nyquist exemplificativo para combinação de circuito equivalente R-C em paralelo conectado em série a outro sistema R-C.



Fonte: Sales (2016).

O semicírculo à direita (“barreira”) representa a região de contorno de grão e se encontra no domínio de baixa frequência. O outro semicírculo (“volume”) representa a região do grão e está no domínio de altas frequências. O contorno de grão tem caráter mais resistivo do que o grão por apresentar um semicírculo de maior diâmetro. O circuito equivalente proposto é de um elemento capacitor em paralelo com um resistor indicando a região de grão e conectado em série com outro sistema capacitor-resistor indicando a região de contorno de grão, conforme indicado na figura como $C_1/R_1-C_2/R_2$. A depender dos fenômenos de relaxação que o material sofre, pode ocorrer o aparecimento de mais um semicírculo, sendo este associado com o efeito do eletrodo com a amostra. A Figura 8 mostra esse tipo de diagrama de Nyquist.

Figura 8 - Diagrama de Nyquist representando três processos de relaxação e circuito equivalente contendo elemento constante de fase (CPE).



Fonte: adaptado de Melo *et al.* (2020).

O diagrama de Nyquist da Figura 8 é referente a amostra de composição $(\text{TiO}_2)_{10}(\text{V}_2\text{O}_5)_{60}(\text{P}_2\text{O}_5)_{30}$ na temperatura de 120 °C (Melo *et al.*, 2020). Experimentalmente

apenas dois semicírculos foram observados, mas os autores consideraram o semicírculo maior como sendo sobreposto da contribuição do efeito de eletrodo e da região de contorno de grão. O semicírculo menor (na figura em *inset*) foi atribuído à região de grão por apresentar menor caráter resistivo e por estar num domínio de alta frequência. O circuito equivalente proposto é constituído de um elemento constante de fase (CPE, do inglês, *constant phase element*) ao invés de um caráter puramente capacitivo que está em paralelo com um elemento resistor, referente ao efeito de eletrodo (R-CPE_E). O grão e o contorno de grão foram associados a elementos resistivos e capacitivos em paralelos, R_G-C_G e R_{CG}-C_{CG}, respectivamente, todos conectados em série. A impedância do CPE é apresentada na equação 18:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (18)$$

em que q é um fator de proporcionalidade tendo valores numéricos e n é o expoente do CPE que caracteriza o deslocamento de fase. Para $n = 1, 0, -1$, o CPE representa elemento capacitivo, resistivo e indutivo, respectivamente, ou seja, quando n é mais próximo de 1, a microestrutura é mais capacitiva e quando n é mais próximo de zero, o caráter é mais resistivo. As irregularidades como rugosidade e a própria natureza elétrica de um material policristalino contribui para a consideração de um CPE (Yuan *et al.*, 2010).

Vale ressaltar que os circuitos equivalentes propostos são feitos por softwares que ajustam os dados experimentais a circuitos elétricos pré-estabelecidos e que um bom ajuste nem sempre representa o modelo exato para o material. Assim, cabe ao pesquisador avaliar o modelo ajustado que melhor representa as características elétricas apresentadas pelo material com base também em outras análises da própria espectroscopia de impedância como a Z' e Z'' , a condutividade real (σ') e imaginária (σ''), a ϵ' e ϵ'' , a tangente de perda ($\tan \delta$), o módulo elétrico real (M') e imaginário (M''), todos em função da frequência do campo alternado.

Os parâmetros mencionados anteriormente também revelam informações importantes na análise da espectroscopia de impedância. Por exemplo, Kumar *et al.* (2006) observaram a presença de um pico de Z'' no gráfico de Z'' x frequência a qual está associada com o fenômeno de relaxação dielétrica e polarização do material. Os autores também identificaram o comportamento da condutividade com a frequência (gráfico de σ' x frequência) observando uma região de platô de σ' em baixa frequência seguida por uma dispersão de σ' em altas frequências conforme prevê a lei de potência universal de Jonscher. Os autores concluíram também que a variação do espectro de impedância com a temperatura indicou comportamento típico de materiais NTCR (do inglês, *negative temperature coefficient*

of resistance) ou seja, materiais que apresentam diminuição da resistividade com a temperatura.

A lei de Jonscher pode ser expressa conforme equação 19 a seguir (Dash *et al.*, 2014):

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} - A\omega^n \quad (19)$$

em que σ_{ac} é a condutividade de corrente alternado, σ_{dc} é a condutividade de corrente contínua, A é um fator pré-exponencial dependente da temperatura e n é um fator universal. A frequência (ω) no qual ocorre esse aumento exponencial é conhecida como frequência de salto (*hopping*, em inglês).

A σ_{dc} é frequentemente utilizada para estimar a energia de ativação (E_a) dos processos de condução do material. Por exemplo, Silva, Oliveira e Sombra (2019) determinaram a E_a na faixa entre 100 e 400 °C por meio da σ_{dc} ao avaliar as propriedades dielétricas de diferentes óxidos cerâmicos. Baixos valores de E_a foram obtidos para o Al_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 e ZnO , variando de $E_a = 0,19$ eV para o ZnO e $E_a = 0,27$ eV para o Al_2O_3 . Isso significa que o processo de condução termicamente ativado para esses óxidos não necessita de elevada energia para a condução, sendo que esses óxidos são os menos isolantes (mais condutores). O TiO_2 (0,72 eV) e o Fe_2O_3 (0,91 eV) apresentaram a maior impedância e por isso de seus maiores valores de E_a .

Em busca de compreender as contribuições da resposta dielétrica e esclarecer as origens dos processos de relaxação envolvidos no comportamento colossal da matriz cerâmica $BaTiO_3$ dopada com Nd, Liu *et al.* (2018b) avaliaram o gráfico combinado de Z'' e M'' . Segundo os autores e de acordo com o modelo IBLC, Z'' é dominante para o elemento mais resistivo, ou seja, o componente de contorno de grão, enquanto M'' é dominado pelo elemento com uma pequena capacitância, ou seja, o grão. Os picos Z'' e M'' devem ser coincidentes na escala de frequência se a migração dos portadores de carga for de longo alcance, caso contrário, o movimento de curto alcance dos portadores de carga será dominante. Além disso, os autores também concluíram que a permissividade gigante do material em baixas frequências é atribuída as camadas de barreiras do contorno de grão de elevada resistência, enquanto que a permissividade em altas frequência é associado com a baixa resistência do grão.

Outro parâmetro importante é a estabilidade térmica da capacitância na região de radiofrequência que é aferida por meio do Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC, do inglês, *temperature coeficiente of capacitance*). O TCC é um importante parâmetro nas aplicações de engenharia eletrônica e componentes em radiofrequência tendo em vista que

bons capacitores são aqueles cujo os efeitos externos como a temperatura não afetam as propriedades elétricas do capacitor (Oliveira *et al.*, 2018). O TCC é frequentemente calculado na região de temperatura ambiente até 100 °C e sua unidade é ppm.°C⁻¹. Quanto mais próximo de zero forem os valores de TCC, mais estável é o material, todavia, materiais com TCC $\approx 10^3$ ppm.°C⁻¹ já são considerados de elevada estabilidade térmica (Vasconcelos *et al.*, 2021).

3.5 Dielétricos na região de micro-ondas (MW)

O estudo dos materiais dielétricos na região de micro-ondas compreende a faixa de 300 MHz a 30 GHz e são frequentemente projetados para serem ressonadores (ou ressoadores) dielétricos (DR, do inglês, *dielectric resonator*), ressonando na frequência do sinal portador para permitir que esse sinal seja separado de forma eficiente dos outros sinais da faixa de micro-ondas. A frequência de ressonância do material dielétrico depende da ϵ_r e do tamanho do ressoador. O tamanho do ressoador depende do inverso da raiz quadrada da ϵ_r e, portanto, quanto maior a ϵ_r , menor é o tamanho do componente para atuar em determinada frequência de operação (Cava, 2001; Sebastian, M. T.; Silva, M. A. S.; Sombra, 2017).

Além da ϵ_r , outras propriedades importantes em cerâmicas dielétricas em micro-ondas são a perda dielétrica (tangente de perda ($\tan \delta$) ou fator de qualidade (Qf)) e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (σ_f). Rodrigues *et al.* (2016) destaca que a perda dielétrica é fortemente dependente de fatores intrínsecos (estrutura cristalina, polarização iônica) e fatores extrínsecos (vacâncias, contornos de grãos).

Muitos trabalhos visam a obtenção de materiais com elevada ϵ_r , baixa perda e σ_f próximo de zero visando as aplicações em comunicação sem fio, internet das coisas, GPS e monitoramento militar (Rodrigues *et al.*, 2016; Sebastian, 2008). No entanto, também há trabalhos que buscam cerâmicas de baixa ϵ_r e alto Qf para aplicações em ondas milimétricas desde que tenham σ_f próximo de zero (Ao *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2021).

A aplicação dos materiais cerâmicos como antena ressoadora dielétrica (DRA) também é uma área crescente na região de micro-ondas tendo em vista o progresso da telecomunicação em micro-ondas, transmissão por satélite e sistema de transporte inteligente (Sales *et al.*, 2020). Outras aplicações também são como filtros de micro-ondas, osciladores, antenas ressoadores dielétricas, guias de ondas, duplexador dielétrico e substrato dielétrico (Yang *et al.*, 2021).

Os métodos de determinação das propriedades dielétricas tais como frequência de operação, ϵ_r e $\text{tg } \delta$ podem ser determinadas por meio do método de ressonância descrito por Hakki-Coleman (1960) enquanto que a determinação do τ_f pode ser descoberta por o método desenvolvido por Silva-Fernandes-Sombra (2012) Estes métodos são descritos com mais detalhes na seção 4.6 do procedimento experimental.

3.6 Síntese e fabricação de materiais cerâmicos

As cerâmicas podem ser mono ou policristalinas, sendo esta última constituída, como o nome sugere, por vários minúsculos cristais ou cristalitos. Os cristalitos estão contidos em partículas denominadas de grãos que por sua vez são separados entre si por meio de uma região física chamada de contorno de grão (Moulson, A. J.; Herbert, 2003). Esses contornos são regiões nas quais podem ocorrer mudança na orientação da rede que podem vir acompanhados por diferenças na composição e nos efeitos elétricos. Os grãos e contornos de grãos contribuem diretamente para as propriedades elétricas de materiais policristalinos (Pandey, 2018).

O método da reação em estado sólido é bastante empregado na obtenção de cerâmicas policristalinas devido sua simplicidade, baixo custo dos materiais de partida e melhor rendimento reacional em comparação a outras técnicas. O alto custo energético utilizado para promover a reação, a possibilidade de formação de fases secundárias e a falta de controle de obtenção do tamanho de cristalitos são os fatores que podem ser desvantagens na produção desses materiais o que leva a escolha por diferentes métodos de síntese a depender das condições de trabalho e das especificidades do material projetado (Segal *et al.*, 1997).

A reação em estado sólido para obtenção de material cerâmico em pó consiste basicamente do aquecimento à elevadas temperaturas dos óxidos precursores que proporcionem à reação entre as substâncias reagentes, processo esse conhecido como calcinação. Todavia, é bastante comum uma etapa prévia de moagem dos óxidos precursores com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas e, conseqüente, aumento da área superficial, favorecendo, assim, maior eficiência da calcinação (West, 2014).

Os materiais cerâmicos são usualmente estudados e empregados na forma de peças sólidas. Dessa forma, a fabricação das peças cerâmicas consiste no processo de compactação dos pós calcinados (corpo verde) por meio de prensagem hidráulica com posterior aquecimento mais intenso do que na etapa de calcinação, etapa esta denominada de

sinterização. O objetivo dessa etapa é fornecer peças cerâmicas compactadas e de elevada resistência mecânica (Pandey, 2018).

A sinterização de um material ocorre por uma redução do excesso de energia associada às superfícies. A diminuição da energia interfacial é regida por: (I) redução da área superficial total provocado pelo fenômeno da coalescência (*coarsening*), onde os grãos ganham volume e/ou crescem por difusão durante o aquecimento, ou seja, os grãos menores são consumidos pelos grãos maiores à medida que o sistema se move em direção a uma energia interfacial mais baixa (German, 2010); (II) eliminação das interfaces sólido/vapor e consequente criação de áreas de contornos de grãos seguidos por crescimento de grão e densificação. Esses dois mecanismos competem entre si sendo que, se a eliminação das interfaces sólido/vapor prevalece, os poros ficam menores e desaparecem com o tempo e o material compactado encolhe gerando maior densificação enquanto que, se a coalescência for mais rápido, os poros e os grãos se tornam maiores com o tempo e não necessariamente ocorre densificação (Barsoum, 2003).

3.7 Ortovanadato de ítrio (YVO₄)

Materiais cerâmicos do tipo ABO₄ são investigados por suas diferentes aplicações tecnológicas como, laser em estado sólido, catalisadores, fósforos, cintiladores, isoladores ópticos, deslocadores de feixe, etc (Errandonea e Manjón, 2008; Shwetha, Kanchana e Vaitheeswaran, 2015). Os ortovanadatos (AVO₄, A=íon metálico trivalente) do tipo zircão tetragonal (ZrSiO₄) são uma importante classe desses materiais, os quais têm sido explorado por suas propriedades óptica, magnética e elétrica (Shwetha, Kanchana e Vaitheeswaran, 2015; Zhou *et al.*, 2018).

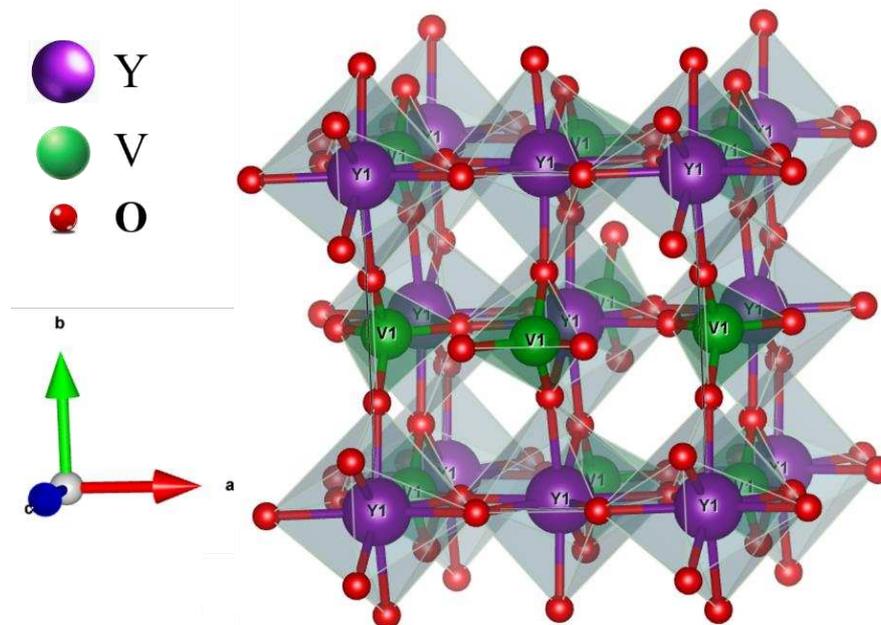
Dentre os compostos do tipo AVO₄, o YVO₄ tem sido intensivamente estudado devido as suas excelentes propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e baixa toxicidade para usos diversos como fotocatalisadores (Aiube *et al.*, 2018; Mohamed e Harraz, 2020), sistema carreador de fármaco (Yang *et al.*, 2007), laser de alta energia (Han *et al.*, 2019; He *et al.*, 2018), sensor de temperatura (Getz, Nilsen e Hansen, 2019; Zhou *et al.*, 2020), além de ser largamente estudado como material hospedeiro na luminescência devido sua baixa energia de fônons (Golyeva *et al.*, 2020; Medvedev *et al.*, 2020; Rajendra e Pandurangappa, 2020; Rajendra, Pandurangappa e Monika, 2018; Shao *et al.*, 2018; Tegus, Amurisana e Zhiqiang, 2019).

Por outro lado, as propriedades elétricas do YVO_4 ainda têm sido pouco investigadas quando comparado com suas propriedades ópticas. Menciona-se os trabalhos que determinaram a permissividade e a perda dielétrica na frequência de 1 MHz de monocristais de YVO_4 sintetizados via método Czochralski (Shannon *et al.*, 1991) e analisados na frequência de 16,3 GHz na faixa de temperatura de 15 a 295 K (Jacob, Mazierska e Krupka, 2005); e os estudos de Zhou *et al.* (2015, 2016) das propriedades dielétricas na região de micro-ondas (permissividade, fator Q_f , τ_f) em compósitos de BiVO_4 - YVO_4 e em solução sólida tipo zircão de $(\text{Y,Bi})\text{VO}_4$.

A escassez de informações é maior ainda em relação as propriedades elétricas do YVO_4 na região de radiofrequência. Até o momento, sabe-se do trabalho de Gayathri *et al.* (2016) que estudou por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura de 500 – 900 °C o efeito da adição de magnésio sobre a condutividade elétrica do YVO_4 (sintetizado via estado sólido) bem como determinou a energia de ativação associada a condutividade do material.

O YVO_4 possui estrutura tetragonal do tipo zircão (grupo espacial $I4_1/amd$) onde os íons V^{5+} estão coordenados a 4 átomos de oxigênio formando tetraedros $[\text{VO}_4^{3-}]$ sendo os espaços entre esses tetraedros ocupados pelos íons Y^{3+} que se coordenam com 8 átomos de oxigênios vizinhos formando dodecaedros, conforme ilustra a Figura 9.

Figura 9 - Representação da estrutura tetragonal tipo zircão do YVO_4 .



Fonte: Elaborada pelo autor. Imagem produzida com software VESTA®.

3.8 Materiais compósitos e o dióxido de titânio (TiO₂)

Alinhado ao desenvolvimento de novos materiais, a fabricação de compósitos tem sido bastante empregada na área de ciências e engenharia de materiais tendo em vista as novas características e especificidades do novo material produzido (Egbo, 2021; Narayana e Gupta Burela, 2018). De uma maneira geral, material compósito pode ser entendido como qualquer material multifásico que possui proporção significativa das propriedades das fases constituintes a fim de se obter melhor combinação de determinadas propriedades. Em geral, a fase matriz é a fase que se deseja alterar alguma característica e que envolve a fase dispersa (fase adicionada à matriz) (Callister, 2016).

Nessa perspectiva, o dióxido de titânio (TiO₂) possui excelentes propriedades elétricas, tais como elevada permissividade relativa ($\epsilon \simeq 100$) e baixa perda dielétrica ($\text{tg}\delta \simeq 3 \times 10^{-4}$), apesar de não apresentar estabilidade térmica na região de microondas ($\tau_f = +400 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) (Sebastian, M. T.; Silva, M. A. S.; Sombra, 2017). Todas essas características o credenciam para formar compósitos cerâmicos com propriedades elétricas otimizadas inclusive aumento da estabilidade térmica do compósito em virtude de seu τ_f altamente positivo que se contrapõe ao τ_f negativo comumente observado em diversas matrizes cerâmicas (Tan *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2015).

Por exemplo, Oliveira *et al.* (2019) estudou os efeitos da adição de TiO₂ sobre as propriedades dielétricas em microondas a partir de uma série de compósitos com BiVO₄ obtendo estabilidade térmica através de valores de τ_f próximos de zero para determinadas composições além de ter analisado a potencialidade dos compósitos como antena ressoadora dielétrica. Sob outra perspectiva, Morais *et al.* (2020) estudou os efeitos da adição de TiO₂ sobre as propriedades dielétricas na região de radiofrequência da matriz Sr₂CoNbO₆ por espectroscopia de impedância alcançando melhores propriedades dielétricas nessa região.

O TiO₂ pode existir em quatro estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal, P4₂/mnm); anatásio (tetragonal, I4₁/amd); bruquita (ortorrômbico, Pbc_a); e TiO₂ (B) (monoclínico, C2/m), sendo a estrutura rutilo a forma termodinamicamente mais estável. Tanto a fase bruquita quanto a anatásio são fases metaestáveis e sofrem transformação para a fase estável rutilo de maneira irreversível quando aquecidas em uma dada faixa de temperatura. Isso acontece por não existir um equilíbrio de fase envolvido e por causa disso a transformação não ocorre em uma temperatura de transição definida, sendo influenciado pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (Saleiro *et al.*, 2010; Tobaldi *et al.*, 2010).

A faixa de temperatura considerada é de 500-600°C da fase bruquita para rutilo enquanto que da fase anatásio para rutilo ocorre dentro da faixa de 600-1000°C (Tobaldi *et al.*, 2010). O TiO₂ rutilo é constituído por octaedros distorcidos de TiO₆ onde cada octaedro compartilha duas de suas arestas opostas com outros dois octaedros formando uma cadeia octaédrica tendo as cadeias de TiO₆ ligadas umas com as outras por seus vértices (Li e Ishigaki, 2004).

O dióxido de titânio é um material amplamente estudado como semicondutor na fotocatalise devido a sua elevada atividade fotocatalítica, considerável fotoestabilidade, baixo preço e baixa toxicidade demonstrando elevado potencial para aplicações em campos como tratamento de ar, água e águas residuais e células solares (Katal *et al.*, 2020), além de ser o pigmento branco mais utilizado em revestimentos, plásticos, tintas, cosméticos, biomateriais e dispositivos médicos (Liang e Ding, 2020).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese e fabricação de peças cerâmicas da fase pura de YVO₄

O YVO₄ como fase pura foi sintetizado através do método da reação em estado sólido que consistiu nas etapas de (1) moagem e (2) calcinação a partir da mistura estequiométrica dos óxidos precursores - óxido de ítrio (Y₂O₃) e pentóxido de vanádio (V₂O₅) - na forma de pó e com elevado grau de pureza (ambos a 99,99% de pureza e de procedência Sigma-Aldrich).

(1) Os reagentes precursores foram pesados estequiometricamente, colocados em recipiente de poliacetal junto com esferas de óxido de zircônio (ZrO₂) na proporção de 97,7 g de esferas para cada 10 g dos reagentes e inseridos em moinho planetário (*Fritsch Pulverisette 6*) por 4 h com rotação de 360 rpm e pausas de 15 min a cada 30 min de moagem. Essa etapa é importante para favorecer a homogeneização dos pós e a diminuição do tamanho do particulado sólido com consequente aumento da área superficial contribuindo assim para o fenômeno difusional da etapa de calcinação posterior.

(2) Em seguida o material foi peneirado para remoção das esferas, transferido para cadinho de alumina, levado ao forno resistivo tipo mufla (*Jung*) e calcinado a 1100 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min. O material calcinado foi denominado de YVO1100. A equação que representa a reação de calcinação é mostrada a seguir:



As peças cerâmicas do YVO₄ foram (3) fabricadas com dimensões adequadas para o estudo dielétrico na região de radiofrequência e micro-ondas. As peças para a análise em radiofrequência foram denominadas de discos cerâmicos enquanto que para a região de micro-ondas foram chamadas de peças cilíndricas.

(3) A fabricação das peças consistiu na conformação da amostra em pó, já calcinada, em molde metálico por meio de prensa hidráulica uniaxial aplicando 2000 kgf (aproximadamente 17 MPa de pressão a depender do diâmetro do molde) durante 5 min. Na sequência, as amostras conformadas do molde (conhecido como corpo verde) foram levadas ao forno resistivo (*Jung*) e sinterizadas por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min a 1200 °C, 1300 °C e 1400 °C sendo denominadas de YVO1200, YVO1300 e YVO1400, respectivamente. As amostras foram sinterizadas nessas temperaturas objetivando maior densificação.

4.2 Fabricação das peças cerâmicas do compósito $\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$ (YVT)

Os compósitos foram produzidos a partir da homogeneização manual, com auxílio de almofariz e pistilo, das massas na proporção em mol de 10%, 20%, 30% e 40% de adição de TiO_2 comercial (pureza 99,8%, anatase, procedência Sigma-Aldrich) à matriz de YVO_4 (calcinação à 1100 °C).

Os compósitos foram produzidos a partir da homogeneização manual por meio de almofariz e pistilo das massas de YVO_4 calcinado à 1100 °C e adições em mol de 10%, 20%, 30% e 40% de TiO_2 comercial (pureza 99,8%, anatase, procedência Sigma-Aldrich). As peças cilíndricas e os discos cerâmicos foram conformadas em molde metálico usando prensa hidráulica uniaxial com 2000 kgf (aproximadamente 17 MPa) por 5 min.

Posteriormente, as peças foram levadas ao forno resistivo e sinterizadas a 1400 °C por 4 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min. A escolha dessa temperatura foi definida em função da maior densificação obtida no material puro sinterizado à essa temperatura. Para facilitar e simplificar a representação dos compósitos em gráficos, tabelas e textos, as formulações químicas foram denominadas por abreviaturas nas quais são apresentadas no Quadro 01.

Quadro 01 - Abreviação das formulações químicas dos compósitos de $\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$.

Formulação Química	Adição em mol de TiO_2	Abreviatura
$\text{YVO}_4(0,9)\text{TiO}_2(0,1)$	10%	YVT10
$\text{YVO}_4(0,8)\text{TiO}_2(0,2)$	20%	YVT20
$\text{YVO}_4(0,7)\text{TiO}_2(0,3)$	30%	YVT30
$\text{YVO}_4(0,6)\text{TiO}_2(0,4)$	40%	YVT40

Fonte: elaborada pelo autor.

4.3 Caracterização estrutural

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X para amostras policristalinas foi utilizada para analisar os materiais calcinados e sinterizados. A peça sinterizada teve que ser macerada manualmente com auxílio de almofariz e pistilo para obtenção do material na forma de pó.

As análises foram realizadas no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará (UFC), localizada no Departamento de Física, utilizando difratômetro modelo DMAXB Rigaku com tubo de Cobre de radiação α_1 de $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ operando a 40 kV e 25 mA com geometria Bragg-Brentano. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente na faixa de ângulo de Bragg (2θ) de 10° a 90° , passo de $0,013^\circ$ e velocidade angular do feixe de $0,25^\circ/\text{min}$.

As medidas foram tratadas em comparação com os padrões do banco de dados do ICSD (do inglês, *Inorganic Crystal Structure Database*) para identificação e confirmação da(s) fase(s). O Refinamento Rietveld foi empregado para obtenção dos parâmetros estruturais das amostras utilizando o software GSAS com interface EXPGUI.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia superficial das peças sinterizadas obtendo informações do tipo formato, tamanho e aglomeração dos grãos. A análise foi realizada no laboratório da Central Analítica da UFC, localizada no Departamento de Física, utilizando microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 450 FEG-FEI. As medidas foram realizadas com tensão de feixe de 20 kV, detector Everhart-Tonrley (ETD), modo de elétrons secundários (SE), espectroscopia por energia dispersiva em raios-X (EDX) e com diferentes ampliações.

4.4 Picnometria

A densidade relativa (d_r) (densificação) foi obtida pela relação entre a medida da densidade experimental (d_e) e da densidade teórica (d_t), conforme equação 21:

$$d_r = \frac{d_e}{d_t} \quad (21)$$

A d_t foi obtida do refinamento Rietveld enquanto que a d_e foi determinada usando o princípio de Arquimedes, que considera o volume de água deslocada pelo material, por meio da técnica de picnometria para garantir a precisão das medidas. Com o objetivo de tornar claro todos os cálculos realizados e facilitar a reprodutibilidade das medidas, mostra-se as sequências das pesagens e as considerações utilizadas nas equações para a obtenção da d_e .

A d_e se procedeu com as pesagens das massas das peças cilíndricas seca e úmida em balança analítica de precisão e das medidas com picnômetro. A sequência das pesagens foi a seguinte:

(I) Massa seca (m_s);

(II) Massa úmida (m_u), que é a peça submergida em água destilada por 24h para preenchimento de possíveis poros;

(III) Massa do picnômetro com água;

(IV) Massa do picnômetro com água e a peça;

(V) A massa úmida aparente (m_{ua}) é a diferença das massas determinadas nos itens (IV) e (III).

A d_e foi determinada por meio da Equação 22:

$$d_e = \frac{m_s}{m_u - m_{ua}} \times d_{H_2O} \quad (22)$$

Sendo d_{H_2O} a densidade da água na temperatura a qual a medida ocorreu. Para esse experimento, as medidas foram realizadas à temperatura de 27°C ($d_{H_2O} = 0,99679$ g/mL).

Para obter a Equação 22, as seguintes considerações são utilizadas:

$$d_e = m_s \times \frac{1}{V_d} \quad (23)$$

Sendo:

$$\frac{1}{V_d} = \frac{d_{H_2O}}{m_d} \quad (24)$$

Substituindo 24 em 23, obtém-se:

$$d_e = \frac{m_s}{m_d} \times d_{H_2O} \quad (25)$$

O volume de água deslocada (V_d) é calculada pelas medidas de massa de água deslocada (m_d), que é a diferença entre a massa úmida (m_u) e a massa úmida aparente (m_{ua}):

$$m_d = m_u - m_{ua} \quad (26)$$

Substituindo 26 em 25, chega-se na Equação 22: $d_e = \frac{m_s}{m_u - m_{ua}} \times d_{H_2O}$.

4.5 Espectroscopia de Impedância para região de radiofrequência

A técnica de Espectroscopia de Impedância (EI) foi utilizada para determinar as propriedades (di)elétricas das peças cerâmicas na região de 1 Hz a 10 MHz na faixa de

temperatura de 30 °C a 440 °C. As medidas foram realizadas utilizando um analisador de impedância modelo Solartron 1260 com diferença de potencial aplicado de 1 V e acoplado a um computador com sistema de aquisição de dados.

As superfícies dos discos cerâmicos foram pintadas com tinta prata condutora para permitir o contato elétrico com os eletrodos do sistema e em seguida foram levadas a estufa a 500 °C por 1 h para remoção de água e solvente. Após secagem e resfriamento a temperatura ambiente, as amostras foram conectadas aos terminais dos eletrodos do analisador e inseridas dentro de um sistema de forno com controle térmico por meio de controlador eletrônico de temperatura acoplado a termopar. As medidas (di)elétricas foram realizadas a cada intervalo de 10 °C na faixa de 30 °C a 100 °C e em intervalos de 20 °C na faixa de 100 °C a 440 °C de temperatura de aquecimento.

A técnica de EI consiste em aplicar uma diferença de potencial fixa nas duas superfícies dos discos cerâmicos e ler a corrente do circuito. Assim, obtém-se a Admitância do sistema material que por sua relação inversa com a impedância obtém-se as demais propriedades (di)elétricas como Impedância real (Z') e imaginária (Z''), Permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ''), Perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$), Condutividade real (σ') e imaginária (σ''), Capacitância real (C') e imaginária (C'') e Módulo real (M') e imaginário (M'').

O fenômeno termocondutivo dos materiais foi analisado pela variação da condutividade com a temperatura (análise da presença de processo termicamente ativado) e pela Energia de Ativação (E_a)¹ que é a energia associada ao rompimento das barreiras energéticas responsáveis pelo processo de condução. O valor de E_a pode ser calculado a partir da Equação 27 que é oriunda da expressão de Arrhenius e é equivalente a equação de uma reta (Equação 28):

$$\ln\sigma_{dc} = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{k_b} \cdot \frac{1}{T} \quad (27)$$

$$Y = b - aX \quad (28)$$

Onde $\ln\sigma_{dc}$ é o logaritmo natural da condutividade em corrente contínua, $\ln\sigma_0$ é o fator pré-exponencial, k_b é a constante de Boltzmann ($k_B = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$) e T é a temperatura em kelvin. Na equação de reta, Y é a variável dependente, X a variável independente, “ b ” o coeficiente linear e “ a ” o coeficiente angular.

¹ Em Química, E_a é a energia mínima necessária para que uma reação ocorra (Atkins, 2012). Em Ciência e Engenharia de materiais, E_a está associada a energia fornecida para superar as barreiras energéticas do processo de condução e é empregado neste trabalho com essa finalidade tendo em vista ao uso já estabelecido do termo na área de estudo.

Assim, a E_a foi determinada por meio do coeficiente angular da reta obtida por regressão linear no gráfico de $\ln\sigma_{dc}$ (variável dependente) versus $1/T$ (variável independente). A E_a também pode ser determinada utilizando os parâmetros de Z'' e M'' .

A estabilidade térmica do material foi avaliada por meio do Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC) sendo determinada por meio da Equação 29 que utiliza as medidas de Capacitância nas temperaturas $T_1=30\text{ °C}$ e $T_2=100\text{ °C}$, na faixa de frequência entre 1 Hz e 10 MHz.

$$CTC = \frac{C_{T_2} - C_{T_1}}{C_{T_1}(T_2 - T_1)} \times 10^6 \quad (29)$$

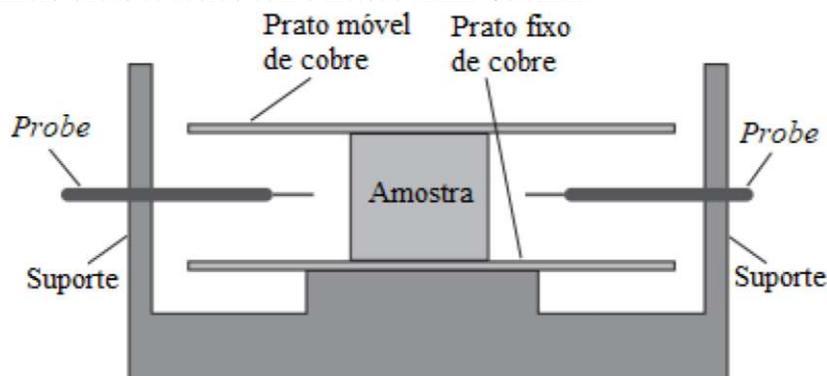
Em que C_{T_1} é a capacitância medida na temperatura 1 (30 °C), C_{T_2} é a capacitância medida na temperatura 2 (100 °C) e T_1 e T_2 são as temperaturas inicial e final, respectivamente. O termo é multiplicado por 10^6 para obter o resultado em unidades de partes por milhão.

Por último, o estudo do circuito elétrico equivalente de grão e contorno de grão dos diagramas de Nyquist foi realizado com auxílio do software EISSA (do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy Spectrum Analyser*).

4.6 Técnicas experimentais para a região de micro-ondas (MW)

As propriedades elétricas na região de micro-ondas foram determinadas por meio do método de ressonância descrito por Hakki-Coleman (1960) utilizando um sistema de medição (Figura 10) acoplado a um analisador de rede Agilent Technologies® PNA-L modelo N5230C. As peças cilíndricas foram fabricadas na proporção de 1:1 de raio-altura (r/a) para facilitar a identificação do modo de ressonância.

Figura 10 - Representação do sistema utilizado para as medidas elétricas em micro-ondas de acordo com o método Hakki-Coleman.

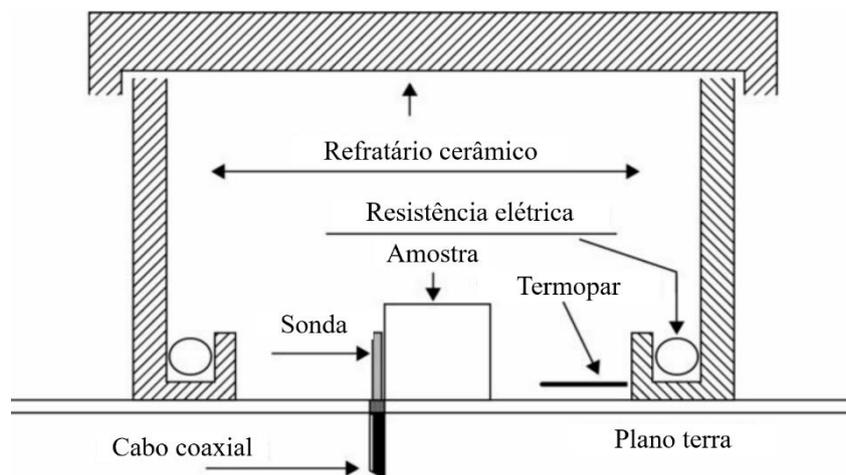


Fonte: Holanda (2022).

A amostra no formato cilíndrico é posicionada entre duas placas de cobre e é tida como um ressoador dielétrico quando as frequências de micro-ondas produzidas pelo analisador coincidem com as frequências naturais da amostra. O analisador de rede detecta os sinais produzidos pela amostra ressoadora e com o auxílio de um software analisa-se o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância, sendo o modo TE_{011} geralmente o mais utilizado por sua fácil identificação (Oliveira, 2019).

As medidas do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) foram realizadas em um sistema desenvolvido por Silva-Fernandes-Sombra (2012) acoplado a um analisador de rede Agilent Technologies modelo N5230A com cabo coaxial conectado a uma sonda de transmissão recepção. O sistema é formado por um material refratário com resistência elétrica para o aquecimento do meio, conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Representação do sistema utilizado para as medidas de τ_f de acordo com o método de Silva-Fernandes-Sombra.



Fonte: adaptado de Sebastian, M.T.; Silva, M. A. S.; Sombra (2017).

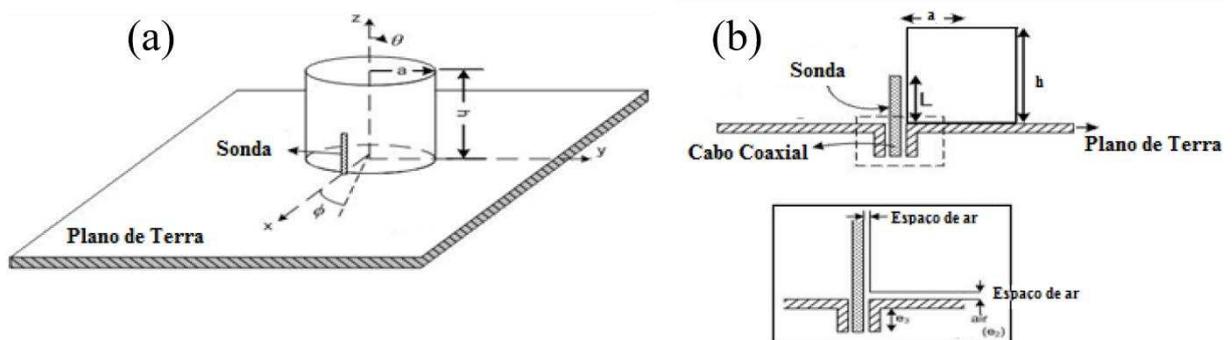
A amostra na forma de peça cilíndrica foi posicionada sobre o plano de terra e lateralmente a sonda buscando o melhor casamento de impedância ou o menor coeficiente de reflexão por meio do modo $HE_{11\delta}$. O sistema foi aquecido até 80 °C, estabilizado por 1h30min nessa temperatura e posteriormente feito a primeira medida de frequência ressonante. Em seguida a temperatura do sistema foi reduzida para 70 °C, estabilizada por 1h e realizado novamente a medida repetindo o processo de medições decrescentes a cada 10 °C até a temperatura de 30 °C. Assim, o τ_f foi obtido por meio da variação da frequência de ressonância em relação a variação de temperatura provocada, conforme equação 30 a seguir (Silva, Fernandes e Sombra, 2012):

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} x \frac{\Delta f}{\Delta T} x 10^6 \quad (30)$$

em que f_i é a frequência inicial (GHz); Δf é a variação da frequência de ressonância (GHz); ΔT é a variação da faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$); e 10^6 é o fator utilizado para expressar o τ_f em $\text{ppm} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$.

As amostras também foram testadas como antenas ressoadoras dielétricas (DRA). Para tanto, as DRA cilíndricas foram excitadas por uma antena monopolo (fio metálico) em um plano de terra feito de cobre semelhante ao representado na Figura 12a. A DRA foi excitada com o modo $\text{HE}_{11\delta}$ por uma sonda originada de um cabo coaxial ligada a um conector SMA e todo o sistema acoplado a um analisador de rede Agilent Technologies modelo N5230A.

Figura 12 - Esquema representativo para os testes dos materiais como DRA: (a) medida da DRA por uma antena monopolo; (b) modelo utilizado na simulação do software HFSS.



Fonte: adaptado de Silva (2012).

Para validação dos resultados experimentais e obtenção dos parâmetros de antena de campo distante como ganho, diretividade e eficiência de irradiação, utilizou-se o software HFSS (do inglês, *High Frequency Structure Simulator*) versão 13.0 (Ansys Inc.). Os valores de ϵ_r e $\text{tg } \delta$ obtidos no método Hakki-Coleman foram utilizados como parâmetros de partida. A modelagem feita no software permite a inserção dos parâmetros “gaps de ar” conforme mostra a figura 12b (descrito como espaço de ar). O uso desses gaps se justifica por causa das imperfeições inerentes ao cilindro cerâmico que não podem ser reproduzidos com perfeição no software (SILVA, 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização estrutural

5.1.1 Difração de Raios-X (DRX) e refinamento Rietveld

A síntese do YVO_4 calcinado à 1100 °C e sua sinterização a 1200, 1300 e 1400 °C foram analisados por meio da técnica de DRX e do refinamento Rietveld. Ressalta-se que o YVO_4 calcinado é a matriz cerâmica base para a formação dos compósitos enquanto que o YVO_4 sinterizado compõe a série dos compósitos $\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$. As sinterizações em diferentes temperaturas auxiliaram na escolha da temperatura de sinterização dos compósitos.

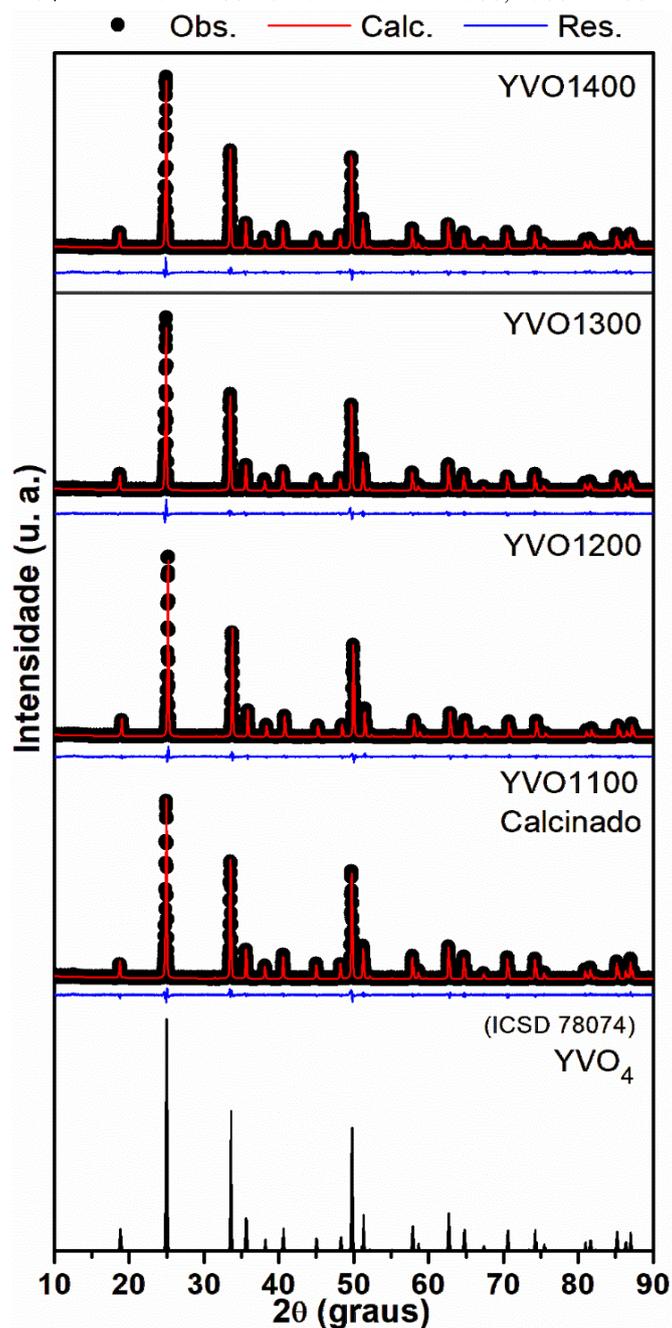
A Figura 13 apresenta os difratogramas das amostras de YVO_4 refinados com o padrão de referência do banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (Chakoumakos, Abraham e Boatner, 1994) nº 78074 de sistema cristalino tetragonal e grupo espacial $I4_1/amd$. Os termos “Obs.”, “Cal.” e “Res.” significam, respectivamente, os dados observados experimentalmente, os calculados pelo método Rietveld e a diferença residual entre eles.

Os difratogramas (Figura 13) exibem picos de difração que são concordantes em posição e razões de intensidades com o padrão de referência, possuem baixo valor residual para toda a faixa de ângulo analisada e são bem definidos o que indica a cristalinidade dos materiais. Todos os picos foram indexados com o padrão de referência e sem a detecção de picos que pudessem sinalizar a presença de fases secundárias ou dos óxidos precursores.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros estatísticos de confiabilidade do refinamento e os parâmetros de rede cristalina. Os valores de χ^2 entre 1,72 e 2,21, R_{wp} em torno de 12% e R_{Bragg} da ordem de 4% estão dentro da faixa de valores praticado na literatura (Carmo, 2021; Toby, 2006). Os parâmetros de rede e o volume da célula são condizentes com a estrutura tetragonal do YVO_4 .

Os indicadores χ^2 e R_{wp} avaliam a qualidade do perfil de difração do refinamento enquanto que o R_{Bragg} avalia a qualidade do modelo teórico em relação a estrutura cristalina do padrão (Carmo, 2021). Assim, apesar de que o ideal seriam valores de $\chi^2 \approx 1,0$, os baixos valores de R_{wp} e R_{Bragg} refletem a concordância entre o perfil dos picos de difração do padrão ICSD com o perfil de difração das amostras. Nesse cenário, a análise dos difratogramas e do refinamento Rietveld confirmam a obtenção do YVO_4 puro tanto na forma calcinada quanto nas peças sinterizadas.

Figura 13 - Difratoograma de raios-x com refinamento Rietveld para o YVO_4 calcinado a 1100 °C e sinterizado a 1200, 1300 e 1400 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 1 - Parâmetros de rede e de refinamento Rietveld para a(s) amostra(s) de YVO_4 calcinada e sinterizadas.

Amostra	Parâmetros de rede				Parâmetros refinamento		
	a=b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å ³)	χ^2	R _{wp} (%)	R _{Bragg} (%)
YVO1100	7,1188(7)	6,2898(0)	90	318,757	1,72	12,10	3,80
YVO1200	7,1189(5)	6,2896(1)	90	318,754	1,83	12,36	4,06
YVO1300	7,1199(1)	6,2906(0)	90	318,891	2,21	12,53	3,76
YVO1400	7,1185(2)	6,2885(0)	90	318,660	2,06	11,90	3,58

Fonte: elaborada pelo autor.

A caracterização estrutural dos compósitos YVT_x (x = 10, 20, 30 e 40% em mol de TiO₂; denominados, respectivamente, como YVT10, YVT20, YVT30 e YVT40) por DRX é fundamental na elucidação das fases presentes após sinterização a 1400 °C, tendo sido preparados nessa temperatura em razão da maior densificação obtida para o YVO1400. A discussão da densificação será realizada mais adiante.

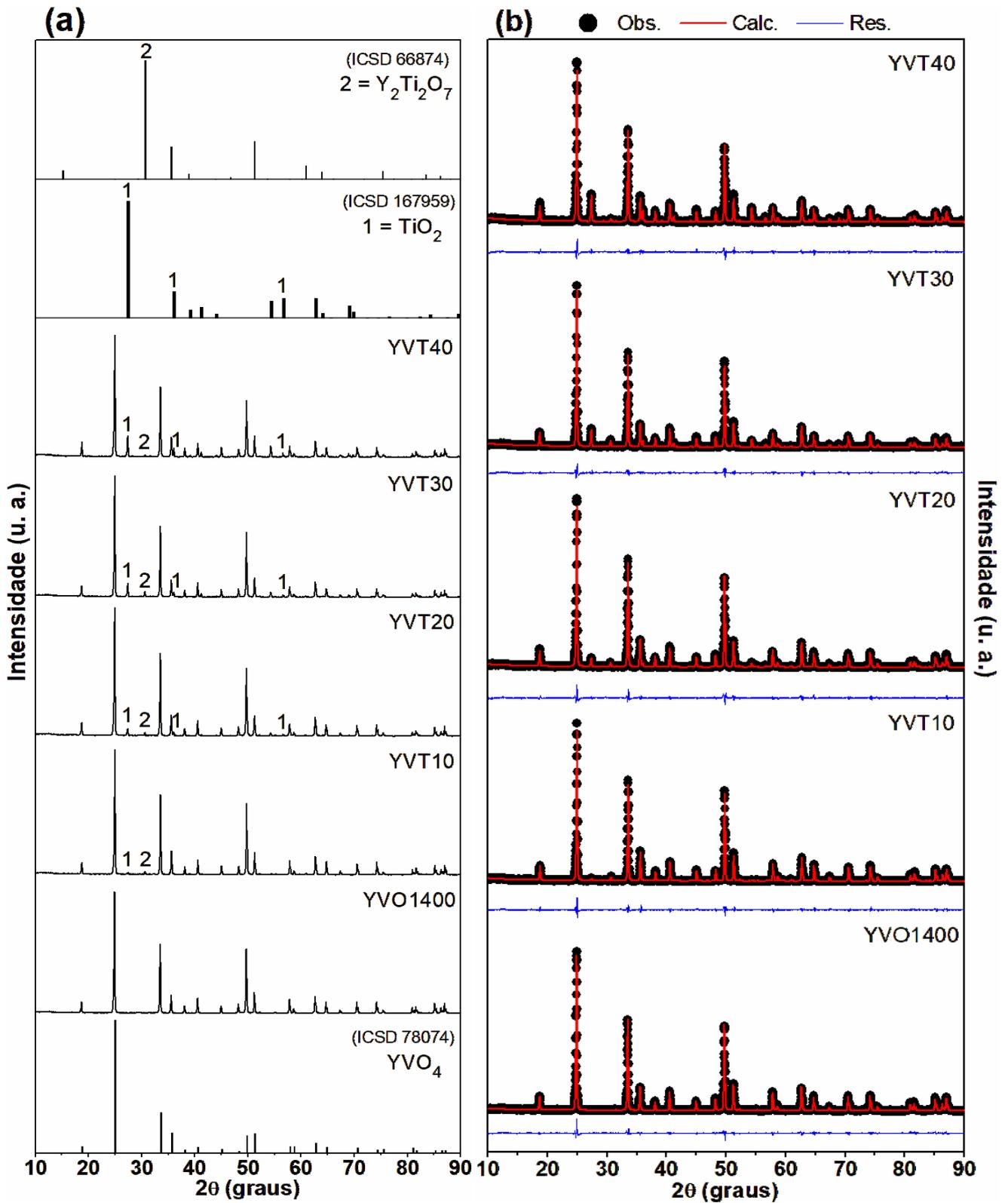
A Figura 14a mostra os padrões de difração da série de compósitos YVT com as fases identificadas. O índice 1 mostra os picos referentes a fase adicionada de TiO₂ indexados com o padrão de referência ICSD n° 167959 (grupo espacial P4₂/mnm) de sistema cristalino tetragonal e estrutura rutilo. O índice 2 assinala a presença do pico de difração da fase secundária de titanato de ítrio, Y₂Ti₂O₇, indexados com o padrão de referência ICSD n° 66874 (grupo espacial Fd-3m) de estrutura do tipo pirocloro e simetria cúbica. Os demais picos sem numeração são correspondentes a fase majoritária do YVO₄ sinterizado à 1400 °C indexados com o mesmo padrão de referência da Figura 13.

Todos os picos de difração foram indexados com os respectivos padrões de referência do ICSD confirmando a presença do YVO₄ como fase majoritária, do TiO₂ na forma rutilo, que é sua estrutura termodinamicamente mais estável na temperatura de sinterização de 1400 °C (Tobaldi *et al.*, 2010), e da fase secundária de Y₂Ti₂O₇ em proporção minoritária.

A Figura 14b apresenta os difratogramas com refinamento Rietveld que são mostrados separados da indexação das fases para melhor visualização dos perfis refinados. Semelhante aos difratogramas das amostras puras (Figura 13), os picos de difração são concordantes em posição e razões de intensidades com os padrões de referência e são bem definidos indicando a cristalinidade dos materiais.

Como o método Rietveld utiliza o modelo dos mínimos quadrados para diminuir o máximo possível a diferença residual entre os valores observados e calculados (Will, 2006), a qualidade do refinamento Rietveld está associada com a proximidade entre o perfil dos picos do padrão de referência e o perfil dos picos do padrão das amostras. Assim, observam-se refinamentos com ótima concordância entre os dados observados e calculados e com baixo valor residual. A Tabela 2 mostra os parâmetros de rede, a composição em massa das fases presentes e os índices estatísticos do refinamento Rietveld para a série dos compósitos YVT.

Figura 14 - Análise de DRX para a série de compostos YVT. (a) Identificação das fases. (b) Difractogramas com refinamento Rietveld.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Parâmetros de rede, composição das fases e parâmetros de refinamento para a série dos compósitos YVT.

Amostra	Fases	Parâmetros de rede*		V (Å ³)	Composição		Parâmetros refinamento	
		a=b (Å)	c (Å)		Massa (%)	χ^2	R _{wp} (%)	R _{Bragg} (%)
YVT10	YVO ₄	7,11839(5)	6,28842(1)	318,64	94,19	1,94	11,75	4,46
	TiO ₂	4,59260(6)	2,95686(2)	62,37	3,39			
	Y ₂ Ti ₂ O ₇	10,08622(3)		1026,09	2,41			
YVT20	YVO ₄	7,11951(4)	6,28969(4)	318,81	89,33	2,08	12,39	4,74
	TiO ₂	4,59421(1)	2,95843(6)	62,44	7,33			
	Y ₂ Ti ₂ O ₇	10,09345(2)		1028,30	3,33			
YVT30	YVO ₄	7,11820(7)	6,28904(8)	318,66	82,57	1,90	12,20	4,20
	TiO ₂	4,59252(7)	2,95850(4)	62,40	13,81			
	Y ₂ Ti ₂ O ₇	10,09029(9)		1027,33	3,62			
YVT40	YVO ₄	7,11862(1)	6,28859(1)	318,67	78,69	2,01	12,33	4,28
	TiO ₂	4,59414(4)	2,95843(3)	62,44	20,16			
	Y ₂ Ti ₂ O ₇	10,09222(1)		1027,92	1,15			

Fonte: elaborado pelo autor.

* $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ para todas as fases.

Os parâmetros de confiabilidade do refinamento observados para os compósitos (Tabela 2) refletem a proximidade entre os dados do modelo teórico com os dados experimentais, indicando graficamente a qualidade do refinamento (Figura 14b). A literatura prevê como valores aceitáveis de χ^2 entre 1 e 2, R_{wp} abaixo de 20% e R_{Bragg} abaixo de 12% (Carmo, 2021). Assim, os valores χ^2 em torno de 2, R_{wp} da ordem de 12% e R_{Bragg} próximo de 4% sinalizam a qualidade do perfil do refinamento e a similaridade entre o modelo teórico e a estrutura cristalina das fases identificadas. Os parâmetros de rede são condizentes com as estruturas cristalinas das fases presentes nas amostras. Destaca-se o elevado parâmetro de célula do Y₂Ti₂O₇ que é uma super estrutura defeituosa da fluorita (CaF₂) (Singh *et al.*, 2013).

O Y₂Ti₂O₇ possui estrutura do tipo pirocloro de simetria cúbica com oito fórmulas por célula unitária. Os íons Y³⁺ (sítio 16c) são coordenados por oito ânions oxigênio (6O1 de sítio 48f + 2O2 de sítio 8a) formando um cubo distorcido enquanto os íons Ti⁴⁺ (sítio 16d) são coordenados por 6 oxigênios (6O1 de sítio 48f) vizinhos formando um octaedro distorcido. Todos os íons oxigênio formam tetraedros com os cátions vizinhos mais próximos: O1 (sítio 48f) ligados a dois Y³⁺ e dois Ti⁴⁺; O2 (sítio 8a) coordenados a quatro Y³⁺; O3 (sítio 8b) com quatro Ti⁴⁺ onde geralmente são vacâncias de oxigênio em pirocloros ordenados perfeitamente (Singh *et al.*, 2013; Wilde e Catlow, 1998).

A composição percentual em massa (Tabela 2) segue a tendência da diminuição da fase YVO₄ com as adições de TiO₂. A formação da fase secundária Y₂Ti₂O₇ aumenta levemente do YVT10 até o YVT30 e diminui para o YVT40. Observa-se na figura 14a e 14b

que há uma diminuição de intensidade do pico referente a fase secundária $Y_2Ti_2O_7$ no difratograma do YVT40 corroborando com a menor porcentagem observada de 1,15 % dessa fase.

De uma maneira geral, os compósitos são fabricados com o objetivo de que não ocorra reação entre a fase matriz e a fase adicionada para que as propriedades do material sejam consequência da combinação proporcional das fases constituintes (Egbo, 2021). Por outro lado, a formação de fases secundárias pode vir a ser interessante quando o produto final apresenta combinação ou melhoria de determinadas propriedades e/ou aumento da densidade final do material (Vasconcelos *et al.*, 2021).

Na prática é comum ocorrer formação de fases secundárias, principalmente quando se trabalha com temperaturas elevadas. Por exemplo, Moraes et al. (2020) ao preparar compósitos de $Sr_2CoNbO_6-TiO_2$ à 1200 °C de sinterização por 2h30min obteve a formação das fases secundárias $SrTiO_3$ e $CoNbO_4$ para concentrações baixas de TiO_2 (10, 20, 40% em massa) enquanto que para concentrações altas (60 e 80%) o TiO_2 prevaleceu como constituinte. De outro ponto de vista, a preservação das fases constituintes distintas entre si pode ocorrer quando são utilizadas temperaturas de sinterização mais baixas como, por exemplo, no trabalho de Oliveira et al. (2019) que obteve apenas as fases matriz ($BiVO_4$) e adicionada (TiO_2) em uma série de compósitos (15, 30, 45 e 60% em massa) na temperatura de sinterização de 800 °C por 4 h.

Apesar da identificação e do refinamento da fase secundária, é importante considerar o aspecto químico do balanço de massa dos compósitos uma vez que o deslocamento dos íons Y^{3+} do sítio do YVO_4 para a formação do $Y_2Ti_2O_7$ deveria resultar na formação de outra estrutura do vanádio. Dessa forma, a hipótese é de que possa ter ocorrido volatilização do vanádio na forma de V_2O_5 uma vez que este óxido possui baixo ponto de fusão, em torno de 690 °C (Wang, Zhou e Zhong, 2022). A equação 31 apresenta a reação de formação do $Y_2Ti_2O_7$.

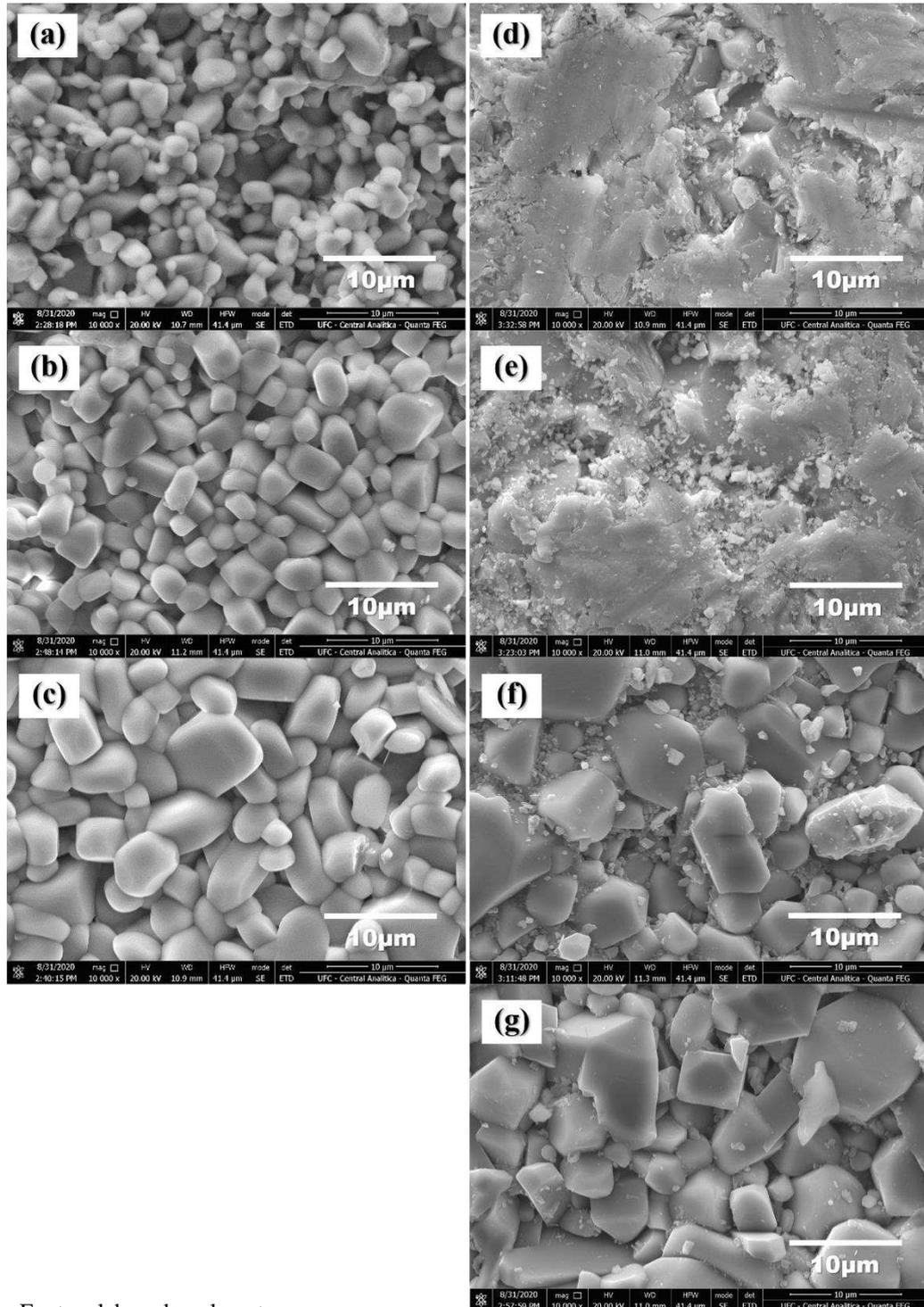


A equação 31 justifica o balanço de massa da formação da fase secundária e, juntamente com a qualidade do refinamento, nos levar a concluir que o $Y_2Ti_2O_7$ é a fase secundária presente nos compósitos. Contudo, ressalta-se que a quantidade volatilizada deve ter sido muito baixa, considerando a proporção da fase secundária nos compósitos. Foram realizadas intensas buscas por microfichas para indexar os picos dos difratogramas, sendo encontrados apenas os padrões de $Y_2Ti_2O_7$ e TiO_2 como os mais coerentes.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e densidade relativa

Neste trabalho, as micrografias servem de caracterização da morfologia dos grãos superficiais e de aferição qualitativa da densificação dos materiais. A Figura 15 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas YVO₄ e YVT com fator de ampliação de 10000x.

Figura 15 - Micrografias das amostras sinterizadas com fator de ampliação em 10000x: (a) YVO1200; (b) YVO1300; (c) YVO1400; (d) YVT10; (e) YVT20; (f) YVT30 e (g) YVT40.



Fonte: elaborado pelo autor.

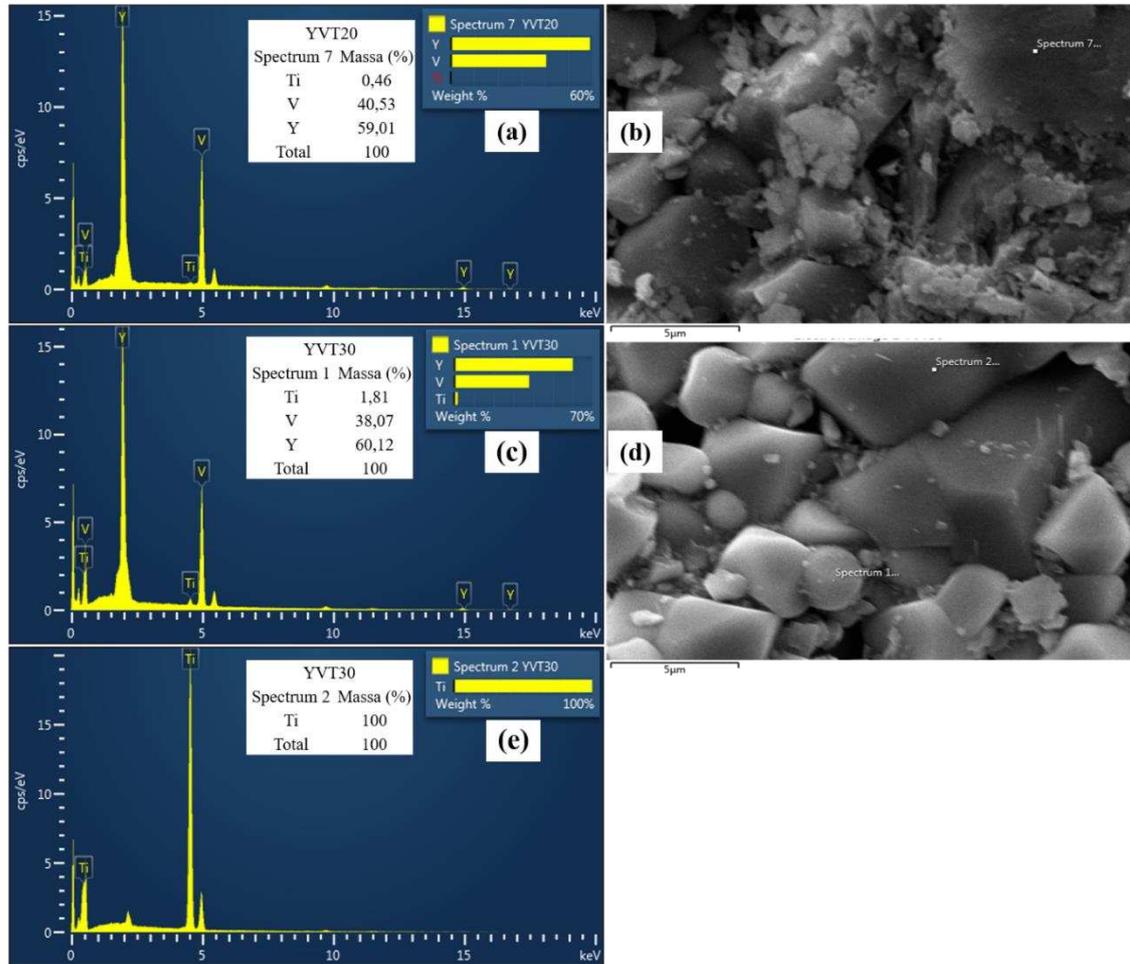
As imagens da Figura 15a-c ilustram a morfologia do material puro YVO_4 na forma de grãos com distribuição não homogênea, com tamanhos diferentes e formato irregular. A morfologia é próxima da esférica para os grãos menores e retangular para os grãos maiores, mas ambos com contorno de grãos bem definidos indicando a natureza policristalina do material. Elas também exibem o efeito do aumento do tamanho do grão com o aumento da temperatura de sinterização. Esse fenômeno é denominado de coalescência (*coarsening*), em que os grãos ganham volume/crescem por difusão durante o aquecimento, uma vez que os grãos menores são consumidos pelos grãos maiores à medida que o sistema se move em direção a uma energia interfacial mais baixa (German, 2010).

As micrografias dos compósitos YVT30 (Figura 15f) e YVT40 (Figura 15g) exibem uma distribuição de grãos de tamanho não homogêneo e morfologia de polígonos irregulares, enquanto nos compósitos YVT10 (Figura 15d) e YVT20 (Figura 15e), nota-se a presença de grãos acompanhada por uma região densificada, provavelmente devido à formação de fase líquida. Salienta-se que não houve tratamento prévio como polimento, ataque químico ou térmico para a realização das imagens.

Uma possível explicação para o surgimento dessa região densificada pode estar relacionada a formação de V_2O_5 como fase líquida, devido seu baixo ponto de fusão. Como anteriormente sugerido, o V_2O_5 aparece junto com a fase secundária $Y_2Ti_2O_7$. Portanto, é possível que o processo de fusão e volatilização do V_2O_5 tenha contribuído para o surgimento dessa região. No entanto, por causa da grande área superficial das amostras analisadas no MEV em comparação com o ponto focalizado da medida, não foi possível visualizar esse mesmo tipo de região para as amostras de YVT30 e YVT40. Para fins de comparação qualitativa, as micrografias de $Y_2Ti_2O_7$ e TiO_2 sinterizados a $1460\text{ }^\circ\text{C}$ (Ting-ting, Li-xi e Qitu, 2009) apresentaram grãos bem definidos e imagens semelhantes às micrografias das amostras de YVT30 e YVT40, evidentemente, com as inerentes diferenças morfológicas devido a presença de YVO_4 como fase majoritária.

A Figura 16 ilustra as medidas de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) para as amostras de YVT20 e YVT30. Observa-se que a região densificada (espectro 7) é pobre em titânio para a amostra YVT20 (Figura 16a e b) o que pode indicar a fase pura com traços da fase $Y_2Ti_2O_7$ ou TiO_2 . Para o YVT30 foram coletados dados de dois tipos de grãos (Figura 16c-e): espectro 2 indicando o grão de TiO_2 (Figura 16e) e o espectro 1 (Figura 16c) indicando possivelmente a fase majoritária YVO_4 misturada com a fase $Y_2Ti_2O_7$.

Figura 16 - Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X e micrografias para: (a) e (b) YVT20; (c), (d) e (e) YVT30.



Fonte: elaborada pelo autor.

A avaliação da sinterização por MEV é tida como qualitativa por ser uma medida apenas da superfície do material. Por causa disso mediu-se a densidade experimental utilizando o método de Arquimedes para calcular o grau de sinterização de maneira quantitativa e em comparação com a densidade teórica do cristal obtido do refinamento Rietveld, calculou-se a densidade relativa (ou densificação) das amostras sinterizadas. A Tabela 3 apresenta as densidades para todos os materiais.

A densidade experimental foi calculada pelo método de Arquimedes enquanto que a densidade teórica dos compósitos foi calculada com base nas porcentagens e densidades teóricas de cada fase constituinte obtidas a partir do refinamento Rietveld. A equação 32 ilustra esse cálculo.

$$d_{compósito} = \frac{100}{\frac{\%Fase1}{d_{teórica\ Fase\ 1}} + \frac{\%Fase2}{d_{teórica\ Fase\ 2}} + \frac{\%Fase3}{d_{teórica\ Fase\ 3}}} \quad (32)$$

Tabela 3 - Medidas de densidade experimental, teórica e relativa para os YVO₄ e compósitos YVT.

Amostra	d_{experimental} (g.cm⁻³)	d_{teórica} (g.cm⁻³)	d_{relativa} (%)
YVO1200	3,298	4,248	77,64
YVO1300	3,517	4,246	82,83
YVO1400	3,806	4,249	89,57
YVT10	3,970	4,254	93,31
YVT20	3,934	4,263	92,27
YVT30	3,907	4,264	91,62
YVT40	3,845	4,267	90,11

Fonte: elaborado pelo autor.

A densificação do material puro aumentou de 77,64% no YVO1200 para 89,64% no YVO1400 uma vez que maiores temperaturas favorecem ao aumento do fluxo de transporte de massa que por consequência propicia o processo de coalescência e o de densificação do material (Rahaman, 2003). Além disso, estes resultados confirmam o que se observou qualitativamente com as imagens de microscopia indicando que a fase pura de maior densidade, de menor porosidade é o YVO1400 enquanto que a de características opostas é o YVO1200.

A Tabela 3 mostra também que a adição de TiO₂ aumentou a densidade relativa dos compósitos quando comparado com a fase pura YVO1400 (89,64%). Todavia, para a série dos compósitos, à medida que se aumenta a concentração de TiO₂ ocorre uma ligeira diminuição da densificação do material. Esse fato também é relatado por outros trabalhos que utilizaram TiO₂ (Morais, 2018; Oliveira, 2019; Romeu, 2014).

Sob outro ponto de vista, alguns trabalhos têm indicado que a adição de TiO₂ em compósitos cerâmicos pode favorecer ao aumento da densidade relativa por meio de menor temperatura de sinterização do que a fase pura provavelmente devido à presença de fases secundárias e/ou preenchimento dos poros (Tan *et al.*, 2020; Tsunooka *et al.*, 2003). Esses resultados sugerem que os compósitos de YVT podem ter altas densidades relativas mesmo se sinterizados a 1200 e 1300 °C, servindo de perspectiva futura para a continuação do trabalho.

Apesar do considerável aumento da densificação, provavelmente, o fenômeno de coalescência dos grãos concorreu fortemente com o processo de eliminação das interfaces sólido/vapor tendo em vista que a densificação poderia ter sido maior em virtude da elevada temperatura de 1400 °C. Batista (2014) menciona que é importante que os poros possuam

mobilidade compatível com a dos contornos de grãos durante a sua etapa de crescimento, pois dessa forma os poros são aniquilados pelo crescimento dos grãos quando estão na região de contorno de grãos. Assim, o autor destaca que taxas de aquecimento e temperatura de sinterização adequados podem ser utilizados para evitar a separação dos poros dos contornos de grãos.

Para efeito de comparação, Gayathri *et al.* (2016) obteve densificação de 96% para YVO_4 com sinterização a 1250 °C por 6 h e uso de álcool polivinílico (PVA) como aglutinante na etapa de compactação da peça, todavia, o processo foi moroso por conter outras etapas de processamento antes da sinterização como a calcinação a 650 °C por 6h da mistura resultante dos precursores em meio acetona usando almofariz e pistilo seguida de outra calcinação a diferentes temperaturas (750 – 1000 °C/6 h) e moagem antes da prensagem. O autor não informa a taxa de aquecimento utilizada o que seria útil para analisar se seria um dos fatores que contribuem para a densificação alcançada. De todo modo, as condições sugerem que tanto o uso de PVA quanto as etapas de calcinação e de moagem favoreceram a elevada densificação.

A sinterização de um material é movida por uma redução do excesso de energia associada às superfícies que por sua vez é regida pela (I) redução da área superficial total provocado pela coalescência que leva ao aumento no tamanho médio das partículas e/ou pela (II) eliminação das interfaces sólido/vapor e consequente criação de áreas de contornos de grãos seguidos por crescimento de grão e densificação. Esses dois mecanismos competem entre si sendo que, se o processo de difusão que leva a densificação prevalece, os poros ficam menores e desaparecem com o tempo e o material compactado encolhe enquanto que, se a coalescência for mais rápido, os poros e os grãos se tornam maiores com o tempo e não necessariamente ocorre densificação (Barsoum, 2003).

Assim, as imagens de microscopia mostram que o aumento da temperatura de sinterização favoreceu o processo de difusão e consequentemente aos fenômenos de coalescência e densificação. Barsoum (2003) destaca que normalmente um material seguirá o caminho onde os fenômenos de coalescência e densificação ocorrem simultaneamente apesar de que o ideal seria uma supressão do fenômeno de coalescência para ocorrer somente a densificação.

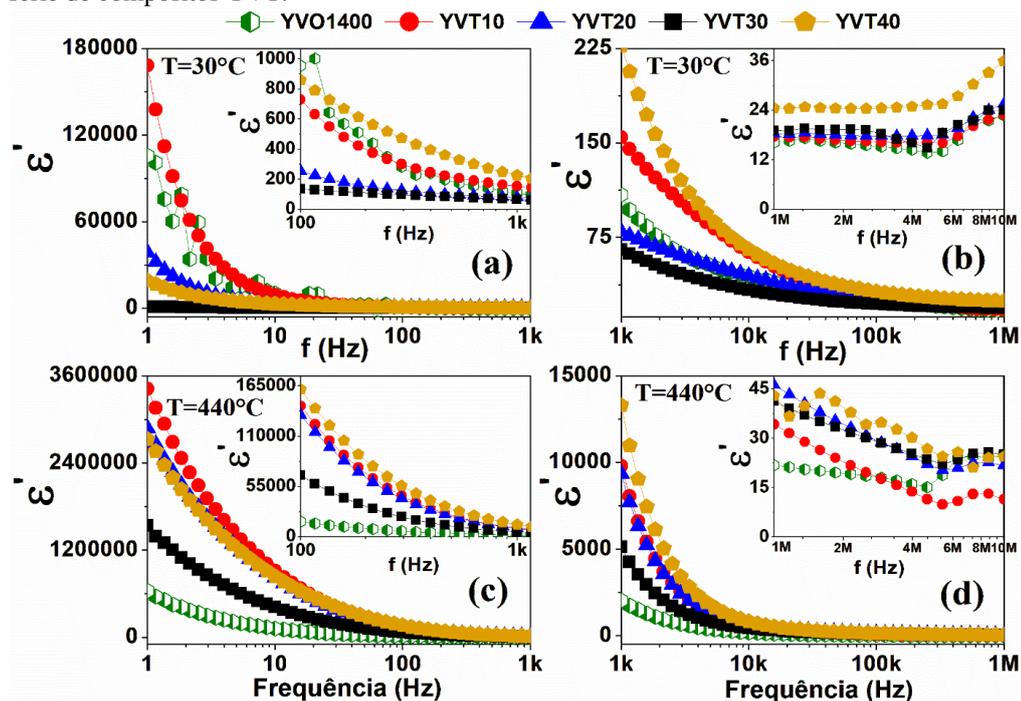
5.2 Estudo dielétrico na região de radiofrequência

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) foi empregada para caracterizar e investigar o comportamento elétrico tanto da série de compósitos YVT quanto do YVO_4 , abrangendo a faixa de 1 Hz a 10 MHz e em diversas temperaturas (variando de 30 a 440 °C). Para melhor organização e compreensão dos resultados, as propriedades elétricas foram investigadas em duas regiões de temperatura: em 30 °C e na faixa de 200 a 440 °C (5.2.1 a 5.2.5) em que o material apresenta processos termicamente ativados; e na faixa de 100 a 180 °C em função da identificação do efeito do coeficiente de temperatura positivo da resistividade (efeito PTCR) (5.2.6). As propriedades dielétricas foram analisadas no plano complexo (parte real e imaginária) devido à natureza das medidas de tensão alternada.

5.2.1 Permissividade real (ϵ') e perda dielétrica ($Tg \delta$)

A Figura 17 mostra os espectros de ϵ' para a série de compósitos YVT nas temperaturas de 30 °C (considerada como temperatura ambiente neste estudo) e 440 °C (a temperatura máxima de trabalho). Os gráficos foram divididos nas seguintes faixas de frequência para melhor visualização da ϵ' : de 1 Hz a 1 kHz (com inserção da faixa de 100 Hz a 1 kHz), de 1 kHz a 1 MHz e da inserção de 1 MHz a 10 MHz.

Figura 17 - ϵ' em função da frequência na temperatura de 30 °C (a, b) e a 440 °C (c, d) para a série de compósitos YVT.



Fonte: elaborada pelo autor.

A ϵ' apresentou perfil característico de material dielétrico, isto é, diminuição da ϵ' com o aumento da frequência (Figura 17) por causa dos fenômenos de polarização e relaxação do material. A ϵ' é elevada em baixas frequências porque os mecanismos de polarização do material possuem tempo de relaxação menor do que o da frequência de oscilação e, conseqüentemente, conseguem se alinhar a frequência de oscilação do campo elétrico externo. No entanto, com o aumento contínuo da frequência, os mecanismos de polarização do material não conseguem mais se alinhar a frequência de oscilação do campo elétrico externo e, portanto, a ϵ' diminui com o aumento da frequência pois o material diminui sua capacidade de polarização e de armazenamento de energia. Para altas frequências, os dipolos não conseguem mais se alinhar ao campo externo e a ϵ' tende a um limite mínimo (ϵ_∞) (Poplavko, 2019).

Analisando a ϵ' com relação a fase pura e as adições de TiO_2 , observa-se que, a 30 °C, a fase pura possui uma das maiores ϵ' quando em frequências abaixo de 100 Hz (Fig. 17a), mas tende a ter menor a ϵ' com o aumento contínuo da frequência (Fig. 17b) enquanto que, a 440 °C, sua ϵ' é menor do que os compósitos para quase toda a faixa de frequência (Fig. 17c, 17d). Dessa forma, percebe-se que a adição de TiO_2 aumentou a ϵ' da amostra pura para a maior parte da frequência e, principalmente, com o aumento da temperatura (Fig. 17c, 17d). Em relação as composições, o YVT10 e o YVT40 têm as maiores ϵ' para uma ampla faixa de frequência tanto a 30 °C quanto a 440 °C.

Característica importante observada na série dos compósitos YVT é a de ϵ' colossal ($\epsilon' > 10^4$) na região de baixa frequência. Como a polarização de carga espacial ocorre em baixas frequências, é possível que esse mecanismo possa ter contribuído para os elevados valores observados. A Tabela 4 apresenta os valores de ϵ' juntamente com as perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) para a série de compósitos YVT na temperatura de 30 °C e em frequências específicas.

Tabela 4 - ϵ' e $\text{tg } \delta$ para frequências específicas à 30 °C para os compósitos YVT.

Frequência / amostra	1 Hz		100 Hz		1 kHz		100kHz		1 MHz	
	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$
YVO1400	1,06 x10 ⁵	31,62	955,54	40,29	108,90	31,72	26,74	1,71	16,22	0,56
YVT10	1,68 x10 ⁵	23,32	730,01	57,34	154,39	27,74	27,87	2,05	17,63	0,50
YVT20	3,85 x10 ⁴	32,86	255,08	52,61	79,52	17,30	25,55	0,88	18,35	0,23
YVT30	9,83 x10 ²	33,62	135,37	3,65	65,11	1,29	22,17	0,25	19,14	0,10
YVT40	1,89 x10 ⁴	8,79	859,77	3,20	226,97	2,10	32,09	0,56	24,52	0,15

Fonte: elaborada pelo autor.

Com exceção do YVT30, todas as amostras apresentaram ϵ' colossal à 1 Hz com destaque para o maior valor do YVT10 ($\epsilon'=1,68 \times 10^5$). O YVO1400 permaneceu com permissividade elevada até 73 Hz com valor de $\epsilon'=2509$, o YVT10 até 63 Hz com $\epsilon'=1153$, o YVT20 até 21 Hz com $\epsilon'=1131$ e o YVT40 até 73 Hz com $\epsilon'=1014$. Vale ressaltar que a ϵ' colossal dos compósitos deve ter sido por contribuição relevante da fase pura uma vez que esta se apresentou com uma das maiores ϵ' . Corroborando a isso, o trabalho de Oliveira *et al.* (2017) mostrou o BiVO_4 com valor colossal de $\epsilon'=25000$ em 27°C à 1 Hz demonstrando que outros ortovanadatos também possuem ϵ' colossal em baixas frequências.

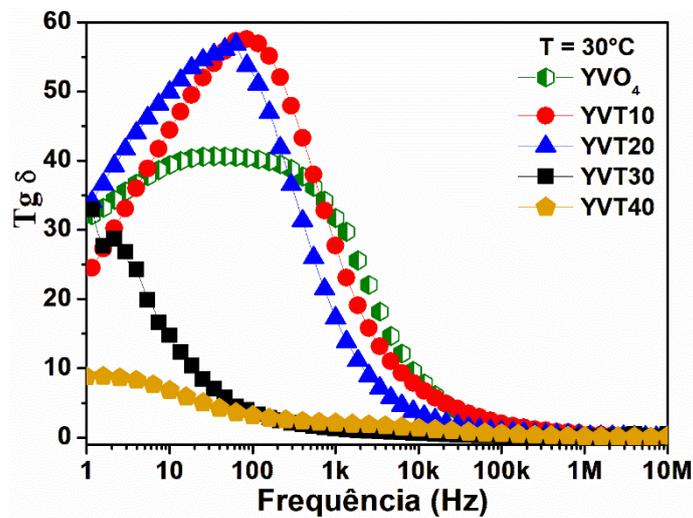
A ϵ' colossal/gigante pode ter origem associada a estrutura do material (fator intrínseco) e/ou por características relacionadas a defeitos pontuais e linear, a contornos de grãos e microestrutura em geral (fatores extrínsecos). Um dos modelos mais aceitos que explica a ϵ' gigante é o modelo da capacitância da camada de barreira interna (IBLC) que considera a formação de camadas isolantes nas regiões de contornos de grãos que são capazes de acumularem cargas quando expostos ao campo elétrico externo (Aparicio, M.; Jitianu, A.; Klein, 2012). Esse acúmulo de cargas que cria regiões heterogêneas de potencial eletrostático é compatível com o mecanismo de polarização de carga espacial e, portanto, justifica a ϵ' elevada do material.

O modelo que atualiza o IBLC denominado de capacitância da camada de barreira em nanoescala (NBLC, do inglês, *nanoscale barrier layer capacitance*) considera as barreiras isolantes denominadas de *nanoscale* dentro dos grãos, a presença de defeitos planares (falhas empilhadas) e a geração de polarons (região polarizada da rede iônica) (Aparicio, M.; Jitianu, A.; Klein, 2012). Assim, também pode ser que a presença de possíveis regiões de domínios isolantes no interior dos grãos e defeitos pontuais originados da elevada temperatura de sinterização possam ter contribuído para o acúmulo de cargas tanto no interior quanto no contorno de grão. Todas essas considerações são compatíveis com a polarização do tipo carga espacial e pode ser a maior contribuidora da permissividade gigante/colossal.

A Tabela 04 também mostra as perdas dielétricas, representada como a tangente de perda ($\text{tg } \delta$). Os menores valores de $\text{tg } \delta$ para uma ampla faixa de frequência são para o YVT30 e YVT40. Isso pode ser um indicativo de que o aumento de TiO_2 possa ter favorecido as menores perdas dielétricas para essas composições. Destaca-se o baixo valor de $\text{tg } \delta = 8,79$ para o YVT40 à 1 Hz quando comparado com as demais composições. No entanto, em baixas frequências as perdas dielétricas são altas, mas seu valor diminui com o aumento da frequência e a partir de 100 kHz a maioria das amostras apresentam $\text{tg } \delta < 1$.

As perdas dielétricas são calculadas por meio da tangente do ângulo de perda ($\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$) em que ε'' e ε' são associados, respectivamente, as energias dissipadas e armazenadas durante os fenômenos de polarização e relaxação dielétrica, assim, valores de $\text{tg } \delta < 1$ significam que as energias armazenadas são maiores que as energias dissipadas. Todavia, é comum ocorrer fenômenos de relaxação dielétrica em baixas frequências fazendo com que se tenha altos valores de perda (Poplavko, 2019). A Figura 18 apresenta o perfil desse comportamento de perda dielétrica.

Figura 18 - Espectro da $\text{tg } \delta$ à 30 C para os compósitos YVT.



Fonte: elaborada pelo autor.

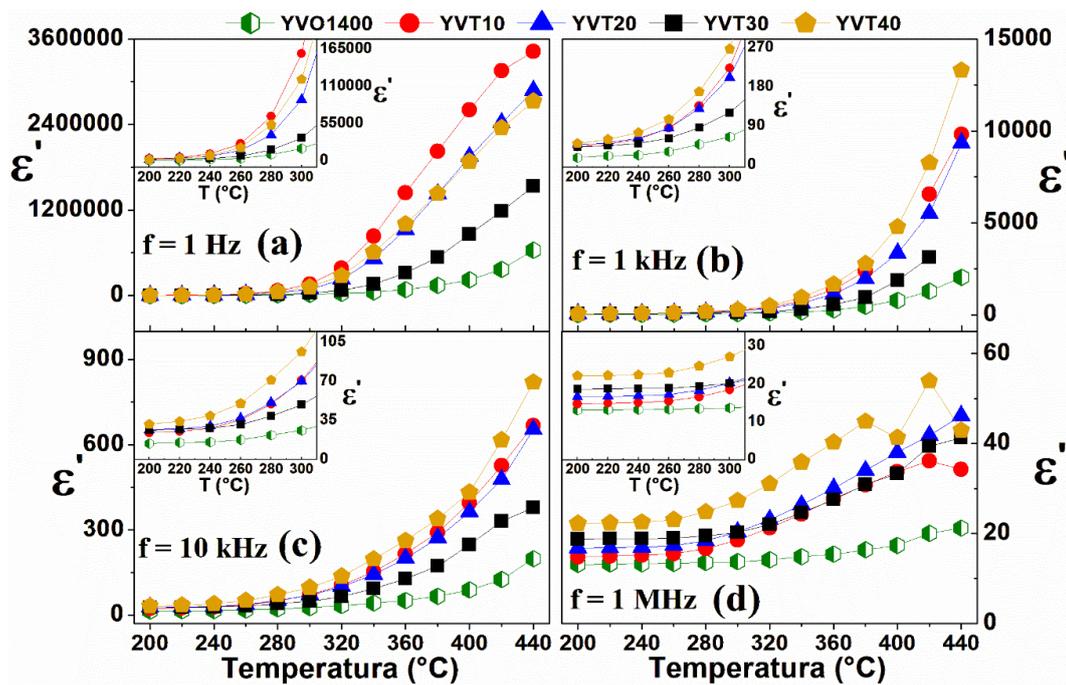
Apesar da oscilação na medida de $\text{tg } \delta$ para o YVO_4 , o perfil do pico referente ao fenômeno de relaxação dielétrica é visível, assim como para as demais amostras. A perda dielétrica é máxima quando a frequência do campo externo coincide com a frequência de relaxação de um dado mecanismo de polarização (Carter e Norton, 2013). Um dos desafios dos pesquisadores da área de eletrocerâmica é obter um material com alta permissividade e baixa perda quando se deseja produzir capacitores dielétricos (Yang *et al.*, 2017). Neste trabalho, o YVT40 é o material que possui ε' colossal com relativa baixa perda, mas ainda com $\text{tg } \delta > 1$. Apenas a partir de 100 kHz que se tem $\text{tg } \delta < 1$ mas com ε' variando de 22 a 32 (ver Tabela 4).

Poplavko (2019) destaca que as perdas dielétricas podem ocorrer por causa da dispersão dos portadores de carga em virtude de seu espalhamento por vibrações na rede (fônons) e defeitos estruturais bem como devido à absorção de energia originada pela polarização. Assim, as altas perdas observadas à temperatura ambiente na região de baixa

frequência na Figura 18 podem ser indicativos de perdas por polarização por causa da forte absorção nessa faixa de frequência e também por causa de defeitos estruturais.

A Figura 19 retrata a variação da ϵ' com a temperatura na faixa de 200 a 440 °C em frequências específicas e representativas. As inserções nas figuras auxiliam a visualização da variação da ϵ' nas temperaturas mais baixas do gráfico.

Figura 19 - Variação da ϵ' com a temperatura na faixa de 200 a 440 °C nas frequências de 1 Hz (a), 1 kHz (b), 10 kHz (c) e 1 MHz (d) para a série de compósitos YVT.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 19 deixa bastante evidente o efeito que a temperatura provoca sobre a ϵ' , isto é, aumento da ϵ' com o aumento da temperatura. A variação é pequena até 300 °C e a partir dessa temperatura seu efeito é bem pronunciado, principalmente em baixas frequências (Figura 19a). Esse aumento acentuado da ϵ' pode estar associado com o comportamento da condutividade (σ') do material, uma vez que a ϵ' tem relação direta com a σ' conforme relação: $\sigma' = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot \text{tg} \delta$ (Nascimento, do, 2019). Essa discussão com a σ' é feita no item 4.2.3. O YVT40 apresentou a maior ϵ' para quase toda faixa de frequência e temperatura de 200 a 440 °C (com exceção da frequência de 1 Hz) (Figura 19a), enquanto que o YVO1400 apresentou os menores valores de ϵ' , reforçando o efeito das adições de TiO_2 sobre a ϵ' da matriz pura.

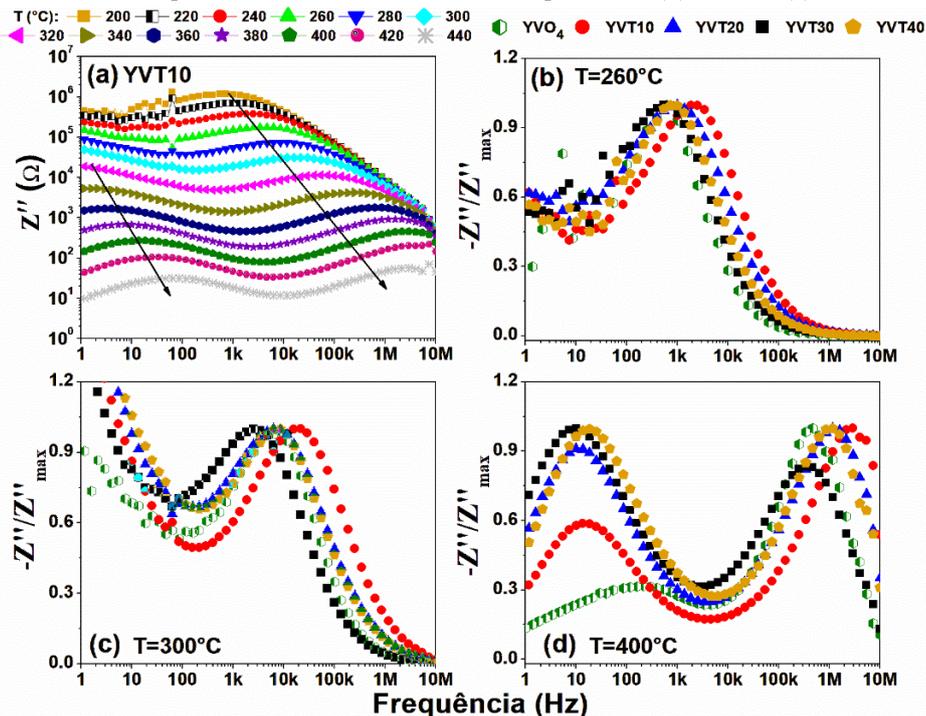
Para efeitos comparativos e salvo algumas exceções de temperaturas específicas, as composições seguiram a seguinte tendência: I) Em 1 Hz (Figura 19a) a ordem de ϵ'

é $YVT10 > YVT40 > YVT20 > YVT30$; II) Em 1 kHz (Figura 19b) e 10 kHz (Figura 19c) é $YVT40 > YVT10 > YVT20 > YVT30$; III) Em 1 MHz (Figura 19d) é $YVT40 > YVT30 > YVT20 > YVT10$. Isso nos auxilia a inferir que em baixas frequências (até 10 KHz) a ϵ' segue uma tendência inversa da dição de TiO_2 , ou seja, quanto maior a adição, menor a ϵ' , com exceção do YVT40. Já em 1 MHz, há uma tendência da ϵ' seguir a adição de TiO_2 , isto é, aumento da ϵ' com o aumento de TiO_2 , o que seria o mais esperado, todavia, por diferentes situações e muitas vezes até desconhecidas, essa ordem não é estabelecida. Esse efeito das adições de TiO_2 sobre as propriedades é melhor abordado na subseção 5.2.5.

5.2.2 Impedância imaginária (Z''), diagrama de Nyquist e circuito elétrico equivalente

A impedância imaginária (Z'') na análise dielétrica de materiais avalia os fenômenos de relaxação dos mecanismos de polarização do material. A Figura 20a apresenta o espectro de Z'' na escala logarítmica na faixa de 200 a 440 °C para o YVT10. O YVO_4 e as demais composições apresentaram o mesmo perfil e seus espectros de Z'' se encontram disponíveis na Figura A1 do apêndice A. Os demais espectros de Z'' (Fig. 20b, 20c, 20d) se encontram na escala normalizada com o intuito de melhorar a visualização dos picos de relaxação para determinadas temperaturas.

Figura 20 - Espectro de Z'' na faixa de 200 a 440 °C para o (a) YVT10. Picos de relaxação dielétrica da Z'' para a série de compostos YVT em determinadas temperaturas: (b) 260 °C, (c) 300 °C e (d) 400 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

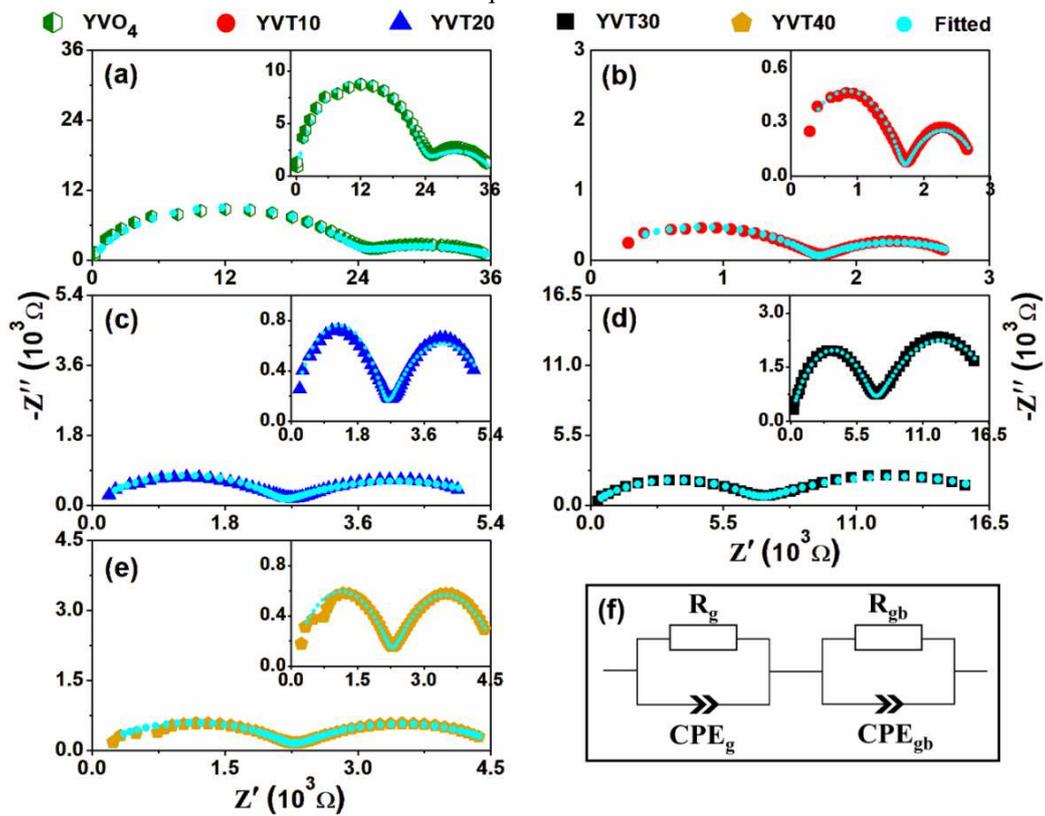
A Figura 20a mostra os picos de relaxação presentes no material, com um pico visível entre 200 e 280 °C e um segundo pico começando a se tornar perceptível a partir de 300 °C. Em temperaturas mais elevadas, os dois picos de relaxação são bem definidos. Além disso, os picos diminuem de intensidade e se deslocam para frequências mais altas à medida que a temperatura aumenta, conforme indicado pelas setas. Isso sugere que os processos de relaxação dielétrica são dependentes da temperatura (Dash *et al.*, 2014). Processos em que a impedância diminui com o aumento da temperatura são considerados termicamente ativados (Morais, 2018; Nascimento, do, 2019).

A Figura 20b evidencia para toda a série de compósitos YVT a presença do único pico de relaxação quando $T < 300^{\circ}\text{C}$, corroborando com o que foi observado anteriormente da Fig. 20a. No entanto, é provável que um segundo pico de relaxação esteja abaixo da frequência de 1 Hz e começa a se tornar visível a partir de 300 °C (Figura 20c). Com o aumento da temperatura, os dois picos de relaxação se tornam bem definidos conforme mostra a Figura 20d quanto $T = 400^{\circ}\text{C}$. O pico no domínio de mais alta frequência é frequentemente associado à resposta elétrica da região do grão e o de menor frequência à região de contorno de grão (Singh *et al.*, 2023). O mecanismo de polarização envolvido em baixa frequência é de polarização de carga espacial e o de mais alta frequência (dentro da faixa empregada) é o de polarização dipolar e/ou iônica.

A Figura 21 apresenta o diagrama de Nyquist com o modelo ajustado para a amostra pura e os compósitos a 400 °C. Os parâmetros estatísticos dos ajustes são apresentados na Tabela B1 do apêndice B. Os gráficos foram construídos com escalas iguais de impedância real e imaginária para avaliação do comportamento Debye do material, mas com inserções para melhorar a visualização dos semicírculos.

A Figura 21 revela dois semicírculos bem definidos com centros achatados em relação ao eixo real indicando comportamento não-Debye (Bonanos, Pissis e Macdonald, 2012). Eles representam os processos de relaxação associados a região do grão (alta frequência) e do contorno de grão (baixa frequência). O modelo teórico ajustado evidencia um circuito elétrico constituído por um elemento Resistor (R) conectado em paralelo por um Elemento Constante de Fase (CPE, *Constant Phase Element*) e combinados em série com outro sistema R-CPE (Fig. 21f) representando as regiões de grão e contorno de grão.

Figura 21 - Gráfico da impedância complexa na temperatura de 400 °C com modelo teórico ajustado para o (a) YVO₄, (b) YVT10, (c) YVT20, (d) YVT30 e (e) YVT40; (f) representação dos elementos R-CPE do circuito elétrico equivalente.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Tabela 5 apresenta os valores de R, n e P para os circuitos equivalentes analisados.

Tabela 5 - Parâmetros de R-CPE do modelo teórico ajustado do circuito equivalente para o YVO₄ e compósitos na temperatura de 400 °C.

Amostra	Grão (g)			Contorno de Grão (gb)		
	R_g (Ω)	P_g	n_g	R_{gb} (Ω)	P_{gb}	n_{gb}
YVO1400	$2,27 \times 10^4$	$1,88 \times 10^{-10}$	0,83	$1,47 \times 10^4$	$4,91 \times 10^{-6}$	0,39
YVT10	$1,70 \times 10^3$	$1,34 \times 10^{-8}$	0,64	$1,18 \times 10^3$	$8,11 \times 10^{-5}$	0,52
YVT20	$2,56 \times 10^3$	$9,89 \times 10^{-9}$	0,67	$3,09 \times 10^3$	$4,13 \times 10^{-5}$	0,48
YVT30	$6,88 \times 10^3$	$1,20 \times 10^{-8}$	0,65	$1,13 \times 10^4$	$1,31 \times 10^{-5}$	0,48
YVT40	$2,28 \times 10^3$	$3,17 \times 10^{-8}$	0,61	$2,44 \times 10^3$	$2,92 \times 10^{-5}$	0,55

Fonte: elaborada pelo autor.

O elemento CPE da fase pura forneceu valores de $n_g = 0,83$ e $n_{gb} = 0,39$ indicando região de grão com caráter capacitivo e contorno de grão resistivo. Para os compósitos, tanto os valores de n_g (0,61 a 0,64) quanto n_{gb} (0,48 a 0,52) possuem caráter intermediário entre

resistivo e capacitivo, sendo a região de grão com caráter mais capacitivo do que a de contorno de grão. Além disso, os resultados da Tabela 5 evidenciam que a adição de TiO_2 aumentou o caráter condutor do YVO_4 , pois os valores de resistência tanto do grão como do contorno de grão diminuem da fase pura para a série dos compósitos. Por exemplo, a resistência do grão da fase pura de $2,27 \times 10^4 \Omega$ passa para valores da ordem de $10^3 \Omega$ após adições de TiO_2 .

5.2.3 Condutividade real (σ'), Gráfico combinado de Z'' e M'' e Energia de Ativação

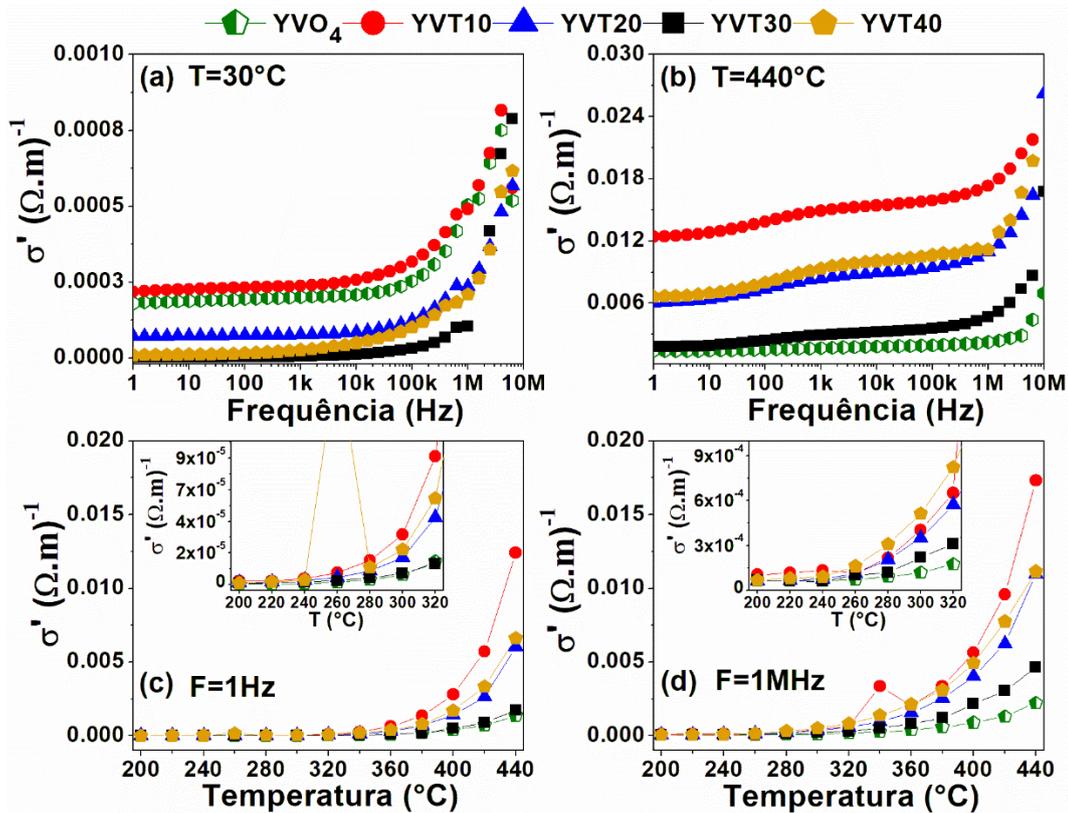
A Figura 22 exhibe os espectros de condutividade real (σ') nas temperaturas específicas de 30 e 440 °C e a variação da σ' com a temperatura entre 200 e 440 °C nas frequências representativas de 1 Hz e 1 MHz para toda a série de compósitos YVT.

Analisando as Figuras 22a e 22b, identifica-se uma região de platô para σ' em baixas frequências sinalizando que a σ' pode ser considerada como de corrente contínua, σ'_{dc} (dc, do inglês, *direct current*) nessa região. Posteriormente, a partir de uma determinada frequência, a σ' cresce exponencialmente. Esse perfil pode ser explicado pela lei da potência de Jonscher ou lei dielétrica universal (Jonscher, 1999), no qual descreve o comportamento da σ' de materiais em baixas frequências como ôhmico enquanto apresenta caráter não ôhmico a medida que a frequência aumenta, ou seja, sua condutividade depende da frequência por um fator exponencial. A frequência no qual ocorre esse aumento exponencial é conhecida como frequência de salto (*hopping*, em inglês) (Dash *et al.*, 2014). Percebe-se que, à 30 °C, a frequência de salto ocorre próximo de 100 kHz e, à 440 °C, ocorre de maneira mais suave em 100 Hz e de forma mais pronunciada em 1 MHz.

Observa-se também que a σ' da fase pura à 30 °C é uma das mais altas dentro da série, mas se torna a menor à 440 °C, indicando a contribuição da fase adicionada TiO_2 e da fase secundária $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ para a condutividade do material. Destaca-se também os elevados valores de σ' do YVT10 à 440 °C o que pode ser um indicativo da contribuição da fase secundária de $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, pois como ela se mantém praticamente constante ao longo das adições, tem maior proporção no YVT10 já que a adição de TiO_2 foi de apenas 10% em mol. Assim, o $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ deve contribuir majoritariamente para esse aumento da σ . Isso é justificável pois o $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possui elevada condutividade iônica devido à presença de defeitos em sua estrutura como publicado por Wilde e Catlow (1998) que destacaram por cálculos teóricos a baixa energia para ocorrer desordem aniônica por meio da migração do oxigênio 48f para o sítio vazio 8b (oxigênio intersticial) formando defeitos do tipo par de Frenkel e desordem

catiônica com a troca entre os sítios dos cátions adjacentes 16c e 16d ($Y^{3+} - Ti^{4+}$), tendo o mecanismo de salto de vacância de oxigênio o responsável pela condutividade iônica.

Figura 22 - Espectro de σ' para a série de compósitos YVT na temperatura de (a) 30 °C e (b) 440°C. Variação da σ' com a temperatura na faixa de 200 a 440 °C na frequência de (c) 1 Hz e (d) 1 MHz.



Fonte: elaborada pelo autor.

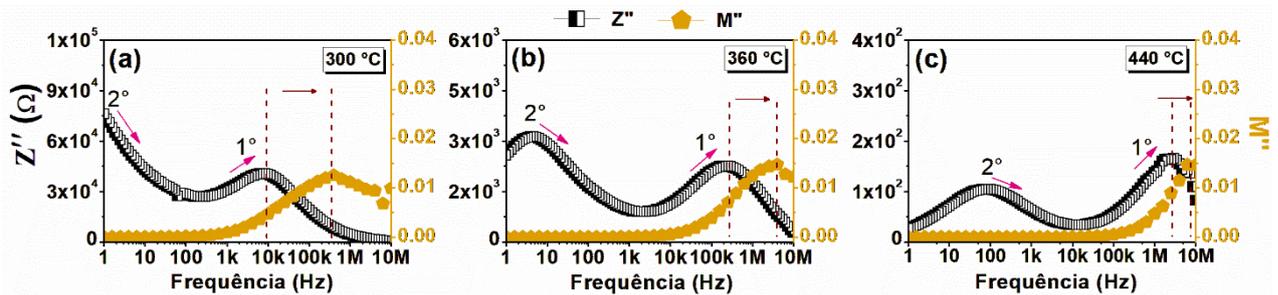
As Figuras 22c e 22d mostram o efeito da temperatura sobre o material nas frequências representativas de 1 Hz e 1 MHz, respectivamente. Percebe-se que até 300 °C a variação da σ' é bem pequena enquanto que a partir de 300 °C há um aumento significativo da σ' com a temperatura. As Figuras em insert evidenciam o início dessa variação. Esse comportamento é conhecido como coeficiente de temperatura negativa da resistência (NTCR, do inglês, *Negative Temperature Coefficient of resistance*), ou seja, o aumento da temperatura promove uma diminuição da resistividade do material (aumento da condutividade) (Behera, Nayak e Choudhary, 2007; Moulson, A. J.; Herbert, 2003).

Esses resultados corroboram com o que foi observado para a ϵ' (ver Figura 19), em que há um aumento significativo da ϵ' para $T > 300^\circ\text{C}$. Assim, com base na análise da σ' e da ϵ' , considera-se que os processos de relaxação e de condutividade contribuem para a condutividade total do material nas $T > 300^\circ\text{C}$. A condutividade total (σ_Σ) pode ser expressa como na equação 33 (Barsoukov e Macdonald, 2005):

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma + j\varepsilon_0\varepsilon\omega \quad (33)$$

Para compreender melhor as contribuições que envolvem o aumento da condutividade do material com o aumento da temperatura, construiu-se o gráfico combinado do módulo elétrico (M'') com a Z'' (Fig. 23). Escolheu-se o YVT40 para representar esse mecanismo, todavia, todas as amostras apresentaram o mesmo perfil, conforme pode ser observado na Figura C1 do apêndice C.

Figura 23 - Gráfico combinado do módulo imaginário e impedância imaginária para o YVT40 em diferentes temperaturas.



Fonte: elaborada pelo autor.

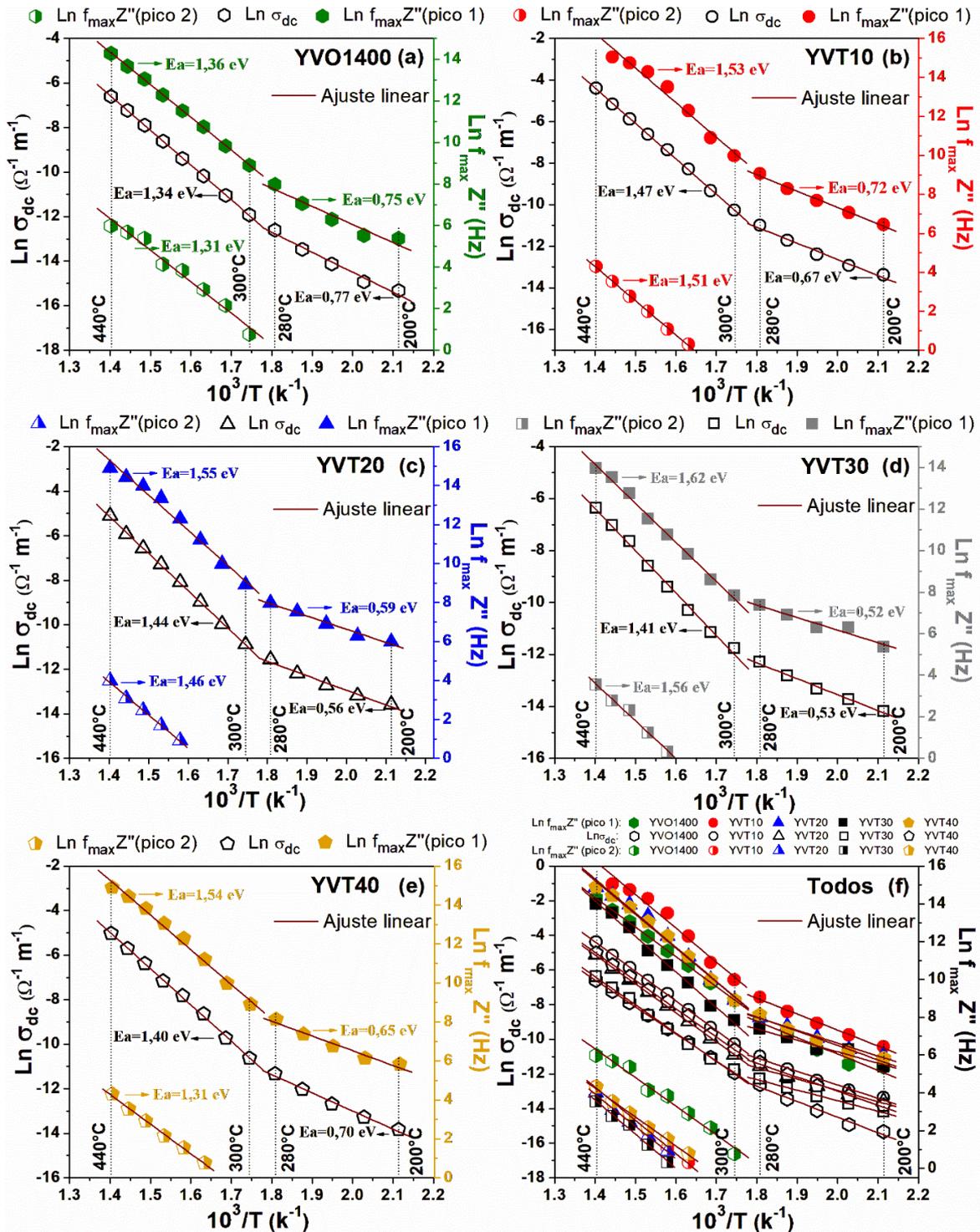
Se os picos de relaxação de Z'' e M'' são coincidentes na escala de frequência, há migração/mobilidade dos portadores de carga do tipo de longo alcance, caso contrário, o movimento dos portadores de carga é de curto alcance. Desta forma, observando a Figura 23, nota-se que os picos de Z'' e M'' não coincidiram em frequência indicando que a migração de curto alcance predomina no material para toda a faixa de temperatura analisada (Dubey *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2018a). Todavia, nota-se que a diferença da frequência entre os picos (sinalizado pela aproximação das retas pontilhadas) diminui com o aumento da temperatura e tornam-se quase coincidentes em 440°C (Figura 23c). Isso sugere que há uma tendência da transição dos portadores de carga de curto alcance para de longo alcance acima de 440 °C. Essa tendência reflete o aumento da σ do material com o aumento da temperatura.

Percebeu-se também que, à medida que a temperatura aumenta, a Z'' do segundo pico de relaxação (associado a região de contorno de grão) diminui quando comparada ao primeiro pico (região de grão), conforme indicado com as setas na Figura 13, ou seja, a região de contorno de grão passa a ser mais condutora (diminuição de Z'') e isso é um reflexo do aumento da transição de mobilidade dos portadores de carga de curto para longo alcance.

A condutividade em baixas frequências, ou seja, a σ'_{dc} foi utilizada para estimar a energia de ativação associada aos processos de condução dos materiais. A Figura 24 apresenta o gráfico da energia associada aos processos de condução termicamente ativados, denominada de energia de ativação (E_a) que foi obtida por meio do coeficiente angular do gráfico da

variação da σ' em 1 Hz (considerada σ_{dc}) e da frequência máxima do primeiro e segundo pico de relaxação da Z'' ($f_{\max} Z''$) versus o inverso da temperatura em kelvin com base na relação de Arrhenius: $\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{KT}}$ e $f_{\max} Z'' = f_0 e^{-\frac{E_a}{KT}}$, onde σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais; E_a é a energia de ativação; K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Figura 24 - Gráfico de Arrhenius dos picos de Z'' e σ_{dc} para as amostras de (a) YVO_4 , (b) YVT10, (c) YVT20, (d) YVT30, (e) YVT40 e (f) todas as amostras.



Fonte: elaborada pelo autor.

O ajuste linear feito para a obtenção da E_a apresentou excelentes valores de coeficiente de correlação, da ordem de 0,99. Os valores podem ser consultados no Apêndice D. O cálculo da E_a a partir da Z'' foi obtido por meio do 1º pico de relaxação, que aparece na faixa entre 200 e 440 °C, e do 2º pico, que surge a partir de 300 °C. Ressalta-se que, para o 2º pico, não foi possível utilizar a mesma faixa de temperatura para todas as amostras, devido a algumas oscilações nas medidas referente à formação desse pico.

Analisando a Figura 24, observa-se a existência de duas linearidades presentes tanto na fase pura quanto nos compósitos, referentes a duas regiões de temperatura: 200 a 280 °C e 300 a 440 °C. As duas E_a parecem ser características da fase pura, refletindo nos materiais compósitos e diferenciando-se na ordem de grandeza dos valores de E_a . A Figura 24f apresenta as correlações lineares de todas as amostras com o objetivo de demonstrar a aproximação das medidas.

As duas E_a ocorrem nas mesmas faixas de temperatura observadas durante a variação acentuada da ϵ' (Ver Figura 19) e da σ' (Ver Figura 22) quando $T > 300$ °C. Assim, acredita-se que a E_a na faixa de 200 a 280 °C seja associada majoritariamente com os portadores de cargas do material enquanto que na faixa entre 300 e 440 °C seja devido a contribuição dos portadores de cargas e dos processos de relaxação dependentes da temperatura que fora discutido anteriormente. A Tabela 6 apresenta todas as E_a calculadas para melhor comparação entre as amostras.

Tabela 6 - Energia de ativação em diferentes faixas de temperatura obtidas a partir da σ_{dc} e frequência máxima da Z'' para a fase pura e compósitos.

Amostra	Energia de ativação (eV)				
	(200 a 280 °C)		(300 a 440 °C)		
	σ'	Z'' (Pico 1)	Z'' (Pico 1)	σ'	Z'' (Pico 2)
YVO1400	0,77	0,75	1,36	1,34	1,31
YVT10	0,67	0,72	1,53	1,47	1,51 ^a
YVT20	0,56	0,59	1,55	1,44	1,46 ^b
YVT30	0,53	0,52	1,62	1,41	1,56 ^b
YVT40	0,70	0,65	1,54	1,40	1,31 ^a

^a = 340 a 440°C; ^b = 360 a 440°C.

Fonte: elaborada pelo autor.

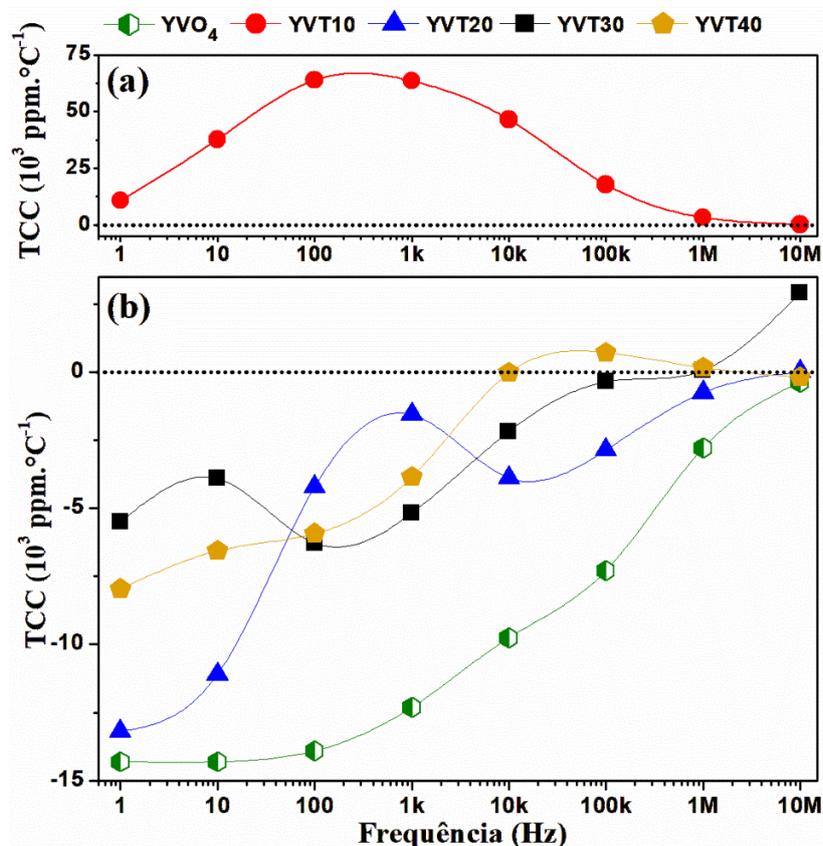
A proximidade dos valores de E_a a partir de Z'' (Pico 1) e σ' , tanto na faixa de 200 a 280°C quanto de 300 a 440°C, sugere que as entidades elétricas responsáveis por ambos os fenômenos são as mesmas e estão associadas a região de grão. A E_a oriunda de Z'' (Pico 2) (300 a 440 °C) está associada a um processo termo-ativado referente ao contorno de grão.

Analisando as E_a entre as amostras, para a faixa de 200 a 280 °C, as E_a dos compósitos foram menores do que do YVO_4 , mas para a região entre 300 e 440 °C, a E_a do YVO_4 foi menor do que os compósitos indicando que nessa faixa de maior temperatura há uma maior contribuição da adição de TiO_2 para o aumento dos processos condutivos e de relaxação do material.

5.2.4 Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC)

Outro parâmetro importante no estudo de materiais dielétricos é o coeficiente de temperatura da capacitância (TCC), pois indica a estabilidade térmica do material por meio da variação da capacitância com a temperatura na faixa entre 30 e 100 °C. Isso significa que os materiais com TCC próximo de zero sofrem pequena variação da capacitância com a mudança de temperatura, isto é, são mais estáveis termicamente. A Figura 25 mostra os perfis de variação do TCC para frequências específicas do YVO_4 e dos compósitos.

Figura 25 - Variação do TCC para frequências específicas do (a) YVT10 e (b) YVO_4 , YVT20, YVT30 e YVT40.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 25b mostra que o perfil do TCC para a fase pura é de crescimento com o aumento da frequência e essa tendência se repete para os compósitos com exceção do YVT10 (Fig. 25a). Todos os compósitos apresentaram TCC maiores do que a fase pura, porém os valores de TCC do YVT10 aumentaram significativamente ao ponto de se tornarem positivos que é o oposto da fase pura. Provavelmente a fase secundária $Y_2Ti_2O_7$ possa ter contribuído para esse resultado tendo em vista que ela está em maior proporção no YVT10 do que nas outras composições em que há um aumento da concentração de TiO_2 . A Tabela 7 apresenta os valores absolutos de TCC para todas as amostras.

Tabela 7 - Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC) em frequências específicas para o YVO_4 e compósitos YVT.

Amostras	TCC ($\times 10^3$ ppm $^{\circ}C^{-1}$)						
	10 Hz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	10 MHz
YVO ₄	-14,26	-13,87	-12,28	-9,75	-7,29	-2,78	-0,37
YVT10	37,79	63,90	63,59	46,59	17,88	3,31	0,32
YVT20	-11,06	-4,20	-1,56	-3,88	-2,85	-0,75	0,02
YVT30	-3,90	-6,28	-5,17	-2,18	-0,35	0,06	2,91
YVT40	-6,57	-5,92	-3,85	-0,02	0,72	0,16	-0,18

Fonte: elaborada pelo autor.

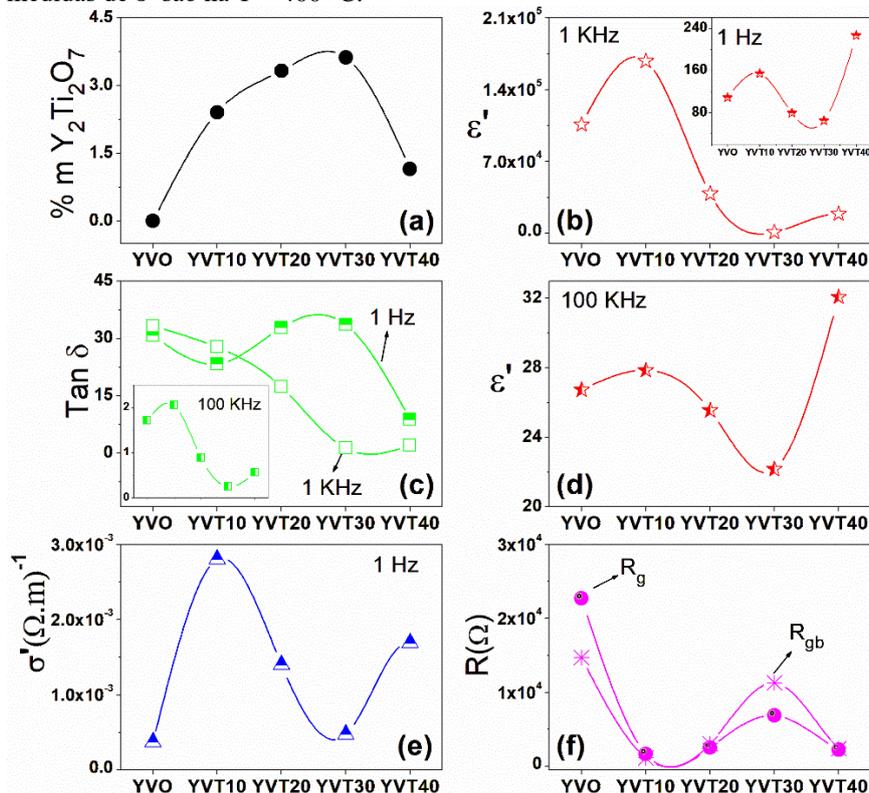
As amostras de YVT20 a 10 MHz (20 ppm $^{\circ}C^{-1}$), YVT30 a 1 MHz (60 ppm $^{\circ}C^{-1}$) e YVT40 a 10kHz (-20 ppm $^{\circ}C^{-1}$) se destacaram com valores de TCC bem próximos de zero, mas também consideramos o YVO₄ a 10 MHz (-370 ppm $^{\circ}C^{-1}$), o YVT10 a 10 MHz (320 ppm $^{\circ}C^{-1}$), o YVT30 a 100 kHz (-350 ppm $^{\circ}C^{-1}$) e o YVT40 a 1 MHz (160 ppm $^{\circ}C^{-1}$) e a 10 MHz (-180 ppm $^{\circ}C^{-1}$) como materiais de boa estabilidade térmica. Comparando com o trabalho de Vasconcelos *et al.* (2021) que considerou como alta estabilidade térmica TCC ≈ 1000 ppm. $^{\circ}C^{-1}$, alguns valores de TCC obtidos neste trabalho estão bem abaixo desta magnitude e, portanto, são materiais de excelente estabilidade térmica de diferentes composições do YVT.

5.2.5 Fase secundária

Observou-se um padrão de comportamento para a algumas propriedades elétricas em função da adição de TiO_2 , na qual se atribui à concentração da fase secundária $Y_2Ti_2O_7$. A Fig. 26 apresenta a variação da porcentagem em massa de $Y_2Ti_2O_7$ e de diferentes propriedades em temperaturas e frequências específicas para a série dos compósitos.

A primeira adição de TiO_2 (YVO para YVT10) promove aumento da ϵ' (Fig 26b, 26d) e σ' (Fig. 26e). Isso pode ser explicado, devido a contribuição das fases TiO_2 e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, mas, também, por causa do aumento da densificação do material que passou de 89,64 para 93,31% (ver Tab. 1). Todavia, a ϵ' e a σ' diminuem do YVT10 ao YVT30. Isso a princípio estaria incoerente pois o aumento da concentração das fases TiO_2 e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ continuaria a aumentar a ϵ' e a σ' . Entretanto, como a formação da fase secundária ocasiona a volatilização do vanádio na forma de V_2O_5 , acreditamos que essa volatilização pode interferir desfavoravelmente nas propriedades do material. Assim, o aumento de $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ como sinônimo de pequena volatilização de vanádio ocasiona a diminuição da ϵ' e da σ' . A variação da última adição (YVT30 para YVT40) corrobora com esse entendimento, pois a ϵ' e a σ' aumentam novamente como reflexo da diminuição da volatilização que ocorre com o decréscimo de $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Fig. 26a) do YVT30 para o YVT40.

Figura 26 - Variação das propriedades dos compósitos por causa da adição de TiO_2 . (a) % m $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; (b) ϵ' a 1 e 1 kHz; (c) $\text{Tan } \delta$ a 1, 1K e 100 KHz; (d) ϵ' a 100 kHz; (e) σ' a 1Hz (f) R_g e R_{gb} obtidos do circuito elétrico equivalente. As medidas de ϵ' são na $T = 400^\circ\text{C}$.



Fonte: elaborada pelo autor.

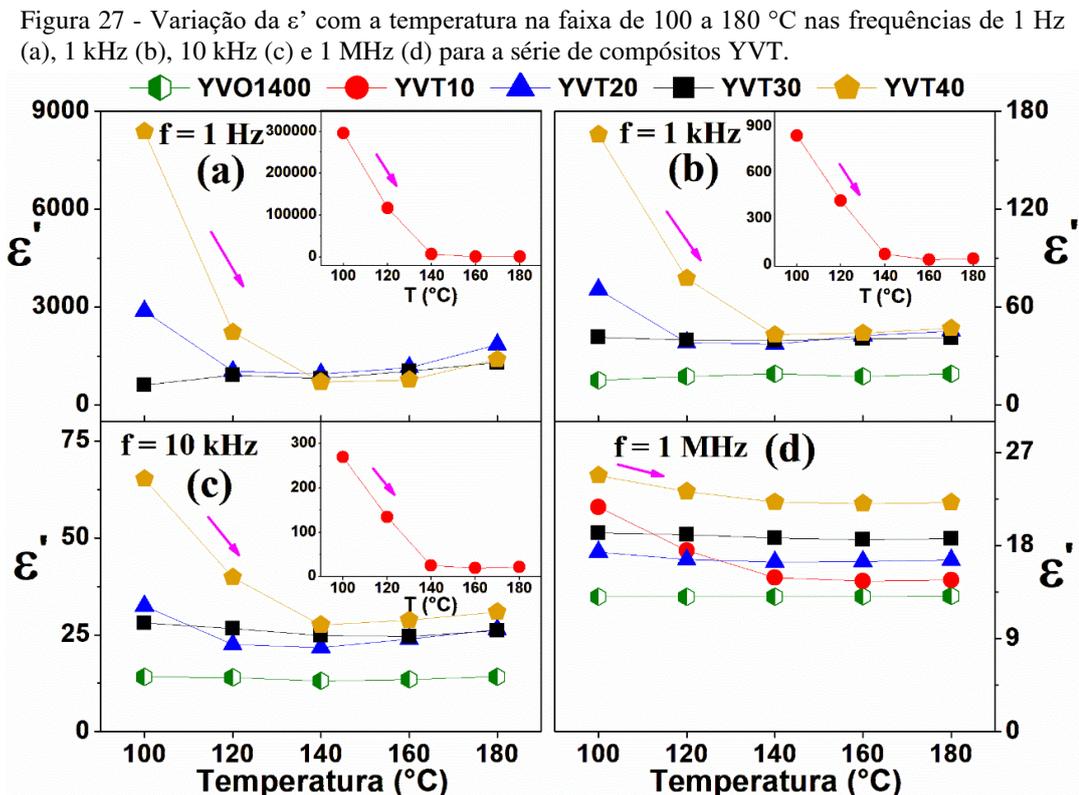
Os valores de R_g e R_{gb} (Fig. 26f) obtidos dos dados do ajuste teórico do circuito equivalente (ver Tab. 4) seguem a ordem inversa da σ' em função da natureza oposta dessas propriedades. A $\text{Tan } \delta$ a 1 k e 100 kHz (Fig. 26c) segue o mesmo perfil da ϵ' e σ' , ou seja, há

um decréscimo do YVT10 até YVT30 e depois aumenta do YVT30 para YVT40. A $\tan \delta$ a 1 Hz provavelmente não segue a mesma tendência por ser uma frequência em que há um pico de relaxação dielétrica e, conseqüentemente, os valores podem variar conforme a frequência do pico de relaxação.

Vale ressaltar que o efeito desfavorável causado pela volatilização de vanádio ocorre em pequena escala em virtude da baixa concentração do $Y_2Ti_2O_7$ nos compósitos e que não se sobrepõe ao efeito da contribuição das fases TiO_2 e $Y_2Ti_2O_7$ sobre as propriedades dos compósitos uma vez que suas propriedades foram melhores que a fase pura.

5.2.6 Efeito PTCR (Coeficiente de Temperatura Positivo da Resistividade)

Esta parte do trabalho detalha o comportamento das propriedades dielétricas dos materiais entre 100 e 180 °C. A Figura 27 ilustra o comportamento da ϵ' com a variação dessa faixa de temperatura em frequências específicas para a série de compósitos YVT. Ressalva-se que as medidas de ϵ' à 1 Hz para o YVO1400 apresentaram oscilações e por isso não foi possível incluir na comparação. As inserções gráficas para a amostra de YVT10 se fez necessário por causa dos elevados valores de ϵ' que inviabilizava a visualização das demais amostra se fossem colocados na mesma escala.

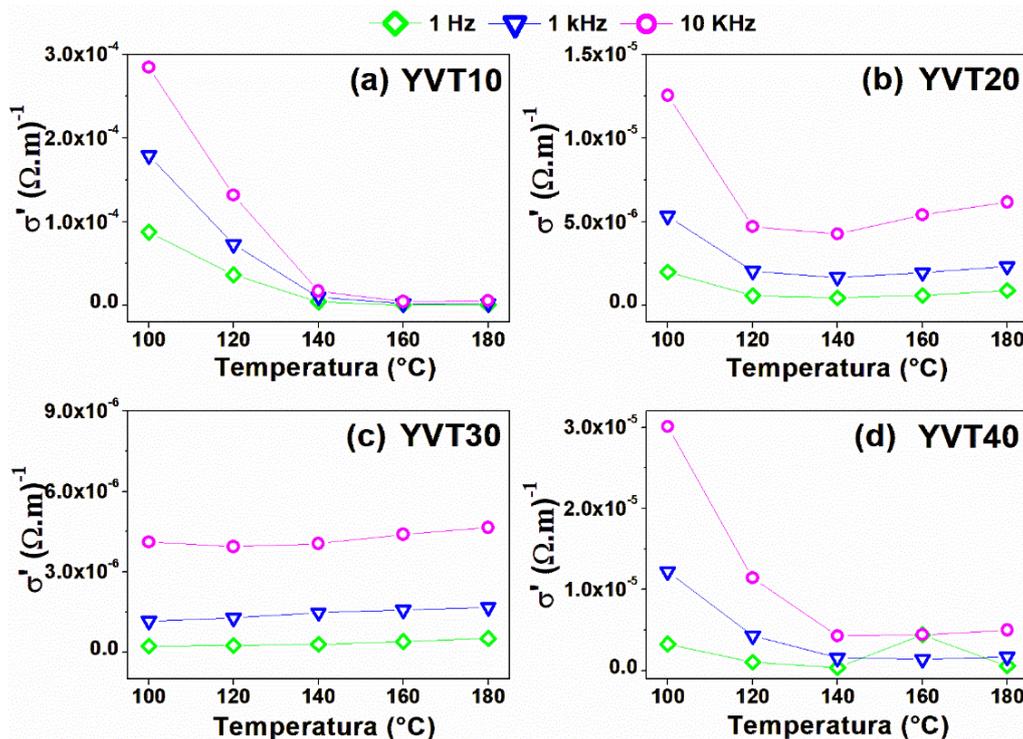


Fonte: elaborada pelo autor.

O perfil observado da ϵ' com a variação da temperatura foi inesperado, pois há diminuição da permissividade com o aumento da temperatura, conforme sinalizado pelas setas nos gráficos da Figura 27. Esse comportamento é o oposto do observado na faixa de 200 a 440 °C, onde a ϵ' aumenta com o aumento da temperatura, caracterizando um processo termicamente ativado (Ver Fig. 19).

O comportamento é dito inesperado pois essa alteração ocorre comumente em processos de transição de fase (Paiva *et al.*, 2016; Shukla *et al.*, 2011), todavia, não se tem conhecimento de transição de fase para o YVO_4 nessa faixa de temperatura, existindo apenas a transição sob alta pressão (9,2 GPa) da fase zircônia para scheelita (Wang *et al.*, 2004). Para avaliar melhor esse comportamento, a Figura 28 apresenta a variação da σ' com a temperatura na faixa de 100 a 180 °C para a série de compósitos. O YVO_4 apresentou oscilações nas medidas de σ' nessa faixa de temperatura e por isso não pode ser avaliado.

Figura 28 - Variação da σ' com a temperatura na faixa de 100 a 180 °C nas frequências de 1 Hz, 1 kHz e 10 kHz para as composições (a) YVT10, (b) YVT20, (c) YVT30 e (d) YVT40.



Fonte: elaborada pelo autor.

Observa-se que a σ' diminui com a temperatura para todos os compósitos, com exceção do YVT30 nas frequências de 1 Hz e 1 kHz. Esse comportamento é característico de materiais com coeficiente de temperatura positivo da resistividade (PTCR, do inglês, *positive temperature coefficient of resistivity*), ou seja, o aumento da temperatura

promove aumento da resistividade (diminuição da condutividade). É o comportamento oposto ao observado na faixa entre 200 e 440 °C.

Materiais com efeito PTCR geralmente apresentam transição de fase como é o caso do BaTiO₃ dopado que sofre transição da fase ferroelétrica para paraelétrica (Chen e Yang, 2011; Paunovic, Mitic e Kocic, 2016). Todavia, como já mencionado anteriormente, não há relato de transição de fase para o YVO₄ na faixa de temperatura em que o efeito ocorre e, portanto, a justificativa para tal comportamento pode estar relacionada a microestrutura do material. Para corroborar com essa perspectiva, já existe trabalho em que o material possui característica PTCR mas que não sofre transição de fase como é o caso da produção recente de Basilio *et al.* (2021). Os autores apresentaram o sistema cerâmico Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ como novo material PTCR que não sofre transição de fase propondo modelo intrínseco ao material com base na relação do movimento dos portadores de carga através das diferentes estruturas das fases do sistema cerâmico que ocasiona a anormalidade da resistividade com a temperatura.

A explicação para o efeito PTCR ainda não é totalmente esclarecido, mas há consenso de que deva ocorrer na região de contorno de grão do material policristalino, uma vez que esse efeito não ocorre em monocristais. O modelo de Heywang-Jonker é o mais utilizado para explicar tal comportamento. Ele considera a formação de barreiras elétricas isolantes nos contornos de grãos que dificultam a mobilidade dos portadores de carga entre os grãos. Essa barreira potencial é formada por uma depleção elétrica oriunda de estados aceptores de elétrons (criados por impurezas ou vacâncias de cátions e/ou oxigênio durante a etapa de resfriamento da amostra) no contorno de grão que atrai os elétrons do interior do grão formando a dupla camada de potencial elétrica semelhante a barreira schottky na junção metal-semicondutor (Chen e Yang, 2011; Mancini e Paulin Filho, 2007; Moulson, A. J.; Herbert, 2003).

5.3 Estudo dielétrico na região de micro-ondas

5.3.1 Medidas (di)elétricas e estabilidade térmica da frequência de ressonância

O estudo dielétrico na região de micro-ondas para a série dos compósitos YVT consistiu na determinação das propriedades (di)elétricas como frequência de ressonância (f_0), permissividade relativa (ϵ_r), perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) e fator de qualidade (Q_f) que foram determinados por meio da técnica desenvolvida por Hakki e Coleman (1960) que considera a

frequência de ressonância entre a amostra e o analisador de rede, sendo o modo TE_{011} o mais utilizado (Dube *et al.*, 1997).

Além disso, o estudo da estabilidade térmica da frequência de ressonância do material se deu por meio da determinação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) utilizando o método descrito por Silva-Fernandes-Sombra (2012). E, por último, os materiais foram testados como antenas ressoadores dielétricas (DRA) por meio da técnica de monopolo e da simulação numérica utilizando o software HFSS.

A formação da fase secundária de $Y_2Ti_2O_7$ provavelmente teve pouco efeito sobre as propriedades em micro-ondas dos compósitos por causa de sua baixa concentração (entre 1,15 e 3,62%), mas para efeito de avaliação, considera-se os valores de $\epsilon_r = 54$ e $Q_f = 6565$ GHz determinados por Ding *et al.* (2010).

A Tabela 8 apresenta os valores de f_0 , ϵ_r , $tg\delta$, Q_f , razão raio-altura (r/a) e densidade relativa (d_r) para a série dos compósitos entre YVO_4 e TiO_2 . Os valores de r/a foram próximos de 1,0 para facilitar a visualização do modo TE_{011} . A permeabilidade magnética e a tangente de perda magnética foram consideradas igual a 1 e a 0, respectivamente, pois o método Hakki-Coleman é aplicado para materiais com características puramente dielétricas (Oliveira, 2019).

A adição de TiO_2 elevou a ϵ_r do YVO_4 de 9,70 para valores próximos de 12, todavia, o aumento não foi tão alto quanto o esperado, uma vez que o TiO_2 possui $\epsilon_r \approx 100$ (Sebastian, 2008). Se considerássemos que a ϵ_r fosse uma contribuição ponderada em função apenas da proporção em mol entre YVO_4 e TiO_2 , teríamos a $\epsilon_r \approx 18,7$ para o YVT10 e $\epsilon_r \approx 45,8$ para o YVT10 (considerando $\epsilon_r=9,70$ do YVO_4 e $\epsilon_r=100$ do TiO_2). Assim, apesar da densificação dos compósitos terem sido relativamente alta, da ordem de 90%, é provável que a densificação possa ter contribuído para os valores de ϵ_r obtidos. No trabalho de Abreu *et al.* (2021), a densificação de 53% a 67% para a série de compósito $YNbO_4-TiO_2$ (adição entre 20 e 60% em mol de TiO_2) foi atribuída como o principal fator responsável para obtenção de ϵ_r entre 8,02 e 9,16.

Tabela 8 - Propriedades dielétricas na região de micro-ondas obtidas pelo método de Hakki-Coleman para a série dos compósitos de YVT.

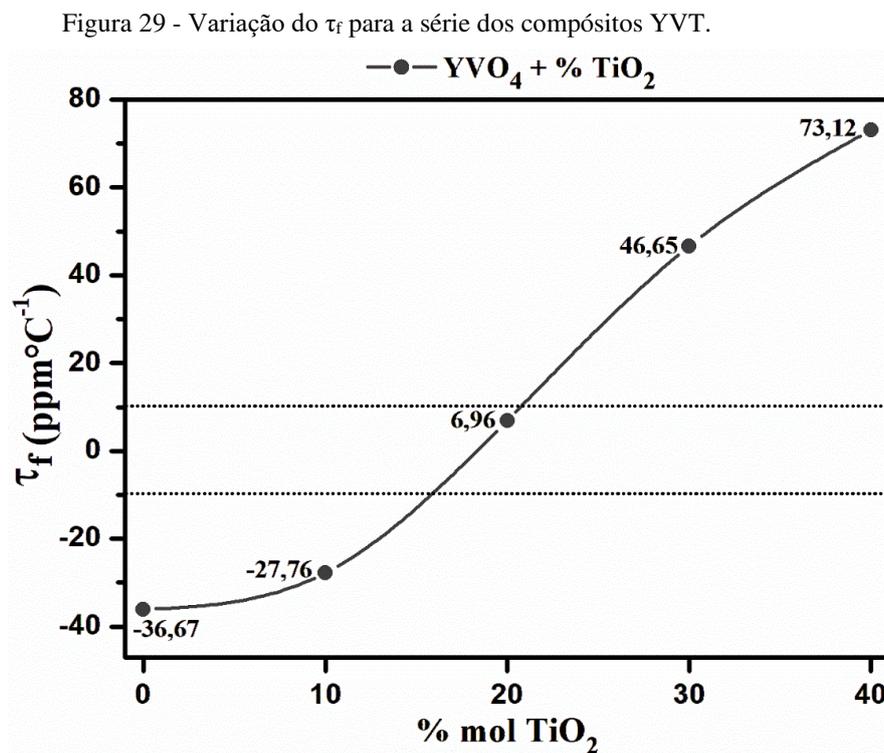
Amostra	f_0 (GHz)	ϵ_r	$tg \delta$	Q_{xf} (GHz)	r/a	d_r (%)
YVO_4	8,72	9,70	$1,28 \times 10^{-3}$	6812,5	0,93	89,57
YVT10	7,84	12,74	$1,27 \times 10^{-2}$	617,3	0,95	93,31
YVT20	8,03	12,06	$4,50 \times 10^{-3}$	1784,4	0,95	92,27
YVT30	7,77	12,72	$1,92 \times 10^{-2}$	404,7	0,94	91,62
YVT40	7,84	12,32	$6,75 \times 10^{-3}$	1161,5	0,93	90,11

Fonte: elaborada pelo autor.

A $\text{tg } \delta$ foi relativamente baixa para o YVO_4 , o YVT20 e o YVT40 , da ordem de 10^{-3} , enquanto que para o YVT10 e o YVT30 ficou da ordem de 10^{-2} . O maior fator de qualidade, Q_{xf} , foi da amostra pura de 6812. A faixa de frequência de operação da série dos compósitos YVT ficou entre 7,7 a 8,7 GHz. O deslocamento da f_0 para menores valores em relação a amostra pura se deve ao aumento da ϵ_r , pois f_0 é inversamente proporcional a ϵ_r .

De fato, uma das buscas na área de Ciências e engenharia de materiais é a miniaturização dos dispositivos que pode ser alcançado com valores elevados de ϵ_r que possibilite diminuir o tamanho (diâmetro) do ressonador para atuar em determinada frequência de operação sendo a faixa de $30 < \epsilon_r < 100$ considerada adequada para esse propósito (Moulson, A. J.; Herbert, 2003).

Apesar dos valores obtidos neste trabalho não estarem na faixa usualmente praticada, é possível ajustar a frequência de operação do ressonador dielétrico a partir das dimensões da peça e com isso projetar o dispositivo para uma necessidade específica de acordo com as características do material. Aliado a isso, se faz necessário que o material opere em determinada frequência sem oscilar com a variação da temperatura e por isso a importância de se determinar o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f). A Figura 29 mostra a variação do τ_f para as adições de TiO_2 em mol a matriz YVO_4 .



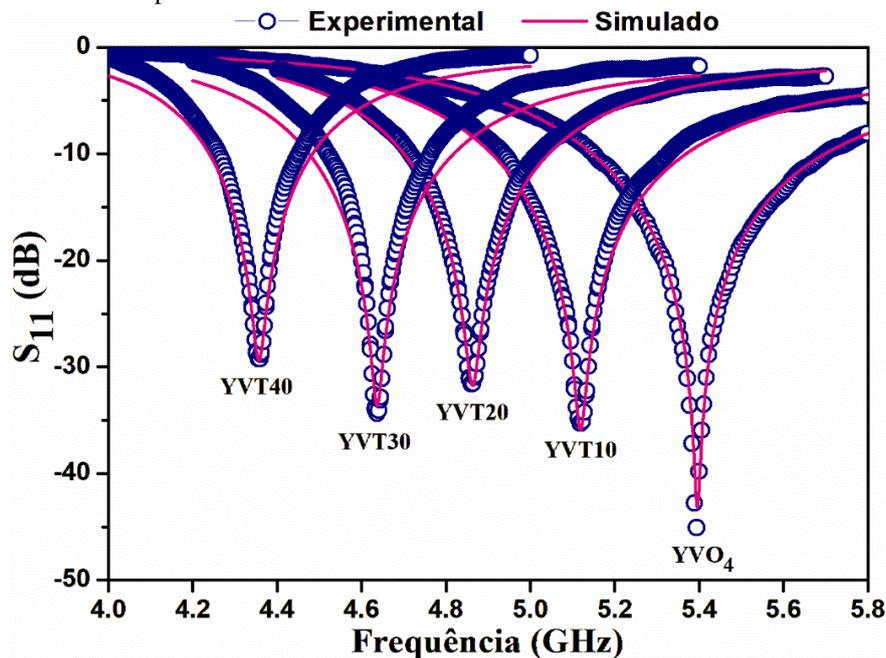
Fonte: elaborada pelo autor.

A amostra pura, YVO_4 , apresentou $\tau_f = -36,67 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ e seu valor negativo é compatível com o τ_f de $-61,3 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ obtido por Zhou *et al.* (2016). A fase secundária $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de $\tau_f = -31 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ também apresenta valor negativo (Ding *et al.*, 2010). Como o TiO_2 possui $\tau_f \approx +365 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ (Silva, Oliveira e Sombra, 2019), as adições de TiO_2 promoveram aumento no τ_f para toda a série de compósitos, tornando-os com valores positivos, como é o caso das adições de 20, 30 e 40% em mol. O destaque é para o YVT20 que apresentou $\tau_f = 6,96 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ e, portanto, possui elevada estabilidade térmica da frequência de ressonância e, conseqüentemente, elevado potencial para aplicação em dispositivos que operem na região de micro-ondas como, por exemplo, na área de comunicação sem fio no qual os dispositivos responsáveis por a transmissão e recepção de dados tem suas características preservadas com a variação da temperatura (Silva, Fernandes e Sombra, 2012).

5.3.2 Antenas Ressonadoras Dielétricas - Simulação HFSS

A série de YVT também foi testada como antena ressoadora dielétrica em uma antena de monopolo. Para avaliar os resultados experimentais utilizou-se o software HFSS (do inglês, *High Frequency Structure Simulator*). As simulações forneceram parâmetros de antena como ganho, diretividade, largura de banda (BW, do inglês, *bandwidth*) e eficiência de irradiação. A Figura 30 apresenta o coeficiente de reflexão (S_{11}) os compósitos YVT.

Figura 30 - Dados experimentais e simulados de coeficiente de reflexão (S_{11}) para a série dos compósitos YVT.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 30 revela boa concordância do coeficiente de reflexão entre os dados experimentais e simulados, principalmente para as amostras de YVO₄, YVT10 e YVT20. As adições de TiO₂ deslocou o S₁₁ para menores frequência de operação da antena. Esse deslocamento se deve ao aumento da ϵ_r dos compósitos em relação à fase pura. Todas as amostras apresentaram S₁₁ < -29dB na frequência de operação entre 4,3 e 5,4 GHz. Para que uma DRA opere como antena de modo eficiente é preciso que o protótipo deva apresentar no mínimo coeficiente de reflexão abaixo de -10dB, pois significa que a DRA possui baixa perda de sinal refletido, ou seja, menos energia é devolvida ou mais energia está sendo transmitida (Morais, 2018; Sales *et al.*, 2020). Toda a série de compósitos YVT se encaixa nesse mínimo e confirma seu potencial de utilização como DRA.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros de antena como frequência de operação (f_0), ganho, diretividade, largura de banda (BW) e eficiência de radiação para a série YVT.

Tabela 9 - Parâmetros de antena obtidos da simulação numérica para a série dos compósitos YVT.

Amostra	f_0 (GHz)	Ganho (dBi)	Diretividade (dBi)	Eficiência (%)	BW (MHz)
YVO ₄	5,3930	5,14	5,54	91,19	549
YVT10	5,1206	5,31	5,67	92,11	459
YVT20	4,8623	5,33	5,54	95,49	342
YVT30	4,6373	4,72	5,55	82,71	342
YVT40	4,3579	5,13	5,50	91,85	243

Fonte: elaborada pelo autor.

A f_0 para os compósitos YVT se encontra na faixa da banda C (4 a 8 GHz). As amostras com maiores ganho foram o YVT10 e YVT20 e, com exceção do YVT30, todas as amostras apresentaram eficiência de radiação acima de 90%. Destaca-se o YVT20 que apresentou a maior eficiência de radiação (95,49 %) e é a composição que possui elevada estabilidade térmica ($\tau_f = 6,96 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) se tornando a amostra potencial para aplicações em comunicação sem fio que opere na faixa da banda C.

Comparando com trabalhos que buscaram materiais de alta estabilidade térmica e que foram investigados como DRA utilizando TiO₂ como fase adicionada, tem-se o trabalho de Abreu *et al.* (2021) que obtiveram 88,49 % de eficiência para o compósito YNbO₄ com 40% em mol de TiO₂ e $\tau_f = 10,41 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$; Morais (2018) obteve 89,90% de eficiência para a composição de Sr₂CoNbO₆ com 10% em massa de TiO₂ e $\tau_f = 18,08 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$; e Oliveira (2019) obteve elevada eficiência de radiação de 95,10% para o compósito BiVO₄ com 30% em massa de TiO₂, mas com $\tau_f = 60,70 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$. Esse comparativo evidencia as excelentes características obtidas para o YVT20 como DRA de alta estabilidade térmica.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a série de compósitos $\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$ (YVT) foram fabricados com sucesso e caracterizados estruturalmente por DRX, MEV, picnometria e confirmados por refinamento Rietveld com a identificação do YVO_4 de estrutura tetragonal como fase majoritária, do TiO_2 rutilo e a presença da fase secundária $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de estrutura do tipo pirocloro em pequena proporção (entre 1,15 a 3,62 % em massa) em todas as composições.

O estudo na região de radiofrequência por espectroscopia de impedância revelou processos termicamente ativados entre 200 e 440°C enquanto houve diminuição da σ' entre 100 e 180 °C (efeito PTCR). Em temperatura ambiente, a fase pura e os compósitos apresentaram ϵ' colossal ($\epsilon' > 10^4$) na região de baixa frequência ($f < 100$ Hz) sendo atribuído aos processos de polarização de carga espacial que são compatíveis com o modelo IBLC. Em baixas frequências, a $\text{tg } \delta$ foi elevada devido aos processos de polarização, mas valores de $\text{tg } \delta < 1$ foram observados para $f > 100$ kHz.

A variação da σ' com a frequência seguiu a lei de Jonscher independentemente da temperatura e descreve comportamento de σ'_{dc} em baixas frequências ($f < 100$ Hz) e crescimento exponencial para frequências mais altas ($f > 100$ kHz). O gráfico combinado de Z'' e M'' revelou predominância da migração de curto alcance dos portadores de carga com tendência para mobilidade de longo alcance para $T > 440$ °C. Os diagramas de Nyquist com centros achatados em relação ao eixo real indicando comportamento não-Debye foram bem ajustados por meio de um circuito equivalente constituído por um elemento resistor (R) conectado em paralelo por um elemento constante de fase (CPE) e combinados em série com outro sistema R-CPE, indicando a região de grão e contorno de grão do material. A estabilidade térmica da capacitância em radiofrequência foi obtida para diferentes composições, sendo o YVT40 a 10 kHz ($\text{TCC} = -24 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) e o YVT 20 a 10 MHz ($\text{TCC} = 20 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) os mais estáveis.

Os materiais também foram caracterizados por suas propriedades dielétricas em micro-ondas (ϵ_r , $\text{tg } \delta$, Q e τ_f). O YVO_4 apresentou $\epsilon_r = 9,70$ enquanto que os compósitos exibiram $\epsilon_r \approx 12$. O valor de $\text{tg } \delta$ variou da ordem de 10^{-3} para as composições YVO_4 , YVT20 e YVT40 e de 10^{-2} para o YVT10 e o YVT30. O YVT20 apresentou a melhor estabilidade térmica da frequência ressonante ($\tau_f = 6,96 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$). Nos testes de DRA e simulação numérica, o YVT20 apresentou a maior eficiência de radiação (95,49 %) se tornando material com potencial para aplicações em comunicação sem fio que opere na banda C (4 a 8 GHz).

7 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de propor melhorias e/ou desenvolver outras perspectivas de pesquisas, seguem as sugestões para trabalhos futuros:

- i) Estudar novo compósito de YVO_4 com SrTiO_3 tendo em vista o elevado valor de permissividade e o τ_f positivo do SrTiO_3 ($\epsilon_r \approx 300$ e $\tau_f = 1500 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$);
- ii) Sintetizar e investigar as propriedades dielétricas em radiofrequência e micro-ondas do $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ bem como avaliá-lo como DRA, tendo em vista suas características particulares de elevada condutividade iônica;
- iii) Utilizar material fundente como o $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ para diminuir a temperatura de sinterização dos compósitos YVT e avaliar o efeito sobre suas propriedades dielétricas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, T. O. *et al.* A novel ceramic matrix composite based on $\text{YNbO}_4\text{-TiO}_2$ for microwave applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 15424–15432, 2021.
- AIUBE, C. M. *et al.* Study of YVO_4 as a photocatalyst: Correlation between synthetic route and ecotoxicity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2846–2854, 2018.
- AO, L. *et al.* Structure characterization and microwave dielectric properties of LiGa_5O_8 ceramic with low- ϵ_r and low loss. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 5498–5503, dez. 2020.
- APARICIO, M.; JITIANU, A.; KLEIN, L. C. **Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy**. Boston, MA: Springer US, 2012.
- BAKER-JARVIS, J.; KIM, S. The interaction of radio-frequency fields with dielectric materials at macroscopic to mesoscopic scales. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 117, n. 1, p. 1–60, 2012.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. Bristol, UK: Institute of Physics Publishing, 2003.
- BASILIO, L. A. L. *et al.* Toward a new PTCR material based on the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ system. **Materials Research Bulletin**, v. 140, n. August 2021, p. 111311, 2021.
- BATISTA, G. S. *et al.* Communication — Detection of Giant Dielectric Constant in Strontium Orthovanadate $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$. v. 6, n. 10, p. 213–215, 2017.
- BATISTA, R. M. **Efeitos da Atmosfera de Sinterização e do Tamanho de Partículas na Sinterização da Céria-Gadolínia**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- BEHERA, B.; NAYAK, P.; CHOUDHARY, R. N. P. Impedance spectroscopy study of $\text{NaBa}_2\text{V}_5\text{O}_{15}$ ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 436, n. 1–2, p. 226–232, 2007.
- BONANOS, N.; PISSIS, P.; MACDONALD, J. R. **IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF DIELECTRICS AND ELECTRONIC CONDUCTORS**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- BUCHANAN, R. C. **Ceramic Materials for Electronics**. 3. ed. Boca Raton FL: CRC Press, 2018.
- BUENO, P. R. *et al.* A polaronic stacking fault defect model for $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistent features.

Journal of Physics D: Applied Physics, v. 42, n. 5, p. 055404, 2009.

CAI, B. **Manipulating the Structural and Electronic Properties of Epitaxial NaNbO₃ Films via Strain and Stoichiometry**. [s.l.] Universität zu Köln vorgelegt - Germany, 2016.

CARMO, F. F. DO. **Efeitos da substituição com íons lantanídeos (Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺) nas propriedades de fluorescência da matriz ortoniobato de ítrio (YNbO₄) para aplicações em leds de luz branca e sensores ópticos de temperatura**. 2021. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials - Science and Engineering**. New York, NY: Springer New York, 2013.

CAVA, R. J. Dielectric materials for applications in microwave communications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 54–62, 2001.

CHAKOUMAKOS, B. C.; ABRAHAM, M. M.; BOATNER, L. A. Crystal structure refinements of zircon-type MVO₄ (M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 109, n. 1, p. 197–202, 1994.

CHEN, Y. L.; YANG, S. F. PTCR effect in donor doped barium titanate: Review of compositions, microstructures, processing and properties. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 5, p. 257–269, 2011.

DASH, U. *et al.* Effect of Li⁺ ion mobility on the grain boundary conductivity of Li₂TiO₃ nanoceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 3, n. 2, p. 98–108, 2014.

DAY, P.; INTERRANTE, L. V.; WEST, A. R. Toward defining materials chemistry (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, n. 9, p. 1707–1717, 31 jul. 2009.

DING, J. *et al.* Effects of rare earth oxides on dielectric properties of Y₂Ti₂O₇ series ceramics. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 5, p. 765–768, 2010.

DONG, W. *et al.* Colossal permittivity behavior and its origin in rutile (Mg_{1/3}Ta_{2/3})_xTi_{1-x}O₂. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017.

DUBE, D. C. *et al.* Dielectric Measurements on High- Q Ceramics in the Microwave Region. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 1095–1100, 1997.

DUBEY, A. K. *et al.* Charge compensation, electrical and dielectric behavior of lanthanum doped CaCu₃Ti₄O₁₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 9, p. 3899–3906, mar. 2011.

EGBO, M. K. A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 33, n. 8, p. 557–568, dez. 2021.

ERRANDONEA, D.; MANJÓN, F. J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 4, p. 711–773, maio 2008.

GAYATHRI, T. H. *et al.* Effect of magnesium addition on the structural, microstructural and electrical properties of YVO₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 549–557, 2016.

GERMAN, R. M. Coarsening in sintering: Grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid-pore systems. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 4, p. 263–305, 2010.

GETZ, M. N.; NILSEN, O.; HANSEN, P. A. Sensors for optical thermometry based on luminescence from layered YVO₄: Ln³⁺ (Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) thin films made by atomic layer deposition. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.

GOLYEVA, E. V. *et al.* Luminescent properties of YVO₄:Eu³⁺ ceramic phosphors according to Li⁺ content. **Materials Today: Proceedings**, v. 30, p. 365–368, 2020.

GUO, X. *et al.* Colossal permittivity and high insulation resistivity in Dy- modified SrTiO₃ lead-free ceramic materials with low dielectric loss. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 10075-10082, 2020.

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

HAN, S. *et al.* High emission cross-section YVO₄:Nd nanocrystalline glass prepared by high-silica porous glass. **Materials Letters**, v. 253, p. 388–391, 2019.

HE, H. *et al.* LD end-pumped Nd: YVO₄ high energy high beam quality 1064 nm picosecond laser with a semiconductor saturable absorber mirror. **Optik**, v. 175, p. 172–176, 2018.

HOLANDA, L. F. D. E. ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DAS MATRIZES COMPÓSITAS (1-x)ZnZrNb₂O₈ – (x)CaTiO₃ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS. 2022. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.

JACOB, M. V.; MAZIERSKA, J.; KRUPKA, J. Dielectric properties of Yttrium Vanadate crystals from 15 K to 295 K. **Journal of Electroceramics**, v. 15, n. 3, p. 237–241, 2005.

JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. R57–R70, 1999.

KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes**. San Diego, California: Elsevier Academic Press, 2004.

KATAL, R. *et al.* A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, n. August 2019, p. 123384, 2020.

KUMAR, A. *et al.* Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO₃ using impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 150–159, 2006.

LENKA, S. *et al.* Compositional induced dielectric relaxation and electrical conduction behavior of samarium modified bismuth sodium titanate ceramic. **Ceramics International**, v. 47, n. 4, p. 5477–5486, fev. 2021.

LI, J. G.; ISHIGAKI, T. Brookite \rightarrow rutile phase transformation of TiO_2 studied with monodispersed particles. **Acta Materialia**, v. 52, n. 17, p. 5143–5150, 2004.

LI, L. *et al.* An effective optimization strategy and analysis for $\text{BaTiO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ system with colossal permittivity. **Ceramics International**, v. 43, n. February, p. 7271–7277, 2017.

LIANG, Y.; DING, H. Mineral- TiO_2 composites: Preparation and application in papermaking, paints and plastics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 844, p. 156139, 2020.

LIU, Q. *et al.* Colossal dielectric behavior and relaxation in Nd-doped BaTiO_3 at low temperature. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 7251–7258, 2018a.

_____. Colossal dielectric behavior and relaxation in Nd-doped BaTiO_3 at low temperature. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 7251–7258, 2018b.

LUCENA, M. A. M. *et al.* Yttrium orthovanadates phosphors as up-conversion luminescent markers for gunshot residue identification. **Journal of Luminescence**, v. 250, n. June, p. 1–7, 2022.

MANCINI, M. W.; PAULIN FILHO, P. I. Barreiras de potencial mapeadas por microscopia de força atômica em cerâmicas à base de BaTiO_3 dopadas com lantânio. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 147–152, 2007.

MARTINS, V. C. *et al.* High thermal stability OF $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite in the microwave C-Band. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 125, n. May 2018, p. 51–56, 2019.

MEDVEDEV, V. A. *et al.* Synthesis and luminescence properties of $\text{YVO}_4\text{:Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ and Tm^{3+} nanoparticles. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 118, n. May, p. 107990, 2020.

MELO, B. M. G. *et al.* Impedance spectroscopy: concepts and applications. **NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics**, n. January, p. 85–93, 2020.

MOHAMED, R. M.; HARRAZ, F. A. Mechanistic investigation and photocatalytic activity of yttrium vanadate (YVO_4) nanoparticles for organic pollutants mineralization. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 5666–5675, 2020.

MORAIS, J. E. V. DE. **Estudo numérico e experimental da matriz $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ adicionado com TiO_2 para aplicações em ressoadores dielétricos de alta frequência.** 2018. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

MORAIS, J. E. V. DE *et al.* Effects of TiO_2 Addition on the Radio-Frequency Properties of the $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ Matrix. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 3, p. 2211–2221, 2020.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, properties and**

applications. Second ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

NARAYANA, K. J.; GUPTA BURELA, R. A review of recent research on multifunctional composite materials and structures with their applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 2, p. 5580–5590, 2018.

NASCIMENTO, J. P. C. DO. **Análise das características elétricas e fluorescentes da matriz cerâmica ortoniobato de lantânio (LaNbO₄) Co-dopada com íons terras raras praseodímio e itérbio**. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

NOBREGA, F. A. C. **Síntese e caracterização da matriz BaMoO₄ e seus compósitos (CaTiO₃, BiCu₃Ti₃FeO₁₂, Li₂TiO₃) para aplicações em componentes na região de micro-ondas e radiofrequência**. 2023. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.

OLIVEIRA, R. G. M. *et al.* Identification of giant dielectric permittivity in the BiVO₄. **Materials Letters**, v. 205, p. 67–69, 2017.

_____. Dielectrical and structural studies of composite matrix BiVO₄–CaTiO₃ and temperature effects by impedance spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 19, p. 16248–16258, 2018.

OLIVEIRA, R. G. M. **Estudo das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica BiVO₄ e os efeitos da adição de TiO₂ e CaTiO₃ para aplicações em engenharia de micro-ondas**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

_____. Dielectric characterization of BiVO₄ -TiO₂ composites and applications in microwave range. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 775, p. 889–895, fev. 2019.

PAIVA, D. V. M. *et al.* Dielectric investigation of the Sr₃WO₆ double perovskite at RF/microwave frequencies. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42502–42509, 2016.

PANDEY, R. K. **Fundamentals of Electroceramics: Materials, Devices, and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2018.

PAUNOVIC, V.; MITIC, V. V.; KOCIC, L. Dielectric characteristics of donor-acceptor modified BaTiO₃ ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 11692–11699, 2016.

POPLAVKO, Y. M. Dielectrics. *In: Electronic Materials*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 287–408.

PSARRAS, G. C. **2 Fundamentals of Dielectric Theories**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

PUNJ, S.; SINGH, J.; SINGH, K. Ceramic biomaterials: Properties, state of the art and future perspectives. **Ceramics International**, v. 47, n. 20, p. 28059–28074, 2021.

RAJENDRA, H. J.; PANDURANGAPPA, C. Luminescence investigation of a cerium-doped yttrium vanadate phosphor. **Luminescence**, v. 35, n. 3, p. 341–346, 2020.

- RAJENDRA, H. J.; PANDURANGAPPA, C.; MONIKA, D. L. Luminescence properties of dysprosium doped YVO_4 phosphor. **Journal of Rare Earths**, v. 36, n. 12, p. 1245–1249, 2018.
- RODRIGUES, J. E. F. S. *et al.* Structural ordering and dielectric properties of $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$ -based microwave ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18087–18093, 2016.
- ROJAS-HERNANDEZ, R. E. *et al.* Long lasting phosphors: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy as the most studied material. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. May 2016, p. 2759–2770, 2018.
- ROMEU, M. C. **Estudo dos efeitos da adição de TiO_2 e V_2O_5 nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN00) e suas aplicações em ressoadores dielétricos.** 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- SALEIRO, G. T. *et al.* Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162–167, 2010.
- SALES, A. J. M. **Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do compósito $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ para aplicações em comunicações.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- SALES, J. C. *et al.* 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**, v. 34, n. 12, 2020.
- SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. **Measurement of Microwave Dielectric Properties and Factors Affecting Them.** Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017.
- SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communications.** [s.l.] Elsevier Ltd., v. 53, 2008.
- SEGAL, D. *et al.* Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.
- SHANNON, R. D. *et al.* Dielectric constants of YVO_4 , Fe-, Ge-, and V-containing garnets, the polarizabilities of Fe_2O_3 , GeO_2 , and V_2O_5 , and the oxide additivity rule. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 95, n. 2, p. 313–318, 1991.
- SHAO, J. *et al.* Luminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) for white LED by hydrothermal method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 84, n. April, p. 58–63, 2018.
- SHIMADA, T. *et al.* Lead free PTCR ceramics and its electrical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13–15, p. 3877–3882, 2007.
- SHUKLA, A. K. *et al.* Dielectric response of PLZT ceramics x/57/43 across ferroelectric-

paraelectric phase transition. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 1, p. 133–142, 2011.

SHWETHA, G.; KANCHANA, V.; VAITHEESWARAN, G. Optical properties of orthovanadates, and periodates studied from first principles theory. **Materials Chemistry and Physics**, v. 163, p. 376–386, 2015.

SILVA, M. A. S. DA. **ESTUDO DE ESTABILIDADE TÉRMICA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE DE MICRO-ONDAS (τ_f) DE MATERIAIS DIELÉTRICOS E SÍNTESE DE CERÂMICAS COM τ_f PRÓXIMO DE ZERO**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 074106, out. 2012.

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**, v. 45, n. 16, p. 20446–20450, 2019.

SINGH, B. P. *et al.* Structural and up-conversion properties of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phosphors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 10, p. 3480–3489, 2013.

SINGH, C. *et al.* Structural, electrical, and impedance properties of Co and Sn doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ hexaferrite ceramics ($0 \leq x \leq 1$) and their evaluation for antenna application. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 129, n. 8, 2023.

TAN, Z. *et al.* The effects of TiO_2 addition on microwave dielectric properties of $\text{Y}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ ceramic for 5G application. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 15665–15669, 2020.

TEGUS, O.; AMURISANA, B.; ZHIQIANG, S. Morphology-sensitive photoluminescent properties of $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) hierarchitectures. **Journal of Luminescence**, v. 215, n. November 2018, p. 116624, 2019.

TING-TING, T.; LI-XI, W.; QI-TU, Z. Study on the composite and properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ microwave dielectric ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1–2, p. 606–609, 2009.

TOBALDI, D. M. *et al.* Effects of SiO_2 addition on TiO_2 crystal structure and photocatalytic activity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 12, p. 2481–2490, 2010.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

TSUNOOKA, T. *et al.* Effects of TiO_2 on sinterability and dielectric properties of high-Q forsterite ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 14, p. 2573–2578, 2003.

VASCONCELOS, S. J. T. **Aumento da estabilidade térmica das matrizes cerâmicas**

derivadas da ortoferrita de lantânio (LaFeO₃) e titanato de cálcio (CaTiO₃) para operações em altas frequências (radiofrequência e micro-ondas). 2020. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

____. High thermal stability and colossal permittivity of novel solid solution LaFeO₃/CaTiO₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 257, n. March 2020, 2021.

WANG, R.; ZHOU, T.; ZHONG, Z. Low-temperature processing of LiZn-based ferrite ceramics by co-doping of V₂O₅ and Sb₂O₃: Composition, microstructure and magnetic properties. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 99, p. 1–8, 2022.

WANG, S. *et al.* Improved tri-layer microwave dielectric ceramic for 5 G applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 418–423, 2021.

WANG, W. *et al.* Microwave dielectric properties of low temperature sintered ZnWO₄-TiO₂ composite ceramics. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. S435–S440, 2015.

WANG, X. *et al.* Structural properties of the zircon- and scheelite-type phases of YVO₄ at high pressure. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 6, p. 3–8, 2004.

WEST, A. R. **Solid State Chemistry**. Second ed. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

WILDE, P. J.; CATLOW, C. R. A. Defects and diffusion in pyrochlore structured oxides. **Solid State Ionics**, v. 112, n. 3–4, p. 173–183, 1998.

WILL, G. **Powder diffraction: The Rietveld method and two-stage method**. 1. ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

WILLIAM D. CALLISTER, JR., D. G. R. **Materials science and engineering: an introduction**. 8. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

WILSON, J. N. *et al.* Dielectric and ferroic properties of metal halide perovskites. **APL Materials**, v. 7, n. 010901, 2019.

YANG, H. *et al.* High energy storage density over a broad temperature range in sodium bismuth titanate-based lead-free ceramics. **Scientific Reports**, n. February, p. 1–12, 2017.

YANG, HONGCHENG *et al.* The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 10, n. 5, p. 885–932, 2021.

YANG, P. *et al.* Luminescence functionalization of SBA-15 by YVO₄:Eu³⁺ as a novel drug delivery system. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 3203–3211, 2007.

YUAN, X.-Z. *et al.* **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. London: Springer London, 2010.

ZACHARIAH, M. **Electronic & Ionic Conduction & Correlated Dielectric Relaxations in Molecular Solids**. n. September, p. 210, 2016.

ZHOU, D. *et al.* Phase composition, crystal structure, infrared reflectivity and microwave dielectric properties of temperature stable composite ceramics (scheelite and zircon-type) in BiVO₄ -YVO₄ system. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 11, p. 2582–2588, 2015.

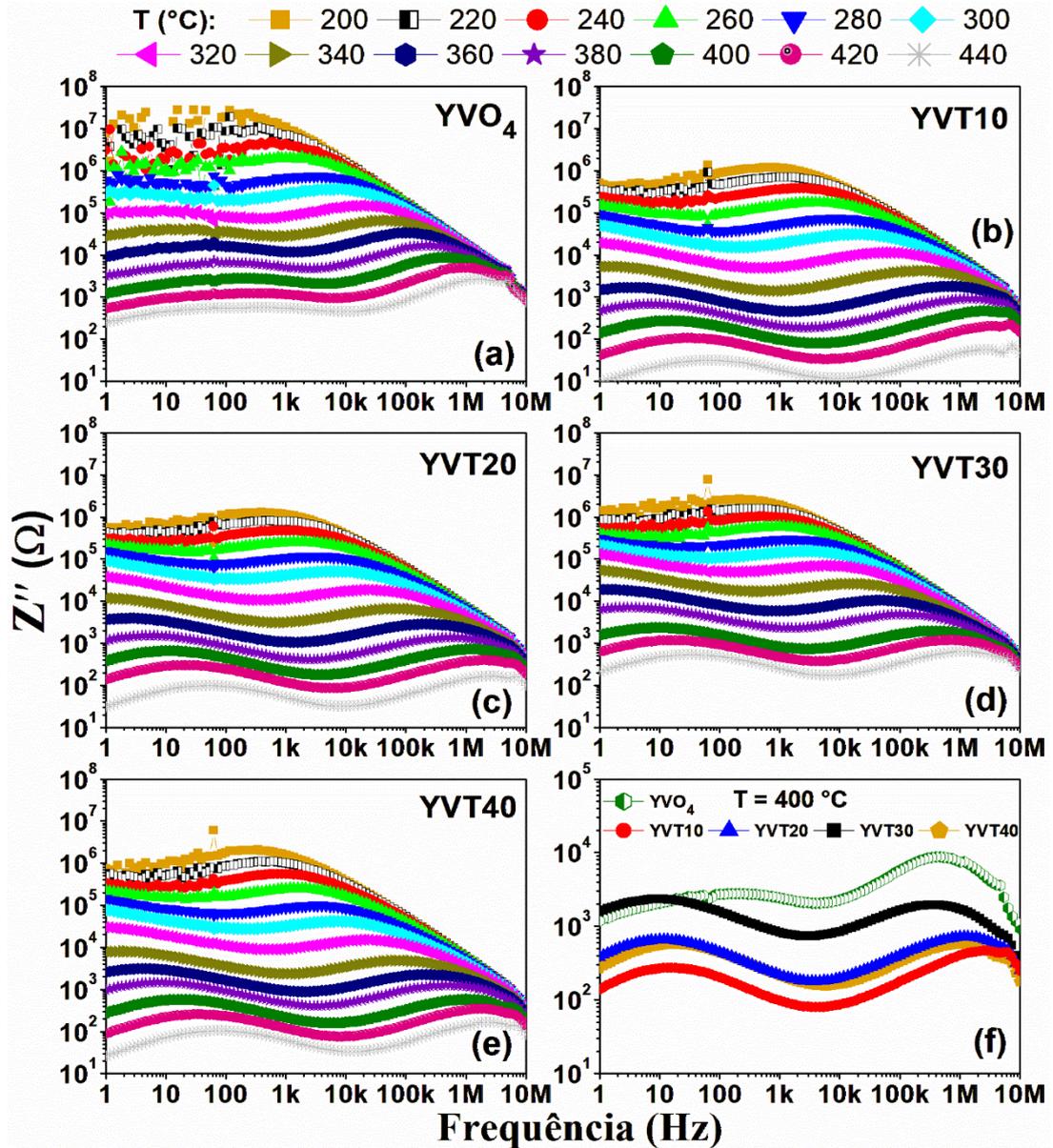
_____. Crystal Structure, Infrared Spectra, and Microwave Dielectric Properties of Temperature-Stable Zircon-Type (Y,Bi)VO₄ Solid-Solution Ceramics. **ACS Omega**, v. 1, n. 5, p. 963–970, 2016.

_____. BiVO₄ based high: K microwave dielectric materials: A review. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 35, p. 9290–9313, 2018.

ZHOU, H. *et al.* Investigation on luminescence and temperature sensing properties of Pr³⁺-doped YVO₄ phosphors. **Solid State Sciences**, v. 104, n. May, p. 106283, 2020.

APÊNDICE A – ESPECTRO DE Z'' PARA TODAS AS AMOSTRAS

Figura A1 – Espectro de Z'' na faixa de 200 a 440 °C para (a) YVO_4 , (b) YVT10, (c) YVT20, (d) YVT30, e (e) YVT40; (f) comparação entre as composições na temperatura de 400 °C.



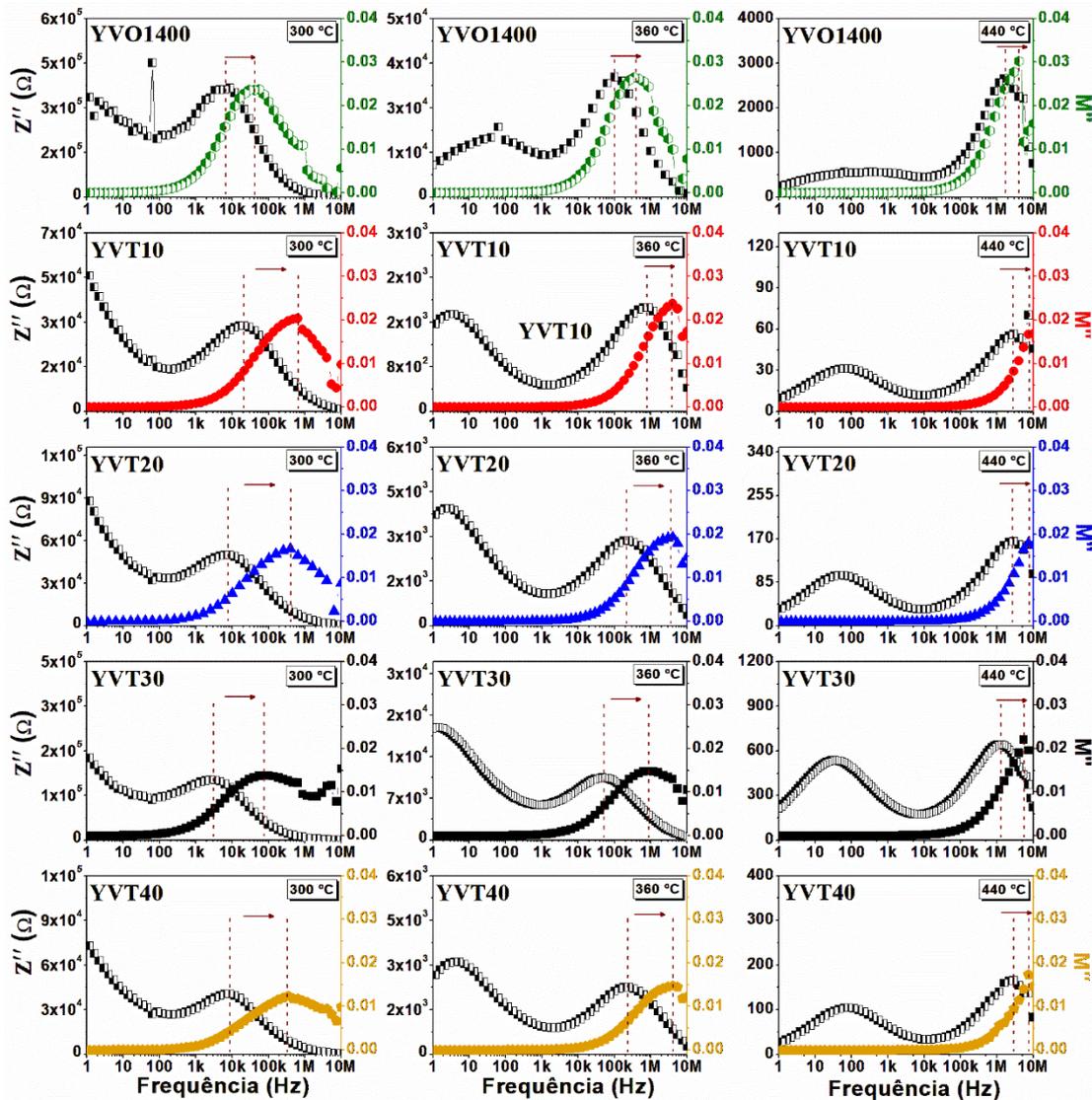
**APÊNDICE B – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO CIRCUITO
EQUIVALENTE**

Tabela B1 – Erro estatístico e r^2 associados aos parâmetros do circuito equivalente para a série de compósitos YVT à 400 °C.

Amostra	Erro (%)						
	R_g	q_g	n_g	R_{gb}	q_{gb}	n_{gb}	r^2
YVO1400	0,49	2,63	0,21	1,98	3,89	1,28	0,024
YVT10	0,50	3,14	0,29	2,78	4,21	1,49	0,004
YVT20	0,64	1,49	0,12	2,24	2,57	1,04	0,004
YVT30	0,39	2,05	0,21	1,04	1,27	0,51	0,010
YVT40	1,11	1,03	0,11	2,04	3,33	0,96	0,010

APÊNDICE C – GRÁFICO COMBINADO DE Z'' E M''

Figura C1 – Gráfico combinado de impedância imaginária (Z'') e módulo imaginário (M'') em função da frequência e temperaturas específicas para a série do compósito YVT.



Fonte: elaborada pelo autor.

APÊNDICE D – COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA TODAS AS AMOSTRAS

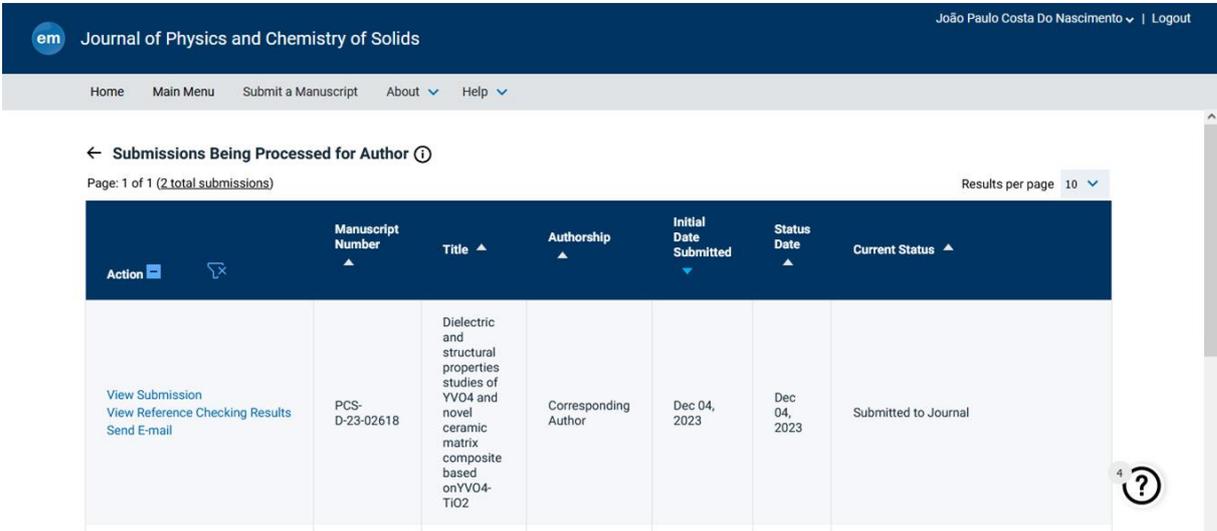
Tabela D1 – Coeficiente de correlação das retas de Ea para a série de compósitos YVT.

Amostra	Coeficiente de correlação (r^2)				
	(200 a 280 °C)		(300 a 440 °C)		
	σ'	Z'' (Pico 1)	Z'' (Pico 1)	σ'	Z'' (Pico 2)
YVO1400	-0,9889	-0,9691	-0,9998	-0,9999	-0,9905
YVT10	-0,9898	-0,9960	-0,9861	-0,9997	-0,9995
YVT20	-0,9907	-0,9913	-0,9928	-0,9996	-0,9974
YVT30	-0,9957	-0,9700	-0,9975	-0,9976	-0,9948
YVT40	-0,9951	-0,9832	-0,9960	-0,9995	-0,9986

Fonte: elaborada pelo autor.

APÊNDICE E – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigo submetido:



Journal of Physics and Chemistry of Solids | João Paulo Costa Do Nascimento | Logout

Home Main Menu Submit a Manuscript About Help

← Submissions Being Processed for Author ⓘ

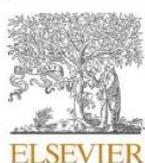
Page: 1 of 1 (2 total submissions) Results per page 10

Action	Manuscript Number	Title	Authorship	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
View Submission View Reference Checking Results Send E-mail	PCS-D-23-02618	Dielectric and structural properties studies of YVO ₄ and novel ceramic matrix composite based on YVO ₄ -TiO ₂	Corresponding Author	Dec 04, 2023	Dec 04, 2023	Submitted to Journal

SOUSA, W. V.; NASCIMENTO, P. C.; SILVA, M. A. S.; CARMO, F. F.; ABREU, T. O.; BARROS, H. O.; SILVA, R. S.; TRUKHANOV, S. V.; ZHOU, D.; SINGH, C.; SOMBRA, A. S. B. **Dielectric and structural properties studies of YVO₄ and novel ceramic matrix composite based on YVO₄-TiO₂.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023. (Qualis A2)

Artigo publicado:

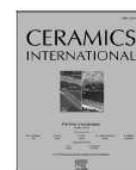
Ceramics International 47 (2021) 15424–15432



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint



A novel ceramic matrix composite based on YNbO₄-TiO₂ for microwave applications

Tallison O. Abreu^{a,c,*}, Roterdan F. Abreu^{c,d}, Felipe F. do Carmo^{a,c}, Wellington V. de Sousa^{a,c,e}, Helenilson de O. Barros^{a,c}, José E.V. de Moraes^c, João P.C. do Nascimento^{b,c}, Marcelo A. S. da Silva^c, Sergei Trukhanov^{f,g,h}, Alex Trukhanov^{f,g,h}, Larissa Panina^{f,i}, Charanjeet Singh^j, Antonio S.B. Sombra^c

Pedido de Patente:

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 Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Obtenção do compósito cerâmico YVO₄-TiO₂ com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (tf) na faixa de ± 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 (tgd) 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.

SOUSA, W. V.; 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. **Obtenção do compósito cerâmico YVO₄-TiO₂ com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) na faixa de ± 10 ppm/°C para aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas.** Depositante: Universidade Federal do Ceará. BR102020013746-8. Depósito 06 jul. 2020.



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

Número do Processo: BR 10 2019 010935 1

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Obtenção da cerâmica LFO 0,32 CTO 0,68 com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (t_f) próximo de zero para operar em dispositivos na faixa de micro-ondas

Resumo: Produziu-se uma série de antenas ressoadoras dielétricas cilíndricas (DRA) a partir do material cerâmicos LFO 1-x CTO x (LFO = LaFeO₃; CTO = CaTiO₃; x = 0, 0,17, 0,31, 0,43, 0,54, 0,64, 0,68, 0,73 e 1 frações molares de CTO) para operar na região de micro-ondas. Esse material foi obtido por reação de estado sólido e caracterizado numa estrutura perovskita ortorrômbica. Entre as diversas amostras produzidas, destaca-se a solução sólida LFO 0,32 CTO 0,68, um material com reduzido frequência de ressonância ($t_f = -6,13 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1}$), característico de uma elevada coeficiente estabilidade frequência de temperatura térmica fundamental de para 3,93 da operar GHz. como Além da DRA na elevada estabilidade térmica, os valores da constante dielétrica relativa ($\epsilon_r = 60,6$) e tangente de perda dielétrica ($\text{tg } d = 1,15 \times 10^{-2}$) deste material mostram ser ele adequado para aplicações diversas em dispositivos que operam na região de micro-ondas, caracterizando-o como material promissor em componentes de microeletrônica. Assim, a síntese e caracterização de LFO 0,32 CTO 0,68 configura-se no resultado mais importante do presente estudo e o coloca em posição de destaque frente aos demais de sua série.

SOMBRA, A. S. B.; VASCONCELOS, S. J. T.; OLIVEIRA, R. G. M.; SILVA, M. A. S.; CARMO, F. F.; SOUSA, W. V. **Obtenção da cerâmica LFO_{0,32}CTO_{0,68} com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero para operar em dispositivos na faixa de micro-ondas.** Depositante: Universidade Federal do Ceará. BR102019010935-1. Depósito: 28 mai. 2019.



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

Número do Processo: BR 10 2019 024914 5

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO₄) e dióxido de titânio (TiO₂) com coeficiente de temperatura da frequência de ressonante (ζ_f) próximo de zero para aplicações em Engenharia de micro-ondas.

Resumo: Nesta patente um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO₄) e dióxido de titânio (TiO₂) nas proporções de 20%, 35%, 37%, 40%, 60% e 80% foram fabricadas e estudadas na região de micro-ondas. O coeficiente de temperatura da frequência de ressonante (ζ_f) apresentou um valor de -8,96 ppm/C° e baixa perda dielétrica para concentração de 37% em mol de TiO₂ na formulação do compósito, indicando que esse compósito pode ser usado em circuitos componentes que operem na região de micro-ondas, antenas ressoadoras dielétricas (DRA), além de outros componentes eletrônicos de grande importância utilizados em microeletrônica.

ABREU, T.O.; DO CARMO, F. F.; SOUSA, W. V.; NASCIMENTO, J. P. C.; BARROS, H. O.; SILVA, M.A.S.; SOMBRA, A.S.B. **Um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO₄) e dióxido de titânio (TiO₂) com coeficiente de temperatura da frequência de ressonante (τ_f) próximo de zero para aplicações em Engenharia de micro-ondas.** Depositante: Universidade Federal do Ceará. BR102019024914-5. Depósito: 26 nov. 2019.

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 006287 5

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Novo compósito ZnNb₂O₆ (ZNO)-CaTiO₃ (CTO) com alta estabilidade térmica e coeficiente de temperatura de frequência ressonante obtido na faixa de ± 10 ppm/°C para aplicações em circuitos de micro-ondas

Resumo: Neste pedido de patente um compósito de niobato de zinco (ZnNbO₆) adicionado com titanato de cálcio (CaTiO₃) seguindo as proporções de 0%, 10%, 20%, 45%, 55% e 80% em mol foram construídos pelo método de reação em estado sólido, calcinado a 900°C, sinterizados a 1150°C e investigados pela técnica de Hakki-Coleman e pelo método Silva-Fernandes-Sombra (SFS) na região de micro-ondas. O coeficiente de temperatura da frequência ressonante (tf) com a adição de CTO passou de negativo para positivo, consequentemente passando pelo valor zero. Na composição de 45% de CTO o valor do tf foi de -8,16 ppm/oC, onde este valor está no intervalo de ± 10 ppm/oC, ou seja, nesta composição um dispositivo com este compósito apresentará estabilidade térmica mantendo constante suas propriedades dielétricas com a variação de temperatura sofrida. Os compósitos devido a adição de CTO apresentarão variação na permissividade entre 23,08 e 129,14, sendo a variação desses valores atribuídas as propriedades dielétricas do CTO. O comportamento estável em relação a variação de temperatura é comprovado pelo valor mostrado do tf na porcentagem de 45%. A estabilidade adquirida nesta porcentagem garante que pode ser utilizado com segurança para o bom funcionamento em circuitos de micro-ondas, antenas ressoadoras dielétricas (DRA), além de outros componentes eletrônicos utilizados em microeletrônica.

SOMBRA, A.S.B.; BARROS, H. O.; ABREU, T.O.; OLIVEIRA, R. G. M.; MORAIS, J. E. V.; DO CARMO, F. F.; SOUSA, W. V.; SILVA, M.A.S. **Novo compósito ZnNb₂O₆ (ZNO)-CaTiO₃ (CTO) com alta estabilidade térmica e coeficiente de temperatura de frequência ressonante obtido na faixa de ± 10 ppm/°C para aplicações em circuitos de micro-ondas.**

Depositante: Universidade Federal do Ceará. BR102020006287-5. Depósito: 27 mar. 2020.



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 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 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 α f 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.

SOMBRA, A. S. B.; NOBREGA, F. A. C.; FREITAS, D. B.; SOUSA, W. V.; NASCIMENTO, J. P. C.; SILVA, M. A. S; ABREU, T. O.; CARMO, F. F. **Grande estabilidade térmica para operação na região de micro-ondas do compósito formado por $(1-x)\text{BaMoO}_4 - (x)\text{BiCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$.** Depositante: Universidade Federal do Ceará. BR102020014030-2. Depósito: 06 jul. 2020.



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 026701 9

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Novo processo de síntese de $ZnZrNb_2O_8$ e $CaTiO_3$ com coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) próximo de zero para aplicação em micro-ondas

Resumo: Nesta patente, foi desenvolvido um composto de $ZnZrNb_2O_8$ adicionado de $CaTiO_3$ em 4%, 10%, 13%, 20% e 40% (m/m) e suas propriedades dielétricas na região de frequência de micro-ondas foram estudadas. Dentre as amostras preparadas, destaca-se a que possui composição $ZnZrNb_2O_8 - CaTiO_3$ 13% por sua elevada estabilidade térmica, evidenciada a partir do seu coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) igual a $-2,09$ ppm $^{\circ}C^{-1}$, e por sua alta permissividade (ϵ'), com valor igual a 34,55, mostrando que o material desenvolvido apresenta eminente potencial de aplicação como antena ressoadora dielétrica microeletrônicos que operem na faixa de frequência de micro-ondas.

SOMBRA, A. S. B.; HOLANDA, L. F.; SILVA, M. A. S.; NASCIMENTO, J. P. C.; SOUSA, W. V.; CARMO, F. F.; **Desenvolvimento de composto de $ZnZrNb_2O_8$ e $CaTiO_3$ com coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) próximo de zero para aplicação na região de micro-ondas.** Depositante: Universidade Federal do Ceará. BR102020026701-9. Depósito: 24 dez. 2020.