



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

HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS

**ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS
DAS COLUMBITAS $ZnNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$ E SEUS COMPOSITOS PARA
APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE ALTA FREQUÊNCIA**

FORTALEZA

2024

HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS
DAS COLUMBITAS $ZrNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$ E SEUS COMPÓSITOS PARA
APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE ALTA FREQUÊNCIA

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. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2024

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)

B277e Barros, Helenilson de Oliveira.

Estudo numérico e experimental das propriedades elétricas das columbitas $ZnNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$ e seus compósitos para aplicações em componentes de alta frequência / Helenilson de Oliveira Barros. – 2024.

116 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Niobato de zinco. 2. Estabilidade térmica. 3. DRA cilíndrica. I. Título.

CDD 540

HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS

ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS
DAS COLUMBITAS $ZnNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$ E SEUS COMPOSITOS PARA
APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE ALTA FREQUÊNCIA

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: 06/09/2024.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Dieric dos Santos de Abreu
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

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

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira
Universidade Federal do Pará (UFPA)

*À minha família, Deisy e Raquel Barros,
que me deram forças diariamente para
continuar*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força, sabedoria e paciência para concluir este sonho.

Ao Professor Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra pela oportunidade de realizar o Doutorado no grupo de pesquisa LOCEM e por sua orientação.

A minha esposa, Ângela Deisy da S. G. Barros, que sempre acreditou neste sonho e me deu suporte nos momentos mais difíceis.

A minha filha, Raquel Gonçalves Barros, que surgiu no meio de tudo isso e tornou meu mundo mais colorido. Dando-me força e renovando minhas energias diariamente.

Ao Dr Marcelo Antônio S. Silva pela amizade, companheirismo e conselhos, sempre torcendo pela vitória de todos.

Aos amigos Talles e Wellington que fortaleceram o início da caminhada e tornaram-se amigos de imenso prestígio.

Aos amigos da minha caminhada acadêmica, Moacir, Barbara, Gerlande, que me incentivaram a buscar este caminho.

A todos os amigos do laboratório LOCEM que ajudaram com seus conselhos, apoio, companheirismo e brincadeiras que deixaram a caminhada mais branda. Em especial ao Daniel, Samantha, Diego, Rafael, Jefferson, Enilton, Roterdan, João Paulo, Felipe, Alekson, Jucelino e tantos outros.

A minha amiga de sempre e parceira Josyane Bezerra, que sempre acreditou em mim, me ajudando a evoluir sempre.

A todos os professores do curso de Licenciatura em Química da UFC que se tornaram amigos; Prof. Jair Mafezoli, Prof. Pierre Basilio Almeida Fachine, Prof. Aldízio Filho e, em especial, ao prof. Jackson que foi um exemplo de professor, amigo, pessoa admirável que tive o prazer de conhecê-lo e sempre será meu exemplo.

Aos demais funcionários e colegas do Departamento de Química da UFC.

Ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade e pelo suporte oferecido para a conclusão do curso.

“Quando os problemas se tornam absurdos, os desafios se tornam apaixonantes.”

Dom Hélder Câmara

RESUMO

Nos últimos anos a demanda por tecnologia sem fio tem impulsionado as pesquisas na área da engenharia das telecomunicações e engenharia de materiais. Dispositivos de comunicação cada vez mais velozes, transferência de carga sem fio, radares militares e armamento bélico autônomos são exemplos da infinidade da aplicação dessa promissora tecnologia. Neste contexto a síntese de materiais que possam operar região da micro-ondas do espectro eletromagnético é de grande interesse e desperta a atenção das áreas de química dos materiais e física do estado sólido. Desta forma, o estudo objetivou a síntese e caracterização de matrizes cerâmicas de niobato de zinco (ZnNb_2O_6) com diferentes adições de titanato de cálcio (CaTiO_3), $\text{ZNO}_{(1-x)}\text{-CTO}_x$, ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,4$ e $0,45$ valores em fração molar) utilizando o método convencional do estado sólido. As propriedades dielétricas na região da micro-onda e rádio frequência e suas características para uso como antena ressoadora dielétrica e como componentes eletrônicos, foram realizadas. Para tal foi escolhido a forma cilíndrica para estudo dos modos elétricos. Posterior ao processo de sinterização das peças cerâmicas foi utilizado a técnica de difração de Raios-X (DRX) para caracterização estrutural, identificando a fase pretendida na matriz ZNO e as fases formadas a partir das adições. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) trouxe informações sobre a morfologia que ajudaram a entender as respostas de densificação e permissividade, mostrando, em alguns casos, a formação de camadas sobrepostas com o acréscimo de CTO. A estabilidade térmica das amostras foi mensurada experimentalmente através do estudo do coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) em diferentes temperaturas, os resultados confirmaram melhora na estabilidade térmica dos compósitos com valores entre -88.95 até -8.16 ppm/ $^\circ\text{C}$. O método desenvolvido por Hakki-Coleman foi utilizado para obter as propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas, como constante dielétrica (ϵ_r) e tangente de perda ($\text{tg-}\delta$), de todas as amostras. Já as propriedades na região da rádio frequência foram analisadas pela técnica de espectroscopia de impedância utilizando as grandezas módulo elétrico, condutividade e impedância real e imaginária, além de mensurar as de energia de ativação, permissividades e diagrama de Nyquist. A adição de CTO contribuiu para a evolução das propriedades dielétricas dos compósitos, como permissividade e tangente de perda, além de diminuir a energia de ativação. Da mesma forma as adições promoveram significativa melhora, a partir de discretas

adições, para a coeficiente de temperatura de capacitancia. A simulação numérica demonstrou o funcionamento do material como uma antena ressonadora dielétrica (DRA), com uma perda de retorno abaixo de -10 dB, ganho variando de 4,5 a 6 dBi e eficiência de radiação acima de 96% em todas as amostras.

Palavras-chave: niobato de zinco; estabilidade térmica; compostos cerâmicos; DRA cilíndrica.

ABSTRACT

In recent years, the demand for wireless technology has boosted research in the areas of telecommunications engineering and materials engineering. Increasingly speedy communication devices, wireless charge transfer, military radars and autonomous weapons are small examples of the infinite application of this promising technology. In this context, the synthesis of materials that can operate in the microwave region of the electromagnetic spectrum is of great interest and attracts attention in the areas of materials chemistry and solid-state physics. Thus, the study carried out here aimed at the synthesis and characterization of zinc niobate (ZnNb_2O_6), ceramic matrices with different additions of calcium titanate (CaTiO_3), $\text{ZNO}(1-x)\text{-CTO}_x$, ($x = 0; 0.1; 0.2; 0.4$ and 0.45 values in mole fraction) using the conventional solid state method for the synthesis of these materials. After obtaining the samples, the dielectric properties in the microwave and radio frequency region and their characteristics for use as a dielectric resonator antenna and as electronic components were analyzed. For this purpose, the cylindrical shape was chosen to study the electrical modes. After the sintering process of the ceramic pieces, the X-ray diffraction (XRD) technique was used for structural characterization, identifying the desired phase in the ZNO matrix and the phases formed from the additions. The scanning electron microscopy (SEM) technique provided information about the morphology that helped to understand the densification and permittivity responses, showing, in some cases, the formation of overlapping layers with the addition of CTO. The thermal stability of the samples was measured experimentally through the study of the resonant frequency temperature coefficient (τ_f) at different temperatures, the results confirmed an improvement in the thermal stability of the composites with values between -88.95 to -8.16 ppm/ $^\circ\text{C}$. The method developed by Hakki-Coleman was used to obtain dielectric properties in the microwave range, such as dielectric constant (ϵ_r) and loss tangent ($\text{tg-}\delta$), of all samples. The properties in the radio frequency region were analyzed using the impedance spectroscopy technique using the electrical modulus, conductivity and real and imaginary impedance quantities, in addition to measuring activation energy, permittivity and Nyquist diagram. The addition of CTO caused a slight increase in the dielectric properties of the composites, such as permittivity, in relation to the pure sample, while the addition of CTO to the composite decreased the dielectric loss, in addition to decreasing the activation energy for the thermally stable samples. The

numerical simulation demonstrated the material's functioning as a dielectric resonator antenna (DRA), with a return loss below -10 dB, gain ranging from 4.5 to 6 dBi and radiation efficiency above 96% in all samples.

Keywords: zinc niobate; thermal stability; electro ceramic compound; cylindrical DRA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Inter-relação entre as diversas áreas de pesquisa.....	27
Figura 2	– Processo de Inter difusão dos grãos no processo de sinterização....	33
Figura 3	– Modelo de capacitor de placas paralelas conectado a uma fonte contínua.....	34
Figura 4	– Faixa de frequência e comprimento de onda com a identificação das bandas.....	36
Figura 5	– Variação da permissividade dielétrica com a frequência de campo elétrico.....	37
Figura 6	– Processo de confinamento de onda no interior de um sólido.....	38
Figura 7	– Estrutura da matriz ZNO com simetria Pbcn.....	42
Figura 8	– Estrutura da matriz CTO com simetria Pbnm.....	43
Figura 9	– Diferentes métodos de geração de imagem óptico e eletrônico.....	47
Figura 10	– Procedimento inicial do uso do picnômetro para mensurar a densidade.....	48
Figura 11	– Circuito equivalente para modelagem da relaxação no diagrama de Nyquist.....	50
Figura 12	– Aparato para medição da frequência ressonante do método Hakki-Coleman.....	52
Figura 13	– Aparato para medição do monopólio das amostras.....	53
Figura 14	– Aparato para medição da frequência ressonante.....	54
Figura 15	– Campo distante de uma DRA de geometria cilíndrica.....	54
Figura 16	– Estrutura de organização do desenvolvimento do trabalho.....	58
Figura 17	– Rampa de aquecimento utilizada na síntese nos processos de calcinação e sinterização das amostras.....	60
Figura 18	– Formas para o molde das amostras cilíndricas.....	61

Figura 19 – Método de síntese das cerâmicas (Etapa 01).....	62
Figura 20 – Método de síntese das cerâmicas (Etapa 02)	62
Figura 21 – Difração de raio-X das matrizes ZNO e CTO, refina pelo método Rietveld.....	65
Figura 22 – Difratogramas e fichas catalográficas para identificação qualitativa das amostras ZNO(a), ZNO10(b), ZNO20(c), ZNO40(d) e CTO(e)....	66
Figura 23 – Difração de raio-X da fase ZNO10, refina pelo método Rietveld.....	67
Figura 24 – Difração de raio-X da fase ZNO20, refina pelo método Rietveld.....	68
Figura 25 – Difração de raio-X da fase ZNO40, refina pelo método Rietveld.....	69
Figura 26 – Difração de raio-X da fase ZNO45, refina pelo método Rietveld.....	69
Figura 27 – Composição das amostras com as fases observadas no DRX.....	70
Figura 28 – Micrografias das amostras obtidas por MEV após sinterização. ZNO(a), ZNO10 (b), ZNO20 (c), ZNO40 (d) e ZNO45 (e)	73
Figura 29 – Micrografias da amostra ZNO obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.....	73
Figura 30 – Micrografias da amostra ZNO10 obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.....	74
Figura 31 – Micrografias da amostra ZNO20 obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.....	74
Figura 32 – Micrografias da amostra ZNO40 obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.....	75
Figura 33 – Micrografias da amostra ZNO45 obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.....	75
Figura 34 – Peças de tamanho reduzido para ser utilizada na análise de espectroscopia de impedância.....	76
Figura 35 – Espectro de permissividade dielétrica da fase pura, ZNO, em temperatura ambiente.....	77

Figura 36 – Espectro de tangente de perda dielétrica da fase pura, ZNO, em temperatura ambiente.....	78
Figura 37 – Espectro de tangente de perda dielétrica da fase pura, ZNO, em temperatura ambiente.....	79
Figura 38 – Espectro de permissividade dielétrica das adições de CTO com variação de temperatura de 280 °C a 460 °C.....	80
Figura 39 – Espectro de tangente de perda dielétrica das adições de CTO com variação de temperatura de 280 °C a 460 °C.....	81
Figura 40 – Espectro de condutividade elétrica (σ_{AC}) para o ZNO com variação de temperatura de 280 °C a 460 °C.....	83
Figura 41 – Espectro de condutividade elétrica (σ_{AC}) das adições de CTO com variação de temperatura de 280 °C a 460 °C.....	84
Figura 42 – Espectro de impedância real (ZRE) para o ZNO com variação de temperatura de 280 °C a 460 °C.....	85
Figura 43 – Espectro de impedância real (ZRE) das adições de CTO com variação de temperatura de 280°C a 460°C	86
Figura 44 – Espectro de impedância imaginária (ZIM) da fase pura ZNO com variação de temperatura de 320°C a 460°C 280 °C a 460 °C.....	88
Figura 45 – Espectro de impedância imaginária (ZIM) das adições de CTO com variação de temperatura de 280°C a 460°C.....	88
Figura 46 – Espectro do módulo imaginário (MIM) com variação de temperatura de 280°C a 460°C.....	89
Figura 47 – Espectro do módulo imaginário (MIM) e adições de CTO com variação de temperatura de 280°C a 460°C.....	90
Figura 48 – Diagrama de Nyquist observado e simulado para a amostra de ZNO com variação de temperaturas de 400°C a 460°C.....	91
Figura 49 – Diagrama de Nyquist observado e simulado para a amostra de ZNO com variação de temperaturas de 400°C a 460°C.....	92

Figura 50 – Energia de ativação da amostra ZNO mensurada a partir do MIM e σ_{DC}	94
Figura 51 – Energia de ativação da amostra ZNO10, ZNO20, ZNO40 e ZNO45 mensurada a partir do módulo elétrico, MIM, e condutividade elétrica, σ_{DC}	95
Figura 52 – Variação da capacitância com a temperatura (TCC) em diferentes frequências, 1Hz a 1MHz, em todas as amostras.....	96
Figura 53 – Coeficiente de Reflexão (S11) em diferentes temperaturas para a amostra ZNO.....	98
Figura 54 – Deslocamento do modo S11 em diferentes temperaturas.....	99
Figura 55 – Coeficiente da temperatura ressoante (τ_f) para ZNO e adições de CTO.....	99
Figura 56 – Comportamento de perda dielétrica e permissividade em função das adições.....	101
Figura 57 – Coeficiente de reflexão (S11) da fase pura (ZNO) e após adições de 10% (ZNO10), 20%(ZNO20), 40%(ZNO40) e 45% (ZNO45) em mol de CTO.....	102
Figura 58 – Carta de Smith da matriz cerâmica ZNO.....	104
Figura 59 – Carta de Smith das adições de CTO.....	104
Figura 60 – Impedância de entrada real (ZRE) e imaginária (ZIM) da fase pura (ZNO)	105
Figura 61 – Impedância de entrada das adições ZNO10(a), ZNO20(b), ZNO40(c) e da fase termicamente estável ZNO45(d).....	106
Figura 62 – Campo distante da amostra ZNO45.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades e aplicações das cerâmicas avançadas privada	21
Tabela 2 – Reagentes utilizados na produção da matriz cerâmica.	49
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras obtidas.....	51
Tabela 4 – Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase pura (ZNO)	55
Tabela 5 – Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase ZNO10.....	57
Tabela 6 – Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase ZNO20.....	58
Tabela 7 – Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase ZNO40.....	59
Tabela 8 – Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase ZNO45.....	60
Tabela 9 – Quadro do percentual em massa das fases identificadas através da técnica de DRX.....	61
Tabela 10 – Informações de síntese, geométrica e densificação das amostras....	61
Tabela 11 – Densidades experimental, teórica e relativa das amostras.....	62
Tabela 12 – Valores de perda dielétrica e permissividade em baixas, medias e altas frequências.....	67
Tabela 13 – Valores de perda dielétrica e permissividade em baixas, medias e altas frequências.....	69
Tabela 14 – Ajuste de parâmetros de circuito equivalente para as amostras em estudo.....	82
Tabela 15 – Valores obtidos para a Energia de ativação para todas as amostras.	84
Tabela 16 – Valores de TCC para as amostras obtidas.....	86

Tabela 17 – Parâmetros das amostras na região da micro-onda obtidos pelo método Hakki-Coleman para todas as amostras.....	89
Tabela 18 – Parâmetros experimentais e simulados das amostras operando como antena dielétrica cilíndrica.....	92
Tabela 19 – Diâmetro, Altura, Directividade, Ganho, Coeficiente de reflexão (Γ); Voltage standing wave ratio (VSWR); Coeficiente de energia de reflexão (Γ_{pwr}); Coeficiente de energia de transmissão (T_{pwr}); Eficiência de radiação (Eff); Determinados a partir da simulação.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AR	Analisador de rede
DRA	Antena ressoadora dielétrica
CIF	Crystallographic information file
CTO	Titanato de cálcio (CaTiO_3)
ZNO	Niobato de Zinco (ZnNb_2O_6)
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$\text{ZNO}_{(1-x)}\text{CTO}_x$	Fração molar do compósito
ICDS	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee of Powders Diffraction Studies. Full
FWHM	Full Width at the Half Maximum - Largura total à meia altura.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
TCC	Coefficiente de variação da Capacitância com a Temperatura.
RF	Rádio Frequência.

LISTA DE SÍMBOLOS

x	Fração em mol de CTO adicionado
d	Diâmetro da DRA cilíndrica ou discoide
D_{cal}	Densidade (ou massa específica) experimental
d_r	Densidade relativa
D_{teo}	Densidade (ou massa específica) teórica
f_0	Frequência de ressonância do ressoador dielétrico (frequência de operação)
f_r	Frequência de ressonância
h	Altura da amostra dielétrica cilíndrica ou discoide
r	Raio da DRA cilíndrica ou discoide
S_{11}	Coeficiente de reflexão (perda de retorno)
Z_{RE}	Impedância real
Z_{IM}	Impedância imaginária
M_{RE}	Módulo Elétrico Real
M_{IM}	Módulo Elétrico Imaginário

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Motivação para a pesquisa.....	22
2	OBJETIVOS.....	24
2.1	Geral.....	24
2.2	Específicos.....	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1	Materiais cerâmicos.....	25
3.2	Materiais cerâmicos dielétricos.....	28
3.3	Micro-ondas.....	29
3.4	Permissividade dielétrica.....	30
3.5	Fator de qualidade.....	34
3.6	Perda dielétrica.....	34
4	ESTADO DA ARTE.....	34
5	FASES EXPLORADAS NO ESTUDO.....	36
5.1	Niobato de zinco ($ZnNb_2O_6$)	36
5.2	Titanato de cálcio ($CaTiO_3$)	37
6	TÉCNICAS DE CARACTERIZACAO DAS CERÂMICAS.....	39
6.1	Caracterização estrutural e morfológica das cerâmicas.....	39
6.1.1	<i>Difração de raios-X.....</i>	39
6.1.2	<i>Equação de Scherrer e Williason Hall.....</i>	39
6.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i>	40
6.1.4	<i>Densificação.....</i>	41
6.2	Caracterização das cerâmicas na região da rádio frequência.....	42
6.2.1	<i>Espectroscopia de impedância.....</i>	42
6.2.2	<i>Constante dielétrica, tangente de perda e condutividade.....</i>	43
6.2.3	<i>Modelos de circuitos equivalentes, diagrama de Nyquist.....</i>	44
6.3	Caracterização das cerâmicas na região da micro-onda.....	45
6.3.1	<i>Frequências de ressonância.....</i>	45
6.3.2	<i>Monopolo.....</i>	46
6.3.3	<i>Estabilidade térmica da frequência ressonante.....</i>	47
6.4	Simulação numérica.....	48

6.4.1	<i>Estudo numérico com o HFSS®</i>	48
7	METODOLOGIA	50
7.1	Descrição das atividades da tese.....	51
7.2	Síntese do ZNO e fabricação dos compósitos $ZNO_{(1-x)}CTO_x$ por reação de estado sólido.	53
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
8.1	Caracterização estrutural.....	58
8.1.1	<i>Difração de raio-X</i>	58
8.1.2	<i>Densificação</i>	65
8.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	66
8.2	Caracterização na região da rádio frequência.....	69
8.2.1	<i>Espectroscopia de impedância</i>	69
8.2.2	<i>Permissividade e tangente de perda em temperatura ambiente</i>	70
8.2.3	<i>Permissividade e tangente com variação de temperatura</i>	73
8.2.4	<i>Análise da condutividade AC</i>	76
8.2.5	<i>Análise da impedância real</i>	79
8.2.6	<i>Análise das impedâncias imagina</i>	81
8.2.7	<i>Análise do módulo elétrico imaginário</i>	83
8.2.8	<i>Modelagem do circuito equivalente</i>	84
8.2.9	<i>Obtenção da energia de ativação</i>	87
8.2.10	<i>Coeficientes de variação da capacitância com a temperatura (TCC)</i>	90
8.3	Caracterização na região da micro-onda.....	91
8.3.1	<i>Frequência ressoante e estabilidade térmica</i>	91
8.3.2	<i>Propriedades dielétricas</i>	94
8.3.3	<i>Simulação numérica usando o HFSS</i>	95
8.3.3.1	<i>Perda dielétrica (simulação numérica)</i>	95
8.3.3.2	<i>Impedâncias dielétricas (simulação numérica)</i>	97
9	CONCLUSÃO	103
10	PERSPECTIVAS	105
	REFERÊNCIAS	106
	APÊNDICE A – PATENTES	111
	APÊNDICE B – ARTIGOS	112

1 INTRODUÇÃO

Os materiais estão intimamente ligados ao nosso estilo de vida, estão presentes em todos os nichos de mercado e em todos os segmentos de trabalho do mundo moderno, tais como: Transporte(1,2), moradia(2), vestuário(3), comunicação(4,5), segurança e produção de alimentos(6,7). O desenvolvimento de novos materiais desempenha papel fundamental na construção e evolução da sociedade moderna (8,9). Os primeiros grupos organizados desenvolveram objetos a partir dos materiais disponíveis para facilitar a execução de suas atividades cotidianas. Sendo os metais a matéria disponível mais adequada para fabricação de ferramentas, armas e utensílios proporcionou a esses grupos serem os precursores das primeiras civilizações modernas. Não apenas o metal, mas os materiais sempre estiveram atrelados ao desenvolvimento da humanidade e aos seus estilos de vida, a exemplo da idade da pedra¹ e/ou a idade do bronze².(10,11).

O avanço na compreensão de um tipo de material é frequentemente o precursor da progressão gradual de uma tecnologia. Não poderíamos pensar em novos veículos sem antes pensar em novas formas de propulsão, como os veículos elétricos ou até mesmo utilizando hidrogênio a partir das células a combustível, ou dos dispositivos eletrônicos sofisticados sem o desenvolvimento dos capacitores e semicondutores(12–14). Hoje a contínua busca por novos materiais e os estudos sobre as estruturas atômicas apontam para caminhos nunca trilhados como os materiais em dimensões nanométricas (10^{-9} m). A importância dos nanomateriais está em suas características únicas, decorrente da diminuída escala, seja nas propriedades estruturais (15), químicas e mecânicas que abrem novas e impressionantes possibilidades nas mais diversas áreas (16,17). As indústrias buscam novos sensores (18) e atuadores (19), a medicina novos procedimentos mais eficientes e menos invasivos (20), na catálise novas formas de produção de energia

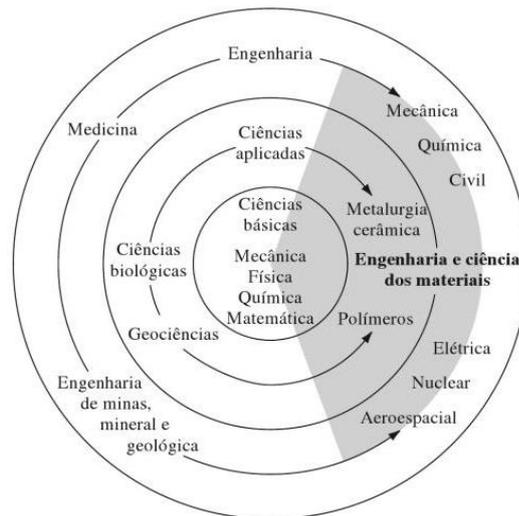
¹ A **Idade da Pedra** foi uma fase da Pré-História em que os seres humanos faziam e usavam ferramentas de pedra. Há cerca de 2 milhões de anos, os seres humanos começaram a usar pedras como ferramentas simples, e até cerca de 10 mil anos atrás eles usavam principalmente ferramentas de pedra.

² A **Idade do Bronze** foi um período em que ocorreu o desenvolvimento de ferramentas feitas de bronze. O bronze é uma liga metálica dura, obtida pela mistura de cobre e estanho. A Idade do Bronze teve início em alguns lugares por volta de 5 mil anos atrás. (120)

limpa e tratamento de resíduos (21) e na telecomunicação dispositivos com potencial de maiores velocidades de comunicação (22).

A engenharia e ciência dos materiais, como observado na Figura 1, é uma área do conhecimento interdisciplinar que aborda a síntese, a estrutura e as propriedades dos materiais para a produção de bens que possam ser utilizados pela sociedade.

Figura 1 - Inter-relação entre as diversas áreas de pesquisa



Fonte:(Smith 2012. ,23).

Os materiais, para facilitar seu estudo, foram organizados em diferentes classes que levam em consideração seu arranjo atômico, propriedades e sua constituição. Na ciência e engenharia dos materiais podemos observar as classes divididas em: Materiais metálicos, Materiais poliméricos, Materiais cerâmicos e Materiais compósitos. Cada uma das classes apresenta materiais com propriedades e constituição diferentes. Neste trabalho a classe dos materiais cerâmicos será o foco, sendo também abordado os materiais compósitos. As propriedades dielétricas serão investigadas e relacionadas ao processo de síntese e caracterizada em diferentes regiões do espectro eletromagnético. O material cerâmicos avançado, obtido na pesquisa, poderá ser aplicado em dispositivos que operem na região da micro-onda atuando como antena ressoadora dielétrica(24) ou na região da rádio frequência atuando como elementos de circuitos eletrônicos do tipo capacitor de alta capacitância, indutores ou aplicação em blindagens eletromagnéticas.

1.1 Motivação para a pesquisa

A crescente demanda por dispositivos eletrônicos, sistemas de comunicação de alta velocidade e tecnologias emergentes tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais. A evolução das telecomunicações tem sido notável desde os primeiros telefones fixos até os modernos smartphones. A tecnologia tem se transformado rapidamente, e dispositivos cada vez mais velozes surgem no mercado todos os dias. A demanda por conectividade nunca foi tão elevada, ainda mais com o surgimento da “Internet das Coisas”.

Introduzido por Kevin Ashton, em 1999, o termo “Internet das Coisas” refere-se à rede de comunicação sem fio que conecta os diversos dispositivos, incluindo Tv’s, “*notebooks*”, “*smartphones*”, “*smartwatches*”, veículos, câmeras, periféricos de computadores etc. Além disso, a comunicação dos dispositivos à internet e ao ambiente virtual exige maior largura de banda pra transmissão e recepção de dados, impulsionando os estudos de antenas cada vez menores, com elevada largura de banda e baixas perdas.(25)

Nesse contexto os materiais que operam nas regiões de rádio frequência (RF) e micro-onda (MW) têm contribuído significativamente para o desenvolvimento da tecnologia sem fio. Esses materiais, quando apresentam altas permissividades dielétricas, melhoram os dispositivos de comunicação proporcionando a possibilidade de miniaturização e aumento da largura de banda. Sejam estes dispositivos terrestres, via satélite, radares, GPS ou sistema de transmissão de TV direta (DBS) (26,27).

Por anos as transmissões ocorriam por meio de estruturas metálicas, as antenas. Porém, novos sistemas passaram a demandar maior velocidade de comunicação o que aumentou a faixa de frequência de interesse. Em faixas de frequências maiores (100-300GHz) as perdas por condução nas antenas metálicas eram elevadas o que diminuía significativamente a eficiência. Sabendo que materiais dielétricos poderiam atuar tanto como armazenadores de energia quanto radiadores e que as perdas associadas a esses dispositivos estão atreladas apenas as morfologia e microestruturas, seria natural utilizá-los para a finalidade de operar como antenas, dando origem as antenas ressoadoras dielétricas (DRA).(28,29)

Desta forma, este trabalho busca desenvolver materiais promissores para aplicação em circuitos eletrônicos ou DRA, a partir de um processo de síntese de baixo custo e reprodutível que se enquadre na classe dos materiais de baixa temperatura

de sinterização (LTCC). Embora existam estudos na literatura sobre cerâmicas avançadas de ZNO explorando suas propriedades dielétricas, ainda não há um estudo detalhado do compósito ZNO-CTO na região de RF, nem simulações numéricas do comportamento desses materiais operando como DRA. Além disso, as propriedades das adições em circuitos equivalentes, DRA e parâmetros de campo distante ainda carecem de investigação.

De posse das informações pertinentes à escolha dos materiais, a justificativa para o uso de niobato de zinco (ZNO) neste trabalho se deu pelo fato dessa matriz cerâmica apresentar alta permissividade dielétrica (30), alto fator de qualidade, além da baixa temperatura de sinterização (31).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- ✓ Sintetizar e caracterizar material cerâmico de ZnNb_2O_6 (ZNO);
- ✓ Sintetizar e caracterizar material cerâmico compósito de ZNO e CaTiO_3 (CTO);
- ✓ Analisar as propriedades estruturais e elétricas dos compósitos de ZNO e CTO em diferentes frações molares;

2.2 Específicos

- ✓ Avaliar a estabilidade térmica da capacitância (TCC) na região de radiofrequência;
- ✓ Avaliar a estabilidade térmica da frequência ressonante (τ_f) na região da micro-ondas;
- ✓ Realizar simulação numérica das amostras obtidas;
- ✓ Verificar possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos na faixa da micro-ondas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Cerâmicos

A palavra cerâmica tem origem do grego “keramikos” que significa “matéria queimada”. Desta forma, podemos definir as cerâmicas como compostos sólidos obtidos a partir da aplicação de calor, às vezes pressão, sob compostos metálicos e não-metálicos (32). O autor Kingery (33) ainda define cerâmica como "A arte e ciência de fazer e usar artigos sólidos, que têm como componente essencialmente, ou são compostos, em grande parte, de materiais metálicos e não metálicos inorgânicos" (34). Tradicionalmente as cerâmicas são caracterizadas por serem porosas, à base de silicato, microestruturas não uniformes e multifásicas, formadas pela mistura de argila e feldspato que, após moldadas, passam pelo processo de queima a aproximadamente 550°C. Os compostos cerâmicos ficaram conhecidos, inicialmente, como cerâmicas tradicionais, isso se deve ao processo de fabricação realizado. O objetivo não era as propriedades do material obtido e sim a estrutura rígida que poderia ser utilizada como utensílios e ferramentas, similares ao que estava sendo utilizado há tempos pelos artesãos (10).

Neste contexto surge uma nova classe de materiais cerâmicos, as cerâmicas avançadas. Sintetizadas em laboratório e amplamente investigadas podendo ser formadas a partir de simples óxidos como alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2) ou óxidos complexos como os supercondutores ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$)(34,35). Esta classe distingue-se da outra por ser mais resistente a altas temperaturas, acima de 1000 °C, ser mecanicamente mais resistente e apresentarem distintas propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e eletrônicas(36). Podendo ser aplicadas em peças de desgaste industriais, parte de motores, aplicações eletrônicas para cerâmica com baixo coeficiente de expansão térmica e alta condutividade térmica, dentre várias outras aplicações como podemos observar, Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades e aplicações das cerâmicas avançadas.

PROPRIEDADE	APLICAÇÃO
<u>Térmica</u>	
Isolamento	Revestimento de forno de alta temperatura para isolamento térmico (fibra de óxido como SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2).

Refratariedade	Revestimento para forno de alta temperatura para isolamento e contenção de metais derretidos.
Condutividade térmica	Dissipadores de calor para dispositivos eletrônicos.
<u>Elétrica e dielétrica</u>	
Ferroeletricidade	Capacitores (materiais a base de titanato de bário)
Semicondutividade	Termistores e elementos de aquecimento (óxido de Fe, Co, Mn)
Sensores	Sensores gasosos (SnO ₂ , ZnO)
<u>Magnética e supercondutividade</u>	
Magnético duro	Ferritas magnéticas [(Ba, Sr)O ₆ Fe ₂ O ₃]
Magnético suave	Núcleos do transformador [(Zn, M) Fe ₂ O ₃ , com M=Mn, Co, Mg]
Supercondutividade	Fios e magnetômetros (YBa ₂ Cu ₃ O ₇)
<u>Óptica</u>	
Transparência	Janelas (vidros de cal sodada), cabos para comunicação óptica (sílica ultrapura)
Translucidez e inércia química	Materiais resistentes ao calor e a corrosão
Transparência ao Infravermelho	Janelas de laser infravermelho (CaF ₂ , SrF ₂ , NaCl)

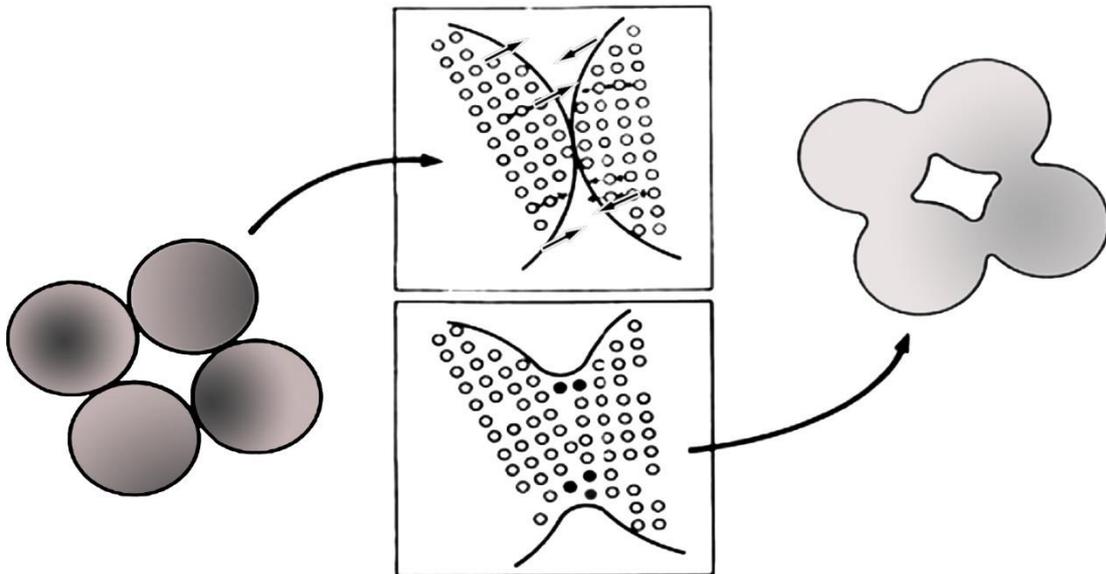
Fonte: (Richerson, 2006. ,36).

As diversas funcionalidades das cerâmicas estão associadas às propriedades intrínsecas do material relacionando-se com suas características microestruturais (36). Assim, o desenvolvimento das possíveis aplicações deve começar na escolha dos íons que irão compor o cristal e o processo de fabricação ou síntese. Também deve ter em mente a finalidade e qual microestrutura irá proporcionar as propriedades de engenharia desejada(37). O método pode ser dividido em poucas ou várias etapas discretas, dependendo da complexidade do método. Não há, na síntese dos materiais cerâmicos, um processo amplamente consolidado que proporcione as diversas propriedades para os mais diferentes usos, assim, várias técnicas de síntese devem ser exploradas.

Existem diversos métodos de fabricação das cerâmicas e estes influenciam diretamente a formação do tamanho dos grãos e a porosidade do material que, por sua vez, contribuem para alterar as propriedades das cerâmicas (37). Os mais comuns

são: reação em estado sólido (38); hidrotermal (39); co-precipitação (40); método sol-gel (17) e o método de combustão (41). O método de reação no estado sólido é bastante empregado por ser relativamente simples e de baixo custo. Consiste na moagem dos reagentes sólidos (geralmente óxidos) para diminuir o tamanho do grão e, conseqüentemente, aumentar a superfície de contato e fornecimento de grande quantidade de energia na forma de calor ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) para promover a calcinação, ocorrendo a interdifusão, Figura 2, substituição e rearranjos dos átomos, ou seja, a formação da fase cristalina (10,36).

Figura 2 - Processo de interdifusão dos grãos no processo de sinterização.



Fonte: Adaptada de imagem de domínio público.

Aprofundando os estudos nas propriedades elétricas das cerâmicas avançadas encontramos sua atuação como um dielétrico, componente eletricamente resistivo, e sua inter-relação com a engenharia da micro-onda, área de estudo que explora as propriedades dos materiais nessa faixa de frequência. Nas mais diversas possibilidades de aplicação temos, desde componentes eletro-ópticos, até lasers, substratos de circuitos eletrônicos, sensores e antenas ressoadoras dielétricas. Outra região do espectro eletromagnético de intensa pesquisas é a rádio frequência que também será tema do trabalho de pesquisa aqui apresentado.

3.2 Materiais cerâmicos dielétricos

A palavra dielétrica é derivada do prefixo grego “dia” que significa: “através”. Desta forma, podemos descrever um material dielétrico como sendo um meio que permite a passagem de campos magnéticos ou fluxos magnéticos, mas não partículas. Isto implica a não passagem de elétrons o que torna o dielétrico um material da classe dos isolantes ou materiais não condutores(42).

Outra característica das cerâmicas dielétricas é a possibilidade de polarização quando submetida a campos elétricos, esse comportamento possibilita seu funcionamento como um capacitor ou indutor, que é um dispositivo que armazena energia em função do potencial elétrico aplicado. Quando um potencial elétrico é aplicado sobre duas placas paralelas de área e distância pré-determinadas, tal que é possível mensurar o momento em que o meio entre as placas deixa de ser isolante e passa a ser condutor, Figura 3, chamamos esse momento de capacitância (C) e é definido pela equação 1, sendo característico de cada material. Podemos mensurar quantitativamente esse momento quando o meio entre as placas é o vácuo, de permissividade elétrica no vácuo e tem o valor matemático de 8.85×10^{-12} F/m (10).-A permissividade dielétrica, está relacionada a facilidade com que o meio dielétrico permite a propagação de um campo elétrico e apresenta dependência com a tensão aplicada entre as placas e da frequência de polarização dessas placas.

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

Onde:

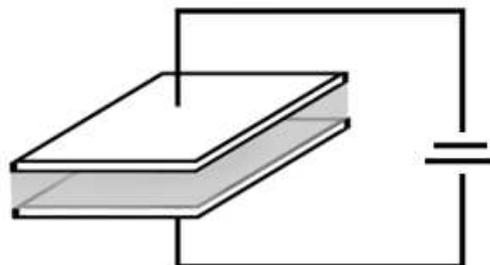
A é a área do dielétrico (m²);

d a espessura do dielétrico (m);

ϵ_0 é a permissividade dielétrica vácuo;

C_0 é a capacitância no vácuo.

Figura 3 - Modelo de capacitor de placas paralelas conectado a uma fonte contínua.



Fonte: Próprio autor.

A permissividade ou constante dielétrica é parâmetro fundamental para a aplicação desses dispositivos em sistemas de comunicação sem fio, uma vez que materiais com baixa permissividade ($\epsilon < 20$) podem ser utilizados em comunicações por ondas na ordem de milímetros, também como substratos para circuitos integrados de micro-ondas. As altas permissividades ($20 < \epsilon < 50$) proporcionam uma boa integração a circuitos de micro-ondas e a redução no tamanho dos dispositivos, características de grande interesse para os novos dispositivos de comunicação móvel. Sabe-se que o tamanho característico de uma antena ressoadora dielétrica é proporcional ao comprimento de onda de operação do ressoador dielétrico λ_D de acordo com a equação(43):

$$\lambda_D = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (2)$$

onde:

λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre,

λ_D é o comprimento de onda no interior do dielétrico;

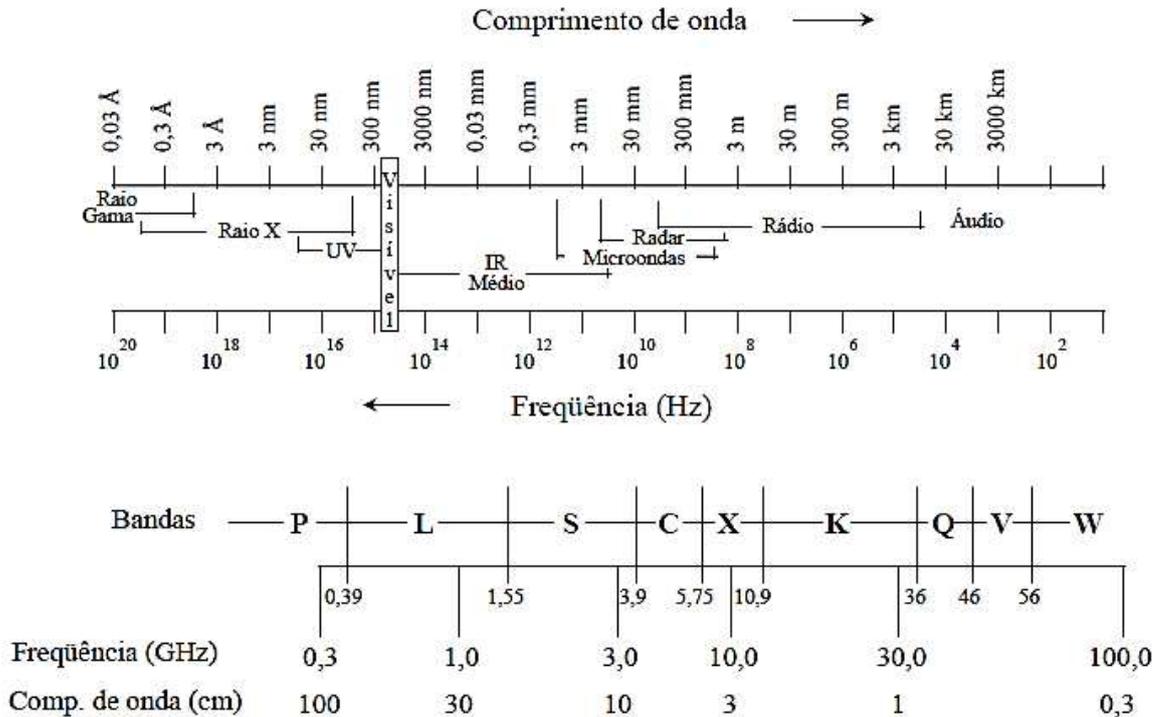
ϵ_r é a permissividade dielétrica do material.

Na síntese da classe das cerâmicas avançadas, sintetizada em laboratório, por ser um processo que demanda uma alta quantidade de energia, é de grande interesse a baixa temperatura de sinterização o que proporciona um menor consumo de energia na obtenção da matriz cerâmica quando no momento da moagem dos óxidos constituintes.

3.3 Micro-ondas

O termo micro-ondas relacionado a uma faixa de frequência do espectro eletromagnético, não existindo consenso entre os autores, mas vamos assumir a definição que se trata da região do espectro eletromagnético que abrange do infravermelho até as ondas de rádio, com comprimento de onda entre 0,001 e 1m. isso corresponde as frequências entre 0,3 e 300GHz.(44).

Figura 4 - Faixa de frequência e comprimento de onda com a identificação das bandas



Fonte: (45)

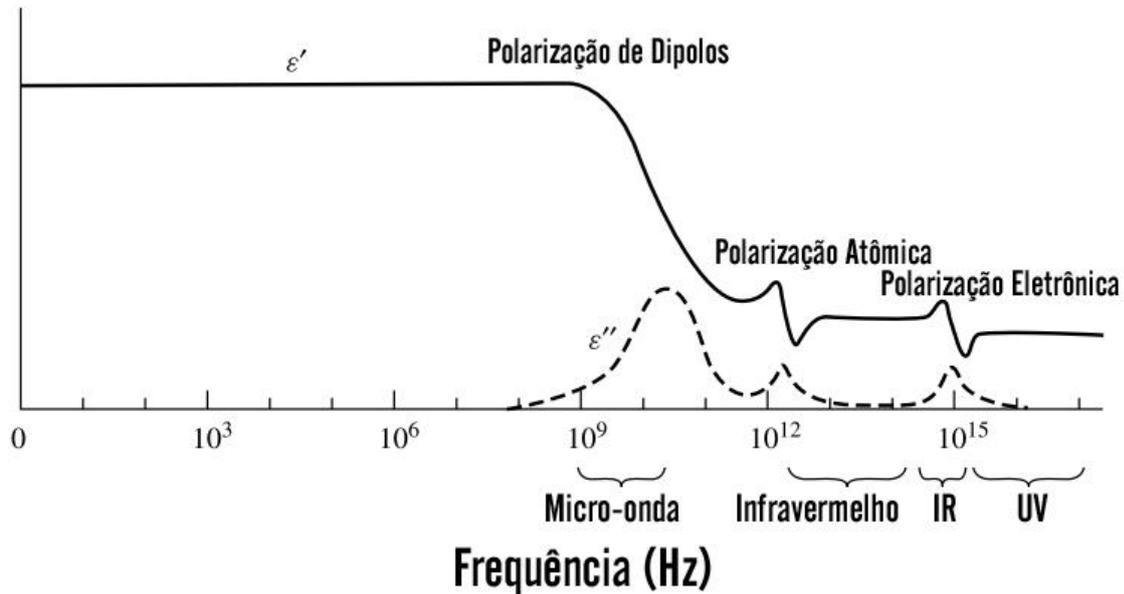
As aplicações da micro-onda são diversas; passando pela área de segurança, comunicação, redes e melhoria nos processos de síntese por aquecimento. Mas observa-se recentemente maior demanda por comunicação sem fio com alto fluxo de transferência de dados atrelado à miniaturização dos dispositivos móveis. A evolução da comunicação sem fio está entrelaçada com a engenharia da micro-onda saindo de frequências de banda estreita, primeira geração de celulares, à comunicação de banda larga, a quinta geração de transferência de dados conhecida como 5G (46).

3.4 Permissividade dielétrica

A permissividade dielétrica ou constante dielétrica é o parâmetro que nos mostra o quanto o material analisado é superior, tratando-se de rigidez dielétrica, quando comparado com o vácuo. Desta forma, os processos de polarização das placas, relatados anteriormente, agora atuam polarizando o material que reage ao campo elétrico aplicado (47). Neste processo, surgem perdas associadas à polarização do material por conta da variação da frequência. Observando a resposta

elétrica é possível perceber momentos de desativação de dipolos que ocorrem em faixas características de frequência, Figura 5. Regiões onde a permissividade responde mais intensamente à frequência são chamadas de regiões de dispersão e relacionam-se a mecanismos de polarização característicos. (47)

Figura 5 - Variação da permissividade dielétrica com a frequência de campo elétrico.



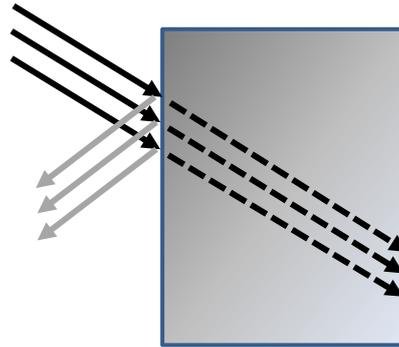
Fonte: (48).

Quando o material atua como uma antena ressoadora dielétrica (DRA) a permissividade representa a capacidade de armazenamento de energia quando o material é submetido a um campo eletromagnético. Assim, um campo penetra o dielétrico ocorrendo sucessivos eventos de refração e reflexão Figura 6, estas são retardadas por um fator da ordem de grandeza da raiz quadrada da permissividade, Equações 02, o que induz a diminuição do comprimento de onda no interior do material e conservação da frequência, Equações 03 (42).

$$\varepsilon_r = n^2 \quad (02)$$

$$\sqrt{\varepsilon_r} = \frac{\lambda_0}{\lambda_d} \quad (03)$$

Figura 6 - Processo de confinamento de onda no interior de um sólido.



Fonte: Próprio autor.

3.5 Fator de qualidade

Define-se o fator de qualidade de um material como sendo a capacidade de dissipação da energia elétrica devido aos diversos processos físicos que podem ocorrer. Assim, o fator de qualidade, Q , pode ser mensurado a partir da relação entre a energia máxima obtida por ciclo e a energia média dissipada por ciclo da seguinte forma: Equação 04.

$$Q = \frac{\text{Energia estocada}}{\text{Energia média dissipada}} \quad (04)$$

Em ressoadores dielétricos o fator de qualidade ou a dissipação da energia está associado a perda por 3 formas distintas: Perda dielétrica Q_d , perda por condução Q_c e perda por radiação Q_r . Relacionando-se de acordo com a Equação 05 abaixo:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} \quad (05)$$

3.6 Perda dielétrica

São os diversos processos que podem acarretar a perda de energia do ressoador. Entre esses processos podemos destacar a relaxação dielétrica, as energias de fônons e as imperfeições dos cristais como sendo principais, porém ainda temos perdas diretamente ligadas à porosidade das peças cerâmicas, presença de dopantes ou substituintes da rede cristalográfica ou vacâncias. A perda total do

dielétrico relaciona-se as perdas extrínsecas e intrínsecas. Perdas próprias do material, intrínsecas, podemos citar as decorrentes das imperfeições dos cristais que afetam a interação com o campo elétrico e perdas relacionadas a instabilidade térmica, já as perdas extrínsecas estão associadas às impurezas, características microestruturais, a orientações dos cristais e presença de vacâncias.

4 ESTADO DA ARTE

Cerâmicas dielétricas têm ganhado maior visibilidade nos últimos anos devido ao aumento na demanda por tecnologia de comunicação de alto desempenho, incentivando pesquisas no desenvolvimento de ressoadores dielétricos com elevado fator de qualidade e altas permissividades dielétricas, propriedades que possibilitam a fabricação de componentes mais velozes e miniaturizados.

Matrizes cerâmicas da família das columbitas (AB_2O_6) são promissores candidatos para compor compósitos, objetivando a melhora das propriedades dielétricas e estabilidade térmica, além do que, fazem parte do grupo de materiais que apresenta baixa temperatura de sinterização (LTCC) o que demanda menor energia no processo de síntese. Sendo assim, observamos, em diversos trabalhos, a caracterização das columbitas afim de esclarecer seu comportamento em diferentes condições, possibilitando obter diferentes propriedades a partir da substituição de seus cátion (49).

Li e colaboradores, em trabalho nunca realizado antes, analisaram a matriz em baixas frequências ($f < 1\text{MHz}$) com variação de temperatura e observando o módulo elétrico apresentou três tipos de relaxação característicos, sendo uma atrelada à estrutura cristalina e a vacância de oxigênio e outras duas que foram relacionadas ao relaxamento do tipo Maxwell-Wagner proveniente da barreira de Schottky que representa o relaxamento do contorno de grãos e dos eletrodos. (50)

Yang e colaboradores, em estudo mais recente, utilizaram a técnica da teoria de ligação e infravermelho distante para identificar os parâmetros que contribuem para a melhoria das propriedades dielétricas. Relataram que a polarizabilidade das ligações está associada as ligações entre nióbio e oxigênio (Nb—O) e confrontou os dados teóricos com os experimentais. Observando o modo TE_{011} , obtiveram valores com baixa discrepância entre o observado experimentalmente e o calculado. (51)

Chaudhary; Devi e Jindal sintetizaram a columbita $Ba_{0.95}Sr_{0.05}Ca_5Ti_{2-x}Fe_xNb_8O_{30}$ e caracterizaram sua estrutura, as propriedades óticas, magnéticas e elétricas. Obtiveram estrutura ortorrômbica e compacta que diminuem a porosidade, grãos entre 1 e 5 μm . Apresentaram momentos de ferromagnéticos e paramagnéticos em função da concentração de Ferro como dopante e fase com caráter elétrico predominantemente condutor. O estudo mostrou que o material pode ser utilizado

como dispositivos optoeletrônicos sendo, também, adequado para aplicações eletrônicas.(52)

Li, Lingxia e colaboradores realizaram estudos para esclarecerem o comportamento do fator de qualidade e permissividade em cerâmicas de estrutura columbitas-tantalitas, a partir da síntese do estado sólido. O tântalo foi introduzido na estrutura e observado que a estabilidade térmica está intimamente relacionada à energia de ligação do metal (Nb/Ta) ao oxigênio. A introdução do tântalo promove a diminuição do volume da célula, o que reduz a energia cinética da célula unitária, apresentando uma tendência decrescente de τ_f , e há redução das perdas por condução por apresentar uma redução das vacâncias na estrutura. O estudo esclarece as propriedades das columbitas e enfatiza que o material é propício para o desenvolvimento de componentes dielétricos na região da micro-onda, para dispositivos de comunicação sem fio 5G/6G. (53)

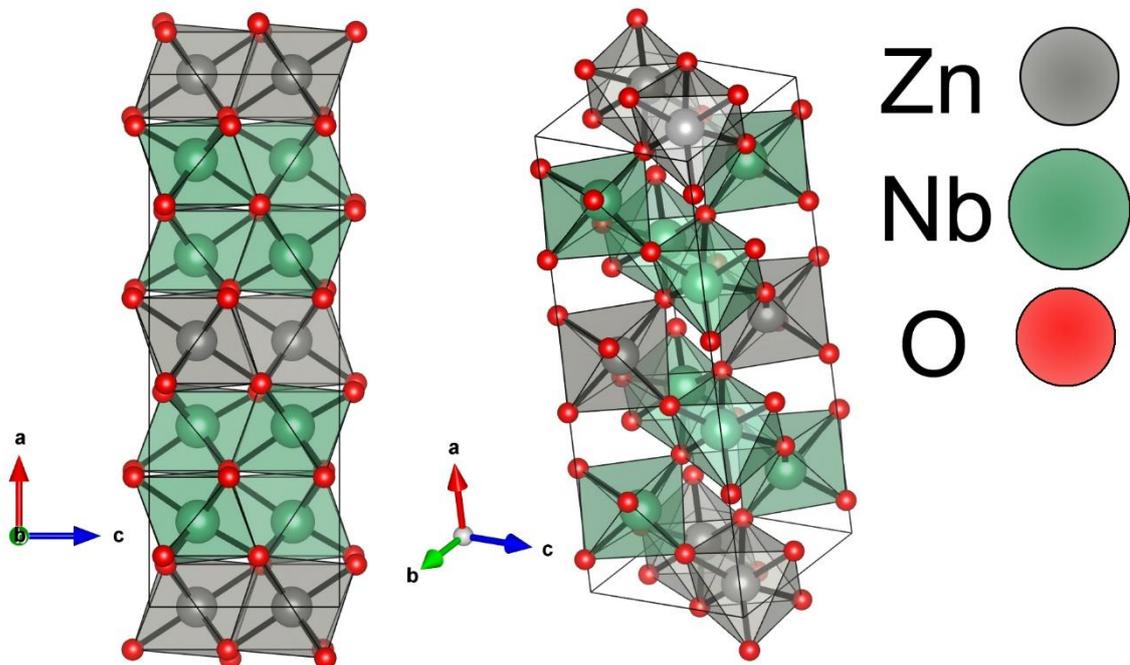
Khatun e colaboradores produziram uma solução sólida a partir da mistura das columbitas $MgNb_2O_6$ e $CaNb_2O_6$ e suas propriedades estruturais, eletrônicas, fotoluminescentes e fotocatalíticas que foram estudadas. Obtiveram estruturas compactas com partículas em torno de 1-2 μm , suas propriedades fotoluminescentes foram atenuadas com aumento da concentração de cálcio, diminuiu a largura de banda óptica e atividade fotocatalítica em todas as amostras foram observadas na radiação de luz UV. (54)

5 FASES EXPLORADAS NO ESTUDO

5.1 Niobato de zinco (ZnNb_2O_6)

A principal fonte de obtenção de nióbio e tântalo é a exploração da columbita, neste minério encontramos sistemas inorgânicos com estrutura do tipo AB_2O_6 pertencente ao grupo das columbitas-tantalitas. Quando apresentam maiores teores de nióbio em relação ao tântalo, do metal B, chamamos simplesmente de columbitas (ANb_2O_6), quando a concentração de tântalo é maior recebe o nome de tantalitas (ATa_2O_6). Incluímos a esta definição as ferrocolumbitas (FeNb_2O_6), ferrotantalitas, (FeTa_2O_6), manganocolumbitas (MnNb_2O_6) e manganotantalitas (MnTa_2O_6)(55,56). O niobato de zinco (ZNO) é amplamente utilizado em dispositivos que operam na região da micro-onda por apresentarem alta constante dielétrica, alto fator de qualidade e necessitar de baixas temperaturas no processo de sinterização, características de extremo interesse para aplicação em circuitos eletrônicos e também na construção de guia de ondas de alta qualidade (51)(57,58). A partir de 1100 °C apresentam estruturas do tipo ortorrômbica e grupo espacial Pbcn com octaédricos dos cátions, MO_6 , unidos por suas arestas, Figura 7.

Figura 7 - Estrutura da matriz ZNO com simetria Pbcn .



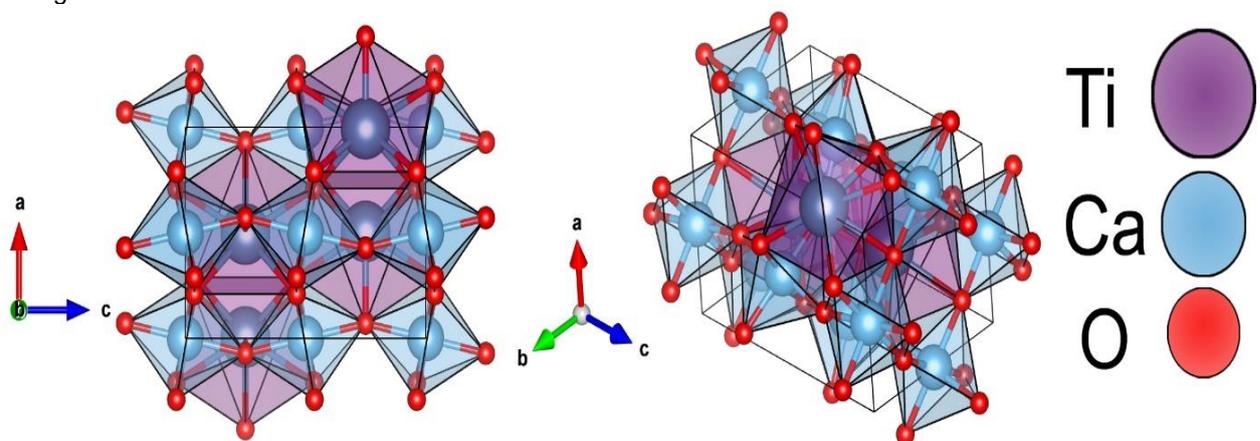
Fonte: Próprio autor produzida com o *software* VESTA®.

Frequentemente é reportado materiais sintetizados a partir de alcalinos terrosos como ressoadores dielétricos, porém estes demandam maiores temperaturas de sinterização (59,60). Outro fator de extrema relevância para a escolha da matriz cerâmica é o baixo valor de frequência ressonante (τ_f), que no caso do niobato de zinco está próximo de $-56\text{ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ e a permissividade relativa em torno de 23 (61). Nos últimos anos os compostos de niobatos tem ganhado destaque também na aplicação de dispositivos de armazenamento de energia(62).

5.2 Titanato de cálcio (CaTiO_3)

O titanato de cálcio foi reportado pela primeira vez em 1939 pelo químico alemão Gustav Rose e é amplamente estudado, sendo facilmente encontrado trabalhos com compósito, dopagens e adições (63). Apresenta estrutura cristalográfica do tipo ABO_3 , onde A é um cation bivalente, B um cátion trivalente e pertencendo a família das perovskitas, grupo que recebe este nome em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseevich Perovski (64,65). Por apresentar coeficiente de temperatura ressonante positivo ($669,65\text{ppm}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$) é um forte candidato para compor materiais compósitos com outros de coeficiente temperatura ressonante positivo, como o ZnNbO_6 (66).

Figura 8 - Estrutura da matriz CTO com simetria Pbnm.



Fonte: Próprio autor produzida com o *software* VESTA®.

Além do coeficiente de temperatura ressonante, outras propriedades são promissoras para formação de compósitos como baixa perda dielétrica, elevada permissividade e alto fator de qualidade (67) que apresentam valores em torno de 162

para permissividade, 1300 para fator de qualidade em função da frequência e 860ppm/°C para coeficiente de temperatura ressonante (43). Na área de comunicação sem fio tem ganhado destaque na formação de materiais de ultrabaixa perda que o torna promissor para dispositivos de tecnologia 6G (68).

6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACAO DAS CERÂMICAS

6.1 Técnicas para caracterização estrutural e morfológica

6.1.1 *Difração de raios-X*

A técnica de difração de raios-X é usada para caracterizar amostras em forma de pó ou materiais agregados finamente divididos. Auxilia em vários estudos incluindo parâmetros qualitativos e quantitativos, além de identificação de fases, determinação de cristalinidade, micro deformação, determinação de parâmetros de rede, caracterização de filmes dentre outras aplicações (69). Conhecida também como método do pó, apresenta papel importante na identificação de fases, principalmente por conseguir diferenciar amostras quimicamente semelhantes, mas que apresentam estruturas cristalinas diversas (70).

Em geral, a caracterização da substância consiste em submeter uma amostra pulverizada a um feixe monocromático provindo de uma fonte de raios-X. Em difração de raios-X, amostras geralmente existem como pó ou podem ser pulverizadas. As partículas das amostras compreendem uma ou mais regiões independentes de difração que, coerentemente, difratam o feixe de raios-X. Estas pequenas regiões cristalinas são denominadas de cristalitos. A posição angular, θ , de difração da fonte radiante depende dos espaços, d , entre os planos dos átomos em uma fase cristalina e do comprimento de onda do raio-X, obedecendo a lei de Bragg, Equação 07, (71) que é dada por:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (07)$$

6.1.2 *Tamanho do cristal e micro deformações*

Sabe-se que a equação de Scherrer fornece apenas as dimensões inferiores dos cristais, sendo um método ineficaz para mensurar tamanho de partículas em sistemas cristalinos de dimensões heterogêneas.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cdot \cos\theta} \quad (08)$$

Onde temos o valor de k como sendo o fator de correção para a forma das partículas; β_D , a largura a meia altura da família de planos; D as dimensões do cristal e λ o comprimento de onda do feixe incidente.

Para análise de amostras que apresentam diferentes tamanhos de cristalitos é adequado o uso de outro método. Dentre os citados na literatura o método desenvolvido por Willason Hall é extremamente satisfatório para análise de cristais com tamanho de até 200nm (72,73). O método Willason Hall leva em consideração o alargamento dos picos de difração que são induzidos pelos diferentes tamanhos dos cristais e da microdeformação destes. Desta forma, temos as contribuições de todos os tamanhos dos cristais presentes.

$$\beta_S = 4\varepsilon. tg\theta \quad (09)$$

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_S \text{ ou } \beta_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{D.\cos\theta} \right) + (4\varepsilon. tg\theta) \quad (10)$$

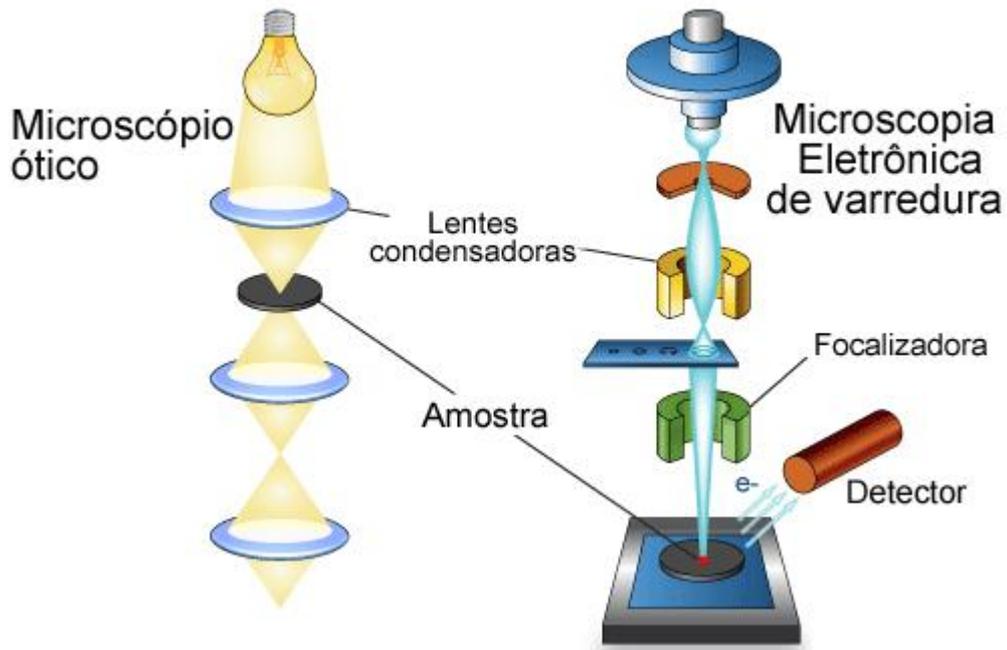
Assim é possível estimar o tamanho do cristal e a microdeformação plotando os valores em função de uma equação do 1º grau e efetuando uma regressão linear. Obtendo assim os valores de tamanho de cristal (D) no intercepto do eixo y , e estimativa da microdeformação como coeficiente angular da reta, ε (72,74).

6.1.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

Na síntese de materiais cerâmicos e, principalmente, DRA's é de extrema importância entender a microestrutura, uma vez que este parâmetro contribui para as respostas dielétricas do material.

Deformações ou falhas superficiais podem gerar materiais de diferentes permissividades alterando suas propriedades dielétricas e dificultando sua reprodução. As técnicas mais utilizadas para esclarecer as microestruturas são as microscopias ópticas e eletrônica. Atualmente a técnica amplamente utilizada na engenharia de materiais é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma vez que a microscopia óptica permite um aumento em torno de 2000x, a eletrônica ultrapassa 900000x o que possibilita investigações detalhadas das morfologias.

Figura 9 - Diferentes métodos de geração de imagem óptico e eletrônico.



Fonte: Adaptada de imagem de domínio público.

Para geração da imagem, a área a ser explorada será irradiada com um feixe de elétrons, a interação do feixe com a superfície resulta em uma série de radiações. Estas, por sua vez, são captadas, sendo possível a geração da imagem, sendo os elétrons secundários e os retroespalhados os de maior relevância para a formação da imagem. A técnica permite resoluções na ordem de 2 a 5nm, bem superiores as microscopias ópticas que ficam na ordem de 500 nm, sendo ainda possível a combinação com microanálises químicas.

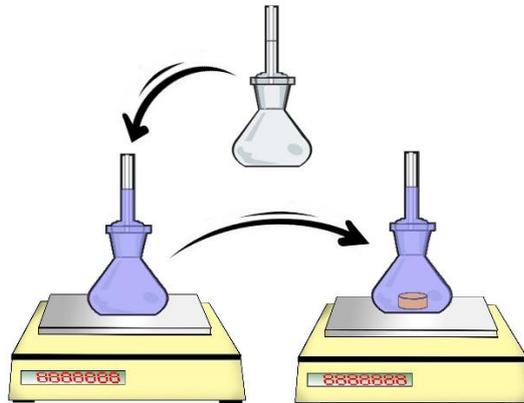
A técnica é versátil e a microanálise proporcionada por ela possibilita mensurar as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra que, por sua vez, podem revelar informações importantes sobre a natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades (75).

6.1.4 Densificação

A densidade das cerâmicas foi estudada de acordo com o método de Arquimedes ou picnometria. As amostras foram imersas em líquido e depois calculada a massa de líquido substituído pelo volume do sólido, como o líquido em questão é

água e sabendo que a densidade da água é $1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, podemos calcular a densidade do material.

Figura 10 - Procedimento inicial do uso do picnômetro para mensurar a densidade.



Fonte: Próprio autor.

A densidade teórica (D) das peças foi calculada de acordo com a Equação 06, levando em consideração o percentual molar da mistura que compõe as amostras (76).

$$D = \frac{W1+W2}{w1/D1+ W2/D2} \quad (06)$$

Onde:

W1 e **W2** como sendo os percentuais molar do compósito;

D1 e **D2** as densidades das amostras quando puras.

6.2 Caracterização das cerâmicas na região da rádio frequência.

6.2.1 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada para investigar as propriedades dielétrica a partir da estrutura dos materiais. Baseia-se na análise de impedância combinando a resistência (parte real) e reatância (parte imaginária) de um sistema em função da resposta do material em uma ampla faixa de frequência(77). A partir da técnica é possível estudar propriedades como polarização, condutividade iônica e resposta elétrica dos materiais. Aborda as propriedades constante dielétrica (permissividade), e fenômenos de relaxação a partir das correntes de absorção e

reabsorção das cargas. A impedância por definição é uma grandeza complexa em função da frequência (Z''_{ω}) onde só poderá ser real quando a frequência for zero ($\omega = 0$), tornando-a $Z'' = R$ (resistência).

Várias grandezas podem ser derivadas da atuação da impedância em função do tempo, como exemplo podemos citar admitância (Y), módulo elétrico real (M'), Equação 8, e permissividade dielétrica (ϵ), Equação 9. Porém, para estudos de materiais dielétricos os dois últimos são mais utilizados por terem sido popularizados nos estudos de Cole-Cole(78). Desse modo, os materiais dielétricos apresentam significativa dependência com a variação da frequência.

Podemos relacionar as grandezas da seguinte forma:

$$C = \epsilon_0 A/d \quad (07)$$

$$M = j\omega C \cdot Z = M' + jM'' \quad (08)$$

$$\epsilon = M^{-1} Y/(j\omega \cdot C) = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (09)$$

A técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais, pois esclarece como a estrutura microscópica dos materiais afeta suas propriedades elétricas, uma vez que materiais com diferentes microestruturas exibirão respostas distintas nas análises sendo possível caracterizá-los.

6.2.2 *Constante dielétrica, tangente de perda e condutividade*

Para analisar o comportamento elétrico dos materiais, obter informações sobre sua natureza elétrica, mecanismos de condução e a estrutura do material, foi realizada a Espectroscopia de Impedância (ES) (79,80). Nesta análise foi utilizado um espectro de 10 Hz – 1 MHz com uma variação de temperatura de 400° – 460° C. A permissividade dielétrica complexa indica a capacidade de armazenamento de energia do material e pode ser escrita segundo a Equação (8):

$$\epsilon_r^* = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \quad (8)$$

Desta forma, (ϵ'_r) é a componente real e representa o armazenamento de energia, enquanto a imaginária (ϵ''_r) representa todas as perdas do material (81,82). Em materiais dielétricos com perdas, o modelo mais realista para representar os

processos de relaxação e seus efeitos sobre ε'_r é o de Havriliak–Negami (77,83) descrito na Equação (3).

$$\varepsilon'_r = \varepsilon_{r\infty} + \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (9)$$

ε_{rs} permissividade estática relativa.

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

ω é a frequência natural de oscilação angular.

τ é o tempo de relaxação.

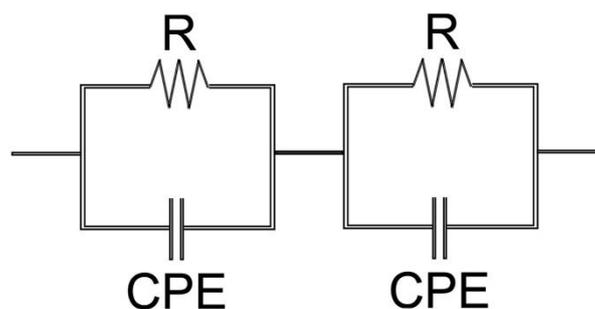
α e β pertencem aos intervalos $0 < \alpha < 1$ e $0 < \beta < 1$.

6.2.3 Modelos de circuitos equivalentes, diagrama de Nyquist.

Os fenômenos de relaxação podem ser modelados por circuitos elétricos equivalentes relacionando componentes eletrônicos aos diferentes fenômenos. Cada semicírculo no diagrama representa um mecanismo de relaxação diferente, associado ao grão, contorno de grão e interface entre a amostra e o eletrodo (80).

Neste sentido, foram utilizados para modelar os circuitos equivalentes em cada amostra os elementos R (resistor) e CPE (elemento de fase constante), Figura 11. Vale destacar que o CPE pode ter funções diversificadas em um circuito elétrico.

Figura 11 - Circuito equivalente para modelagem da relaxação no diagrama de Nyquist.



Fonte: Próprio Autor.

A Equação (10) permite calcular a impedância equivalente do circuito e os valores do CPE (Elemento de fase constante), podemos identificar sua função no

circuito como sendo: indutor, resistor ou capacitor dependendo dos valores de n ($n = -1, 0, 1$), respectivamente (81,84).

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1} \cdot (j\omega)^{-n} \quad (10)$$

Onde:

q é o fator de proporcionalidade;

O modelo de associação R/CPE que demonstrou o melhor ajuste para os dados experimentais e simulados, software EIS Spectrum Analyzer, possui duas malhas em série formadas por um resistor associado com um CPE em paralelo (Figura 11). A impedância de cada malha do circuito pode ser calculada de acordo com a Equação (7), e a impedância total será a soma das impedâncias obtidas em cada malha do circuito.

$$Z_g(\omega) = \frac{R_g + qR_g^2 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2R_g q \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R_g^2 q^2 \omega^{2n}} - j \frac{qR_g^2 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2R_g q \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R_g^2 q^2 \omega^{2n}}$$

$$Z_{gb}(\omega) = \frac{R_{gb} + qR_{gb}^2 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2R_{gb} q \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R_{gb}^2 q^2 \omega^{2n}} - j \frac{qR_{gb}^2 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2R_{gb} q \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + R_{gb}^2 q^2 \omega^{2n}} \quad (11)$$

$$Z_{total}(\omega) = Z_g(\omega) + Z_{gb}(\omega)$$

Onde:

Z_g representa a impedância no grão;

Z_{gb} é a impedância no contorno de grão.

6.3 Caracterização das cerâmicas na região da micro-onda.

6.3.1 Frequências de ressonância

Robert Davis Richtmyer, em 1939, previa, teoricamente, que um dielétrico poderia confinar uma onda eletromagnética através das inúmeras reflexões em seu interior, desde que as suas dimensões estivessem na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda, concordando com as equações de Maxwell (10,43). Hakki,

Coleman *et al*/desenvolveu em método possível de mensurar a frequência ressonante, para isso o dielétrico é acoplado entre duas placas metálicas de boa condução elétrica, Figura 12 este, por sua vez, obedecerá a Equação 12 quando observado o modo TE₀₁₁.

$$\alpha \frac{J_0(\alpha)}{J_1(\alpha)} = -\beta \frac{K_0(\beta)}{K_1(\beta)} \quad (12)$$

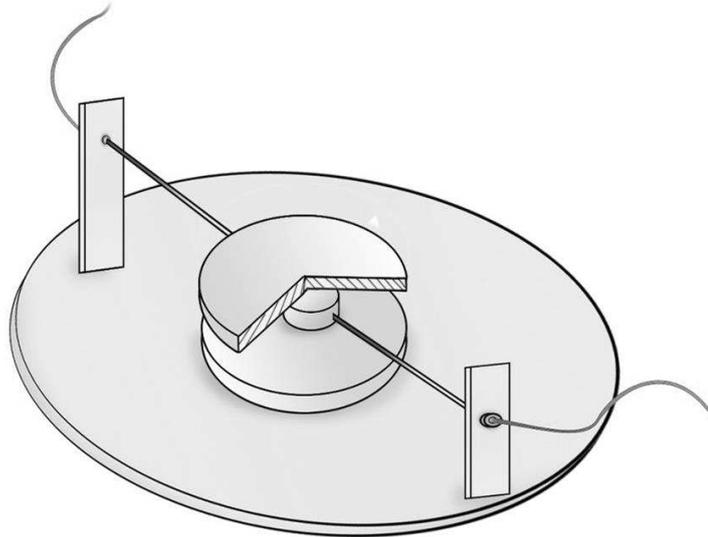
Onde:

J₀, **J₁**, **K₀** e **K₁** são funções de Bessel;

α e **β** dependentes da geometria, comprimento de onda e propriedades dielétricas.

Sobre a dependência da geometria, dentre os vários possíveis formatos na fabricação de DRA's, os cilíndricos são largamente empregados. DRA's cilíndricas são fáceis de fabricar, suportam modos de ressonância degenerados, apresentam campos eletromagnético de fácil interpretação matemática, pois mantém os modos ressonantes com boa relação raio/altura e irradiam ondas planas circularmente polarizadas (29,85).

Figura 12 - Aparato para medição da frequência ressonante do método Hakki-Coleman.



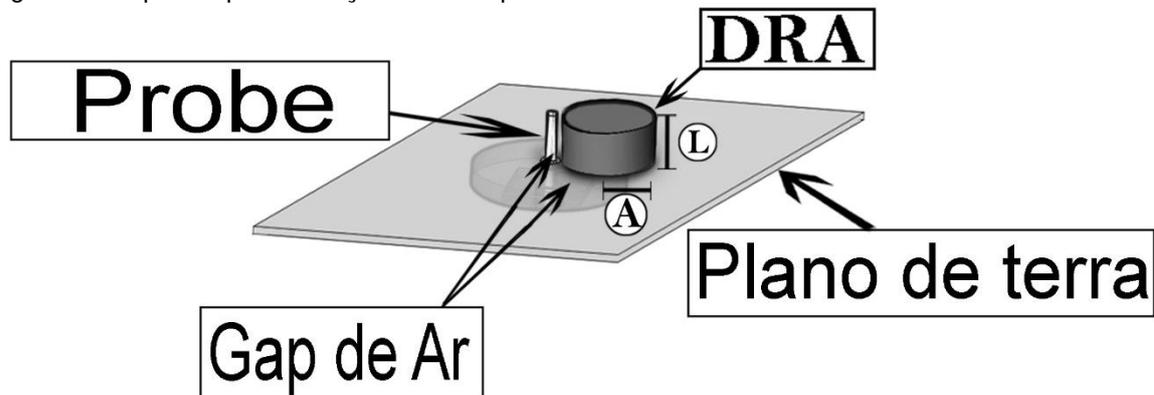
Fonte: Próprio Autor.

6.3.2 Monopolo

Os monopolos podem ser encontrados dentro ou fora dos materiais dielétricos, desta forma podem ser utilizados acoplamentos dos modos ressonantes em geometrias tipo toroidal com probe localizado no centro da geometria ou fora desta

para outras geometrias. No caso de outras geometrias, em destaque na Figura 13 para uma geometria cilíndrica, para obter o acoplamento desejado ou casamento de impedâncias, o probe, preferencialmente, deve estar localizado longe do centro do dielétrico e próximo as paredes externas (86).

Figura 13 - Aparato para medição do monopólio das amostras.



Fonte: Próprio Autor

Onde: **A** é o raio do cilindro;
L a altura do cilindro.

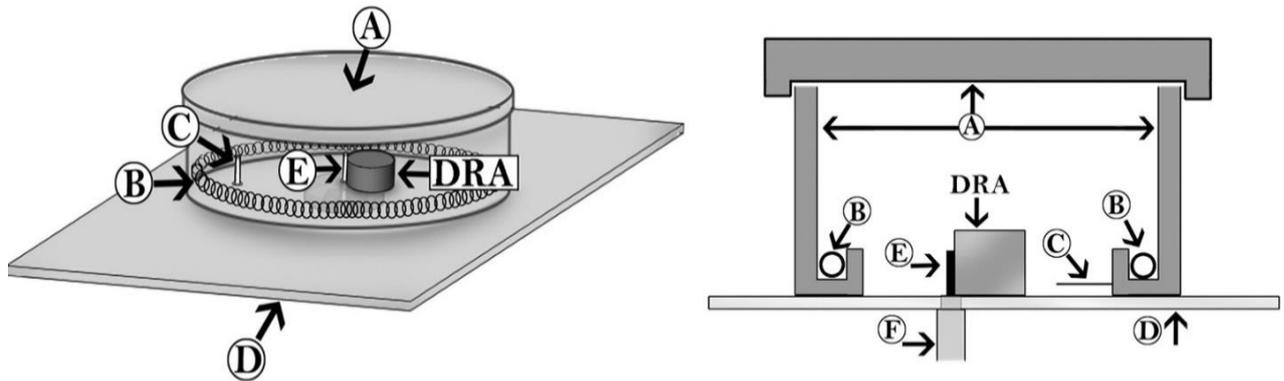
6.3.3 Estabilidade da frequência ressonante (τ_f)

Os valores de estabilidade da frequência ressonante (τ_f) foram obtidos a partir da variação do modo TE_{011} em diferentes temperaturas, de acordo com a seguinte relação Equação 13, utilizando aparato descrito por Figura 14(87):

$$\tau_f(\text{ppm}/^\circ\text{C}) = \frac{f_{80} - f_{30}}{f_{30} \times \Delta T} \times 10^6 \quad (13)$$

Onde temos: f_{80} e f_{30} sendo as frequências do modo em 80°C e 30°C , respectivamente e $\Delta f = f_{80} - f_{30}$ a variação do modo no decorrer da rampa de aquecimento, ΔT .

Figura 14 - Aparato para medição da frequência ressonante.



Fonte: Próprio autor.

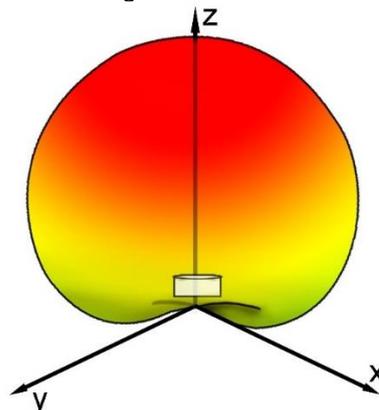
- Onde
- A** - Câmara de análise, confeccionado em cerâmica;
 - B** - Resistência elétrica para aquecimento;
 - C** - Probe
 - D** - Plano de terra metálico
 - E** - DRA

6.4 Simulação numérica

6.4.1 Estudo numérico com o HFSS®

Para confecção de uma antenas, é necessário uso do estudo numérico para entendimento da radiação eletromagnética irradiada pela amostra, diagrama de radiação, Figura 15. Para tal análise é utilizado parâmetros conhecidos, obtidos na técnica Hakk-Coleman, como frequência ressonante de operação, permissividade e as dimensões da amostra. Com isso é possível obter informações sobre as DRA's em relação à sua operação e radiação de campo distante.

Figura 15 - Campo distante de uma DRA de geometria cilíndrica.



Fonte: Próprio autor.

A ferramenta de simulação numérica é amplamente discutida e comumente aplicada, pois proporciona baixo consumo de recursos e obtenção de parâmetros confiáveis para fabricação de dispositivos com características conhecidas. Diversas técnicas são utilizadas para o cálculo numérico como: o Método de elementos finitos(FEM), onde a radiação eletromagnética é calculada a partir de pequenas porções do todo(24), Método dos Momentos (MoM), onde o cálculo é aplicado em pequenas porções lineares da amostra e calculado a corrente de carga em cada uma das porções(88). Tendo ainda o método de diferença finitas no domínio de tempo (FDTD), onde o espaço livre é subdividido e calculado a partir das equações de Maxwell, normalmente aplicado em antenas anisotrópicas(89), e o método de elementos de contorno que leva em consideração para a simulação numérica a antena e o espaço livre, método normalmente aplicado em antenas de grandes dimensões.

Neste trabalho foi utilizado o software HFSS que é uma ferramenta de simulação de alta frequência que utiliza o método de elementos finitos (FEM) para a simulação de campos eletromagnéticos incluindo, também, a criação de sólidos e de ambientes, que produz uma excelente simulação de operação dos objetos criados nele (90,91). Assim, podemos mensurar parâmetros desejados para uma eficiente operação das DRA's, tais como: ganho, directividade, eficiência, potência e prever possíveis funcionamentos indesejados como acoplamento de impedâncias, lóbulos secundários e reflexões de energia.

7 METODOLOGIA

A metodologia utilizada busca realizar um estudo sistemático das propriedades dielétricas e relacioná-las com a estrutura cristalina e as características microestruturais da matriz cerâmicas ZNO-CTO para a obtenção de DRA e aplicação como oscilador local de comunicação que apresente as seguintes características:

- ✓ Constante dielétrica (ϵ_r) ≥ 20 ;
- ✓ Frequência de ressonância de 4 a 8 GHz;
- ✓ Fator de qualidade ≥ 3000 ;
- ✓ Coeficiente de variação da frequência ressoante (τ_f) no intervalo de $-10\text{ppm}/^\circ\text{C} \leq \tau_f \leq +10\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

Para as caracterizações serão utilizados os seguintes equipamentos.

Para a síntese das peças foi utilizado o método do estado sólido utilizando para o tratamento térmico fornos resistivos do tipo mufla da fabricante Jung com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1050°C , com aquecimento por 4h.

Na caracterização estrutural os difratogramas foram obtidos em difratômetro modelo Xpert Pro MPD –PANalytical, usando radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) a 40 kV e 40 mA. As medidas foram realizadas à 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 análises da morfologia foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 450/FEG, FEI, com energia de 10 kV e magnificação de 5000x e 10000x.

Já as análises na região da radio frequência utilizou-se a técnica de espectroscopia de Impedância. As análises foram realizadas na faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz à temperatura de 30°C a 460°C . Utilizando um analisador de impedância modelo Solartron 1260 com tensão aplicada de 1 V, acoplado a um computador pessoal para aquisição dos dados.

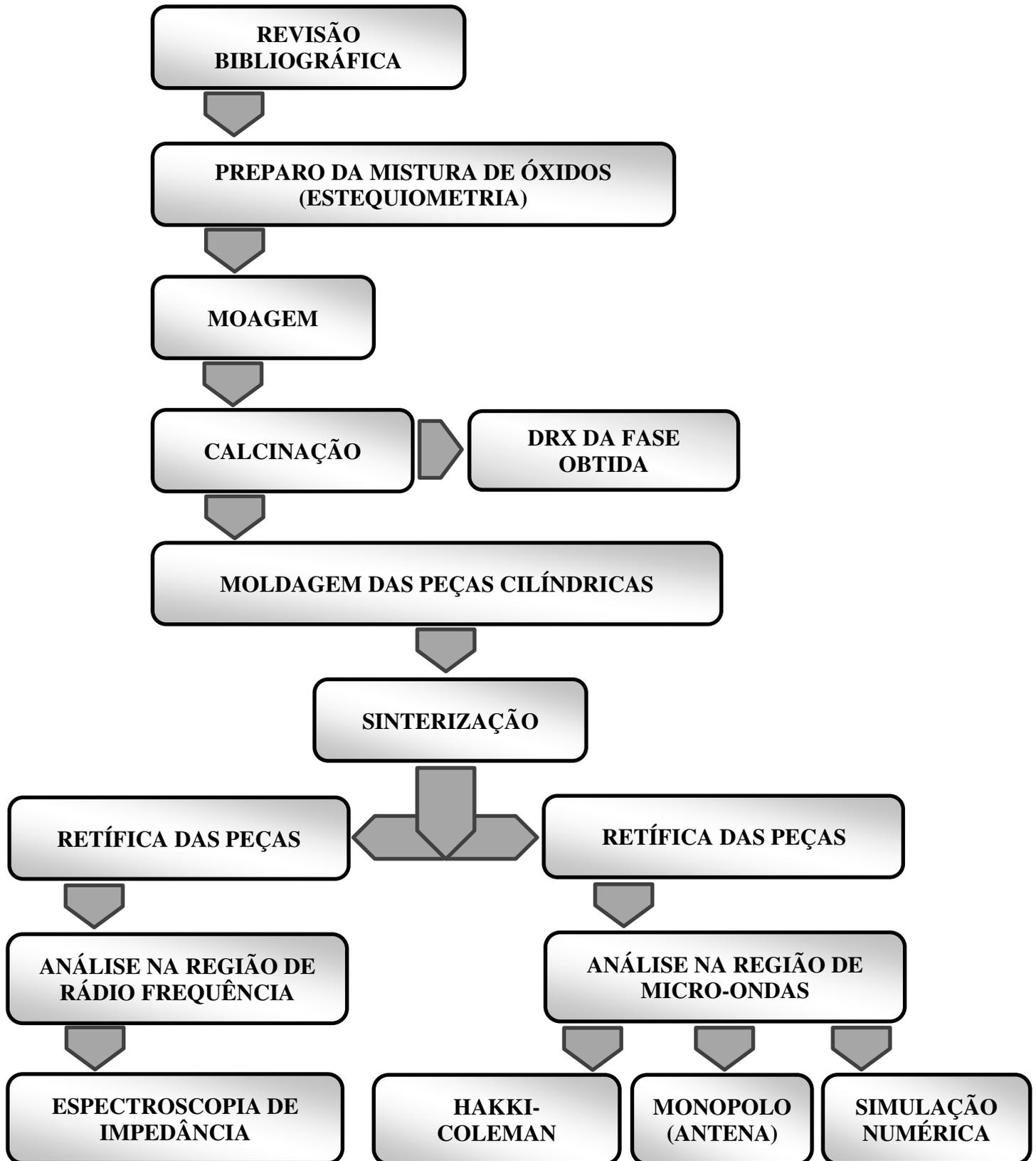
As análises na região da micro onda foram determinadas por meio de método ressonante descrito por Hakki-Coleman utilizando aparato de medição, Figura 12, acoplado a um analisador de rede Agilent Technologies® PNA-L modelo N5230C. As amostras foram conformadas na forma cilíndrica com relação raio/altura de 1:1.

Desta forma, as etapas foram estudadas e, sistematicamente, realizadas com o propósito de permitir a reprodutibilidade do experimento. As etapas de aquecimento, fundamentais para a produção das cerâmicas, foram realizadas no maior número possível de amostras sendo atendidas as mesmas condições de rampa de aquecimento, tempo de aquecimento, tratamento do pó e pressão no molde das peças. Além da utilização dos mesmos fornos, moinhos e recipientes de moagem descartando, assim, vícios de desgastes associado aos instrumentos/equipamentos.

7.1 Descrição das atividades da tese

A Figura 16 mostra todas as etapas utilizadas na pesquisa; desde o estudo bibliográfica inicial, formulação da hipótese, caracterização das peças e técnicas utilizadas até a obtenção dos dados. Vale ressaltar dois momentos na descrição das atividades: o primeiro é a caracterização após o processo de calcinação e o segundo após a sinterização. O primeiro momento é necessário para confirmar a fase estudada, a partir da técnica de difração de raio-X e comparação dos difratogramas com fichas cristalográficas de banco de dados de estrutura cristalina, sendo que só é possível prosseguir se for obtido sucesso. O segundo é a retífica das peças cerâmicas onde precisamos preparar peças de duas diferentes alturas, sendo que uma será analisada no espectrômetro de impedância, para caracterização na região da rádio frequência, e a outra na região da micro onda com os analisadores de rede.

Figura 16 - Estrutura de organização do desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Próprio autor.

7.2 Síntese do ZNO e fabricação dos compósitos $ZNO_{(1-x)}CTO_x$ por reação de estado sólido.

O método de síntese utilizado foi o convencional do estado sólido, ilustrado na Figura 19, o método apresenta, em relação a outros já descritos anteriormente, as seguintes vantagens: Baixo custo de operação, síntese de grande quantidade de material, método de aplicação simples e não gerar resíduos para descarte.

As Figura 19 e 20 descreve o procedimento de fabricação das cerâmicas em duas etapas. A primeira Figura 19, descreve a fabricação da matriz cerâmica de ZNO sintetizada utilizando os seguintes reagentes de partida, Nb_2O_5 e ZnO como detalhados na Tabela 2. E a segunda etapa, Figura 20, para formação da peça rígida, cilíndrica e pronta para as caracterizações.

Tabela 2: Reagentes utilizados na produção da matriz cerâmica.

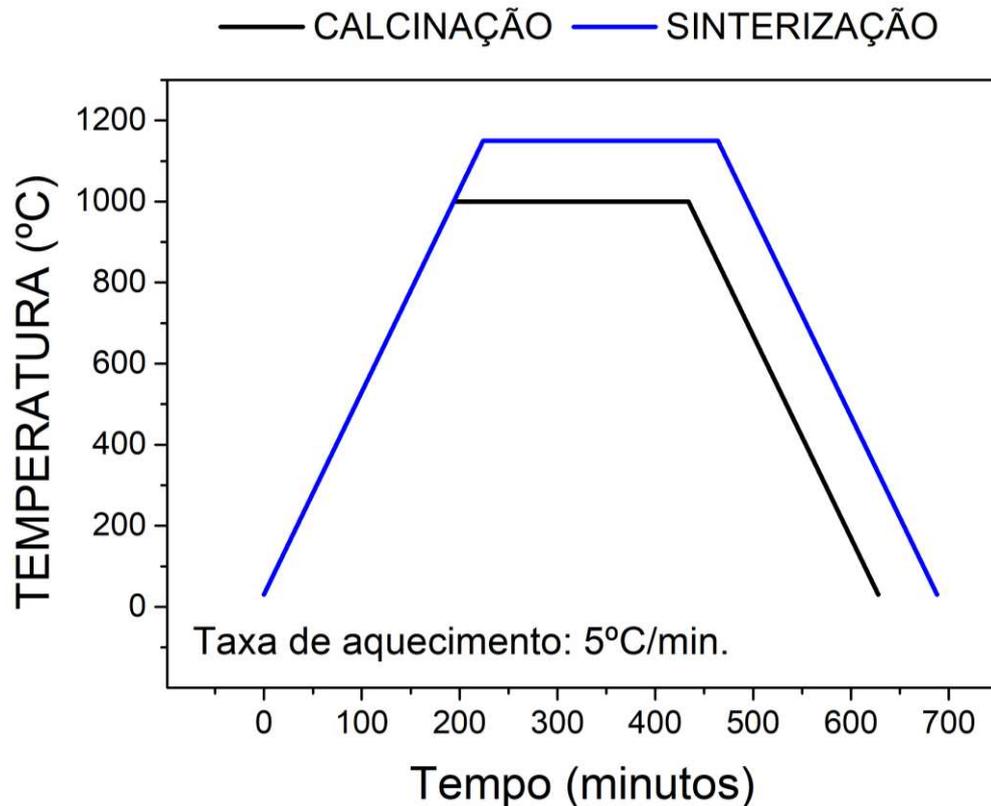
REAGENTE	ORIGEM	GRAU DE PUREZA
Óxido de Zinco (ZnO)	Aldrich	98%
Óxido de nióbio (Nb₂O₅)	Aldrich	98%
Titanato de Cálcio (CaTiO₃)	Sigma	98%

Fonte: Próprio Autor.

O processo completo de síntese é realizado em duas etapas, como dito anteriormente: a primeira consiste na síntese do material na forma de pó. Para a matriz ZNO, os óxidos de partida utilizados (Nb_2O_5 e ZnO) foram pesados em balança analítica e misturados, seguindo a estequiometria reacional. Depois, o pó da mistura é transferido para um recipiente de poliacetal, junto a mistura é adicionado esferas de zircônia, posteriormente o recipiente é acoplado em um moinho do tipo planetário e inicia-se o processo de moagem por 6h. Sendo que o processo é intercalando entre 1h de moagem e 30 minutos de descanso entre ciclos de moagens. A mistura de óxidos obtida pós moagem foi acomodada em barcos de combustão, depois foram submetidas ao processo de calcinação em fornos resistivos à 1050°C por 4h. O procedimento de calcinação utilizou taxa de aquecimento de 5^o.min⁻¹ e tempo de aquecimento total de 10 horas, seguindo a programação de aquecimento e taxa de

aquecimento apresentada na Figura 17. Foi obtido com isso a matriz cerâmica em forma de pó (ZNO) levemente agregada que foi macerada com auxílio de almofariz e pistilo para obtenção de pó fino, sem aglomerados. Procedimento similar foi utilizado para obter a mistura de pó da matriz e percentual molar de CTO, Tabela 03.

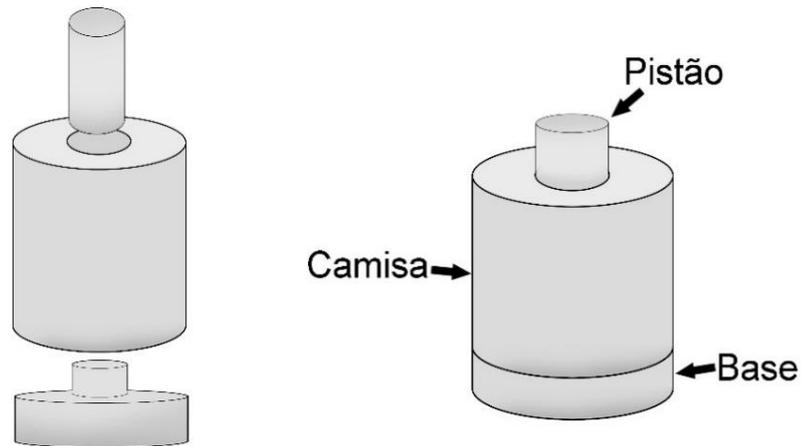
Figura 17 - Rampa de aquecimento utilizada na síntese nos processos de calcinação e sinterização das amostras.



Fonte: Dados da pesquisa

Na segunda etapa, como apresentado na Figura 20, foi possível obter a matriz cerâmica rígida na forma geometria cilíndrica com relação raio/altura próximo de 1. Para isso parte do pó obtido da etapa I foi transferido para um molde metálico (aparato contendo base, camisa e pistão), Figura 18, e submetida a pressão uniaxial de 26MPa por 300s para máxima compactação. Finalizando o procedimento de obtenção das cerâmicas a peça formada, chamada de corpo verde, é novamente submetido a aquecimento, agora no processo de sinterização à temperatura de 1150°C por 4h com taxa de aquecimento de 5^o.min⁻¹.

Figura 18 - Formas para o molde das amostras cilíndricas.



Fonte: Próprio autor.

Para a formação das amostras, seguimos procedimento similar a etapa II. Iniciamos a partir do pó da matriz que é misturado, mecanicamente, à massa estequiométrica de CTO em um cadinho. Depois a mistura dos pós é transferida para o aparato metálico que após a pressão uniaxial de mesma intensidade e tempo, descrita anteriormente, é obtido o corpo verde dos compósitos.

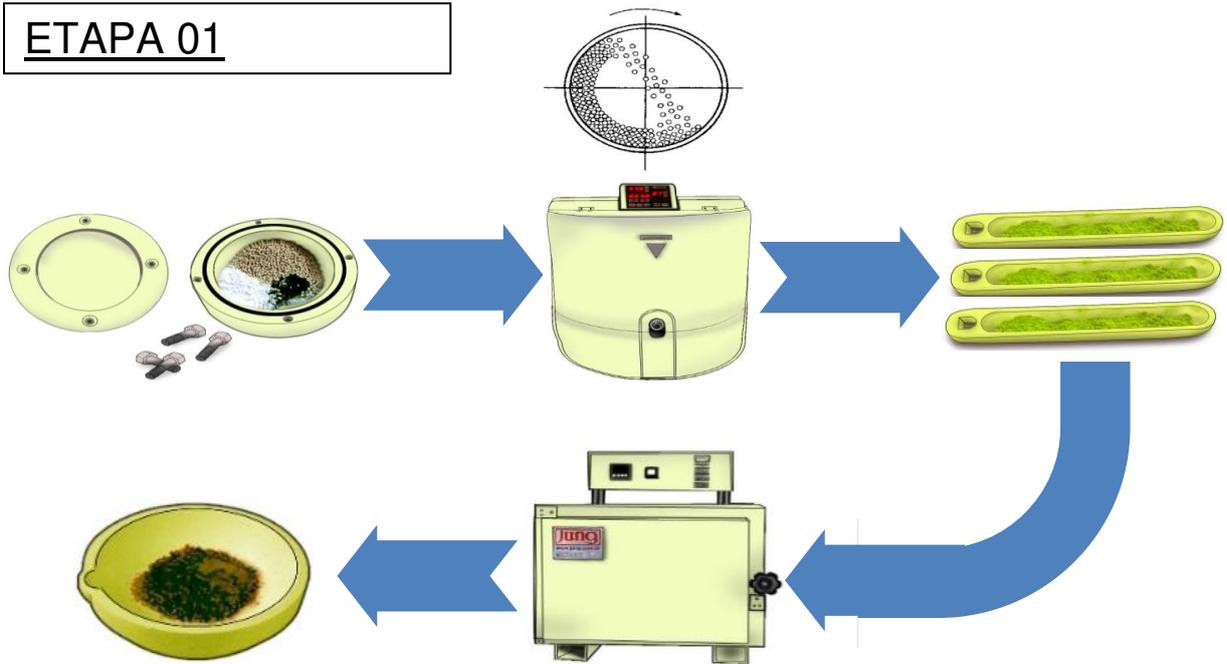
As amostras utilizadas no estudo foram produzidas com a adição de CaTiO_3 (CTO) seguindo a relação molar de 0, 10%, 20%, 40% e 45% e identificadas de acordo com a legenda apresentada da Tabela 3.

Tabela 3: Nomenclatura das amostras obtidas.

AMOSTRAS	Quantidade de ZNO (%)	Quantidade de CTO (%)
ZNO	100	0
ZNO10	90	10
ZNO20	80	20
ZNO40	60	40
ZNO45	55	45

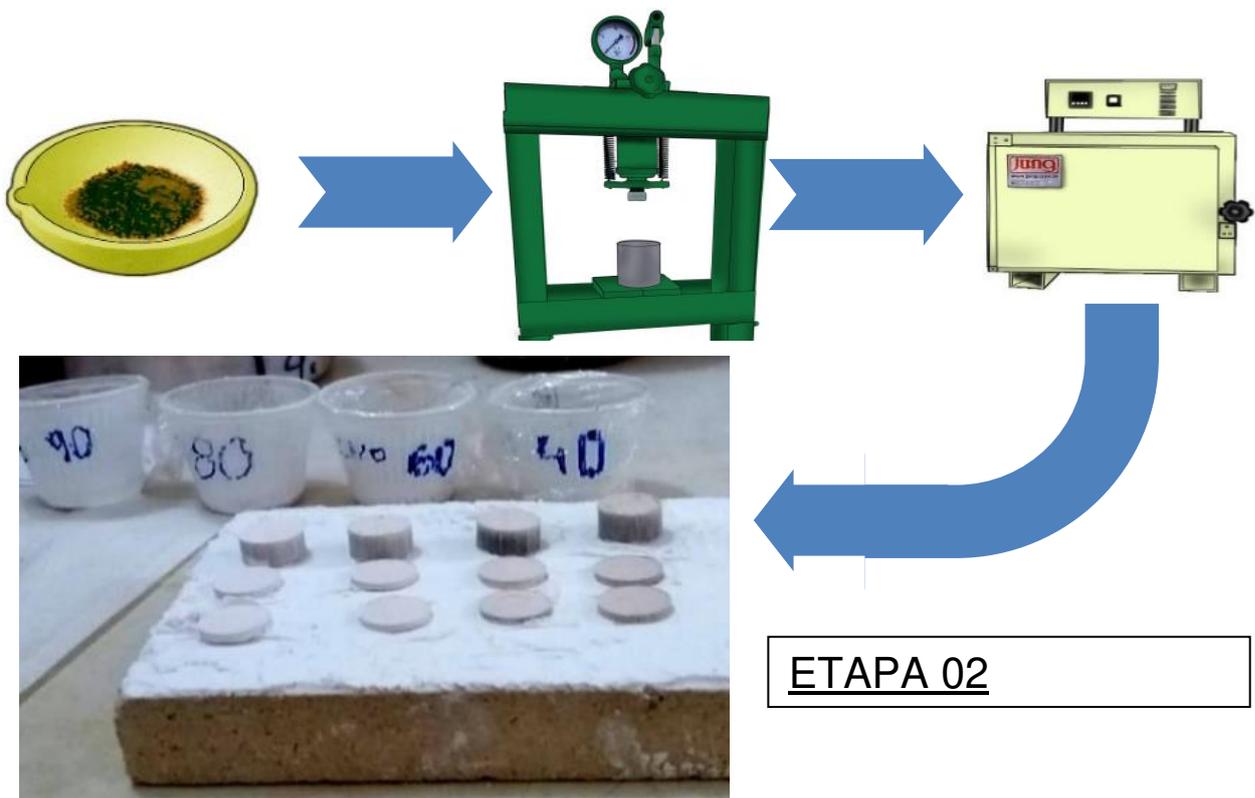
Fonte: Próprio Autor.

Figura 19 - Método de síntese das cerâmicas (Etapa 01).



Fonte: Próprio autor

Figura 20 - Método de síntese das cerâmicas (Etapa 02).



Fonte: Próprio autor

Para a produção das peças foram utilizados para a moldagem, calcinação e sinterização das cerâmicas os seguintes equipamentos listados a seguir:

- ✓ Moinho Fritsch Pulverisette 5
- ✓ Forno resistivo tipo mufla (JUNG - LF0912)
- ✓ Prensa uniaxial.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção é destinada a apresentação dos resultados obtidos nas caracterizações da matriz cerâmica e suas adições. Serão apresentadas em três subtópicos divididos em: caracterização estrutural, caracterização na região da rádio frequência e caracterização na região da micro-onda.

8.1 Caracterização estrutural

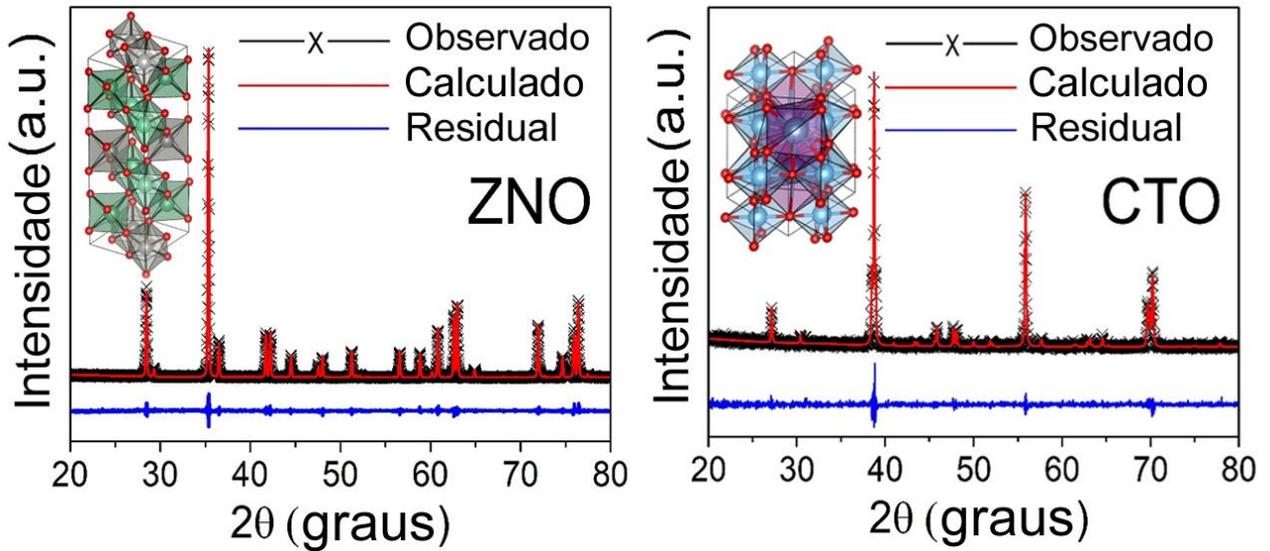
8.1.1 *Difração de Raio-X*

As amostras, já sinterizadas, foram maceradas com o auxílio de um almofariz e pistilo para obtenção do pó e submetidas à técnica de difração de Raio-X para identificação das fases presentes. De posse dos difratogramas a identificação da fase obtida da matriz ZNO e adições foram realizadas, inicialmente, por meio de comparação.

Foram indexados os picos observados nos difratogramas com o banco de dados de fichas cristalográficas *Joint Committee of Powders Diffraction Studies* (JCPDS), sendo o padrão (JCPDS # 13-0473) o de maior compatibilidade com o ZNO (92) como visto na Figura 22. Após a análise qualitativa de identificação da fase e de posse do arquivo que contém parâmetros estruturas da fase identificada, obtida na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICDS), foi possível realizar o refinamento aplicando o método de Rietveld com auxílio do software *General Structure Analysis System* (GSAS). Com os dados de refinamento da fase obtida foi possível mensurar o tamanho do cristal. Para a fase pura foi observado um tamanho de cristal de 58,2nm e de 20,3nm para a fase de CTO, Tabela 4. Procedimento similar foi adotado para as fases com adição de CTO onde foi observado formação de fases secundárias em todas as adições, Figuras 22, 23, 24, 25 e 26. A reação química proposta para a formação das fases secundárias é apresentada a seguir; vale ressaltar que as fases ZNO e $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ são isomórficas o que dificulta a distinção entre elas, uma vez que as famílias de planos difratam em ângulos muito próximos (93).



Figura 21 - Difração de raio-X das matrizes ZNO e CTO, refina pelo método Rietveld.



Fonte: Dados da pesquisa.

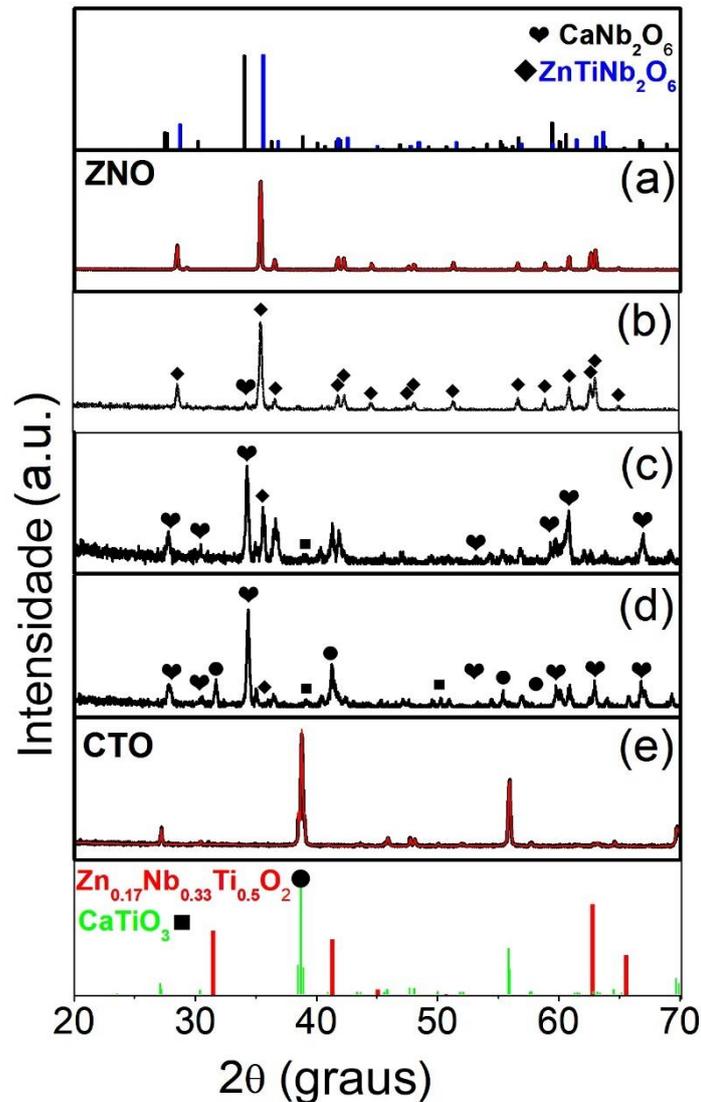
Tabela 4: Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase pura (ZNO).

PARÂMETROS DO REFINAMENTO				
AMOSTRA	R _{WP} (%)	χ^2	Fração molar(%)	Tamanho
ZNO	3.38	1.511	100%	58.2 nm
CTO	17.87	0.775	100%	20.3 nm

Fonte: Dados da pesquisa.

As amostras obtidas a partir da adição CTO são apresentadas na Figura 22 e mostram, qualitativamente, as novas fases decorrentes da reação das fases de partida, sendo possível perceber picos de difração relacionadas às fases cerâmicas de Zn₂TiO₄, CaNb₂O₆, ZnTiNb₂O₈ e Zn_{0.17}Nb_{0.33}Ti_{0.5}O₂.

Figura 22 - Difratogramas e fichas catalográficas para identificação qualitativa das amostras ZNO(a), ZNO10(b), ZNO20(c), ZNO40(d) e CTO(e).

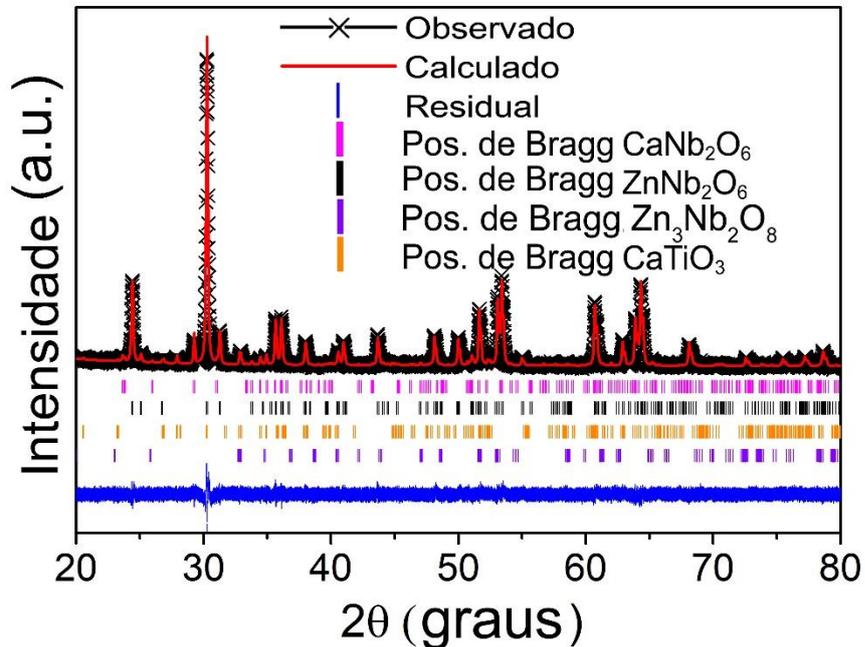


Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 23 é apresentado o difratograma da amostra ZNO10 e os parâmetros estatísticos do refinamento, onde observa-se que são dentro do esperado, mostrando que os valores são confiáveis entre o calculado e o observado. Nenhum pico de difração referente ao CTO foi encontrado, mostrando que houve o consumo total do CTO após o processo de sinterização. Por outro lado, ocorreu o surgimento da fase CaNb_2O_6 (estrutura ortorrômbica) com picos de maior intensidade em $29,5^\circ$, decorrente da substituição do cátions do sítio A da estrutura columbita. Na Figura 22 é possível observar a evolução dos picos de difração desta fase com a adição do CTO. Os difratogramas apontam para a substituição de Zn da matriz por Ca à medida que

é adicionado CTO. Essas trocas deformam a cela unitária, observada nos valores dos parâmetros de rede e ocasiona o deslocamento dos picos de difração (94,95).

Figura 23 - Difração de raio-X da fase ZNO10, refina pelo método Rietveld.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 5: Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase ZNO10.

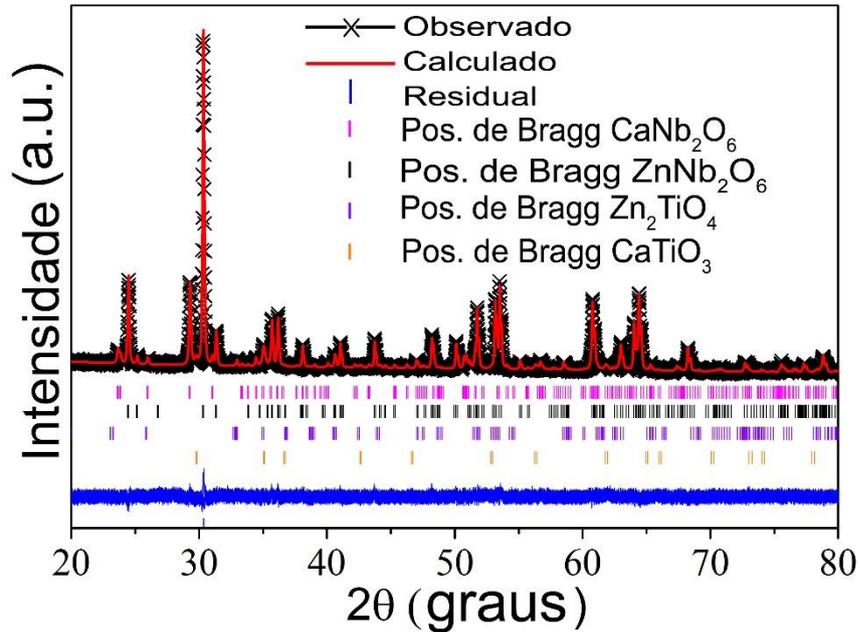
ZNO 10	χ^2	R _{WP} (%)	R _{BRAGG} (%)
		1.522	3.39
	Fração em Massa (%)		Densidade
CaNb ₂ O ₆ (ICSD 15208)	7,1		4.765
ZnNb ₂ O ₆ (ICSD 36290)	85,2		5.636
Zn ₃ Nb ₂ O ₈ (ICSD 66147)	7,6		5.794
CaTiO ₃ (ICSD 74214)	0,1		3.925

Fonte: Dados da pesquisa.

A adição favorece a desordem da estrutura da ZNO promovendo a fase isomórfica, estruturas de tipo ixiolita, observada pelo surgimento de picos em ângulos maiores, esse comportamento é mais observado em maiores concentrações como nas adições a partir de 40% de CTO. A deformação da cela unitária favorece a obtenção de fases secundárias a exemplo do Zn₂TiO₄ apresentando picos de difração, inicialmente de discretas intensidades(87). Na amostra ZNO40 é possível perceber mais intensamente a fase Zn₂TiO₄ com picos de maior intensidade em,

aproximadamente, 30° e 35°, essa fase relaciona-se à desordem das superestruturas da columbita e deformação da cela unitária formando fases de estruturas tetragonais como a $Zn_{0.17}Nb_{0.33}Ti_{0.5}O_2$ (96).

Figura 24 - Difração de raio-X da fase ZNO20, refina pelo método Rietveld.



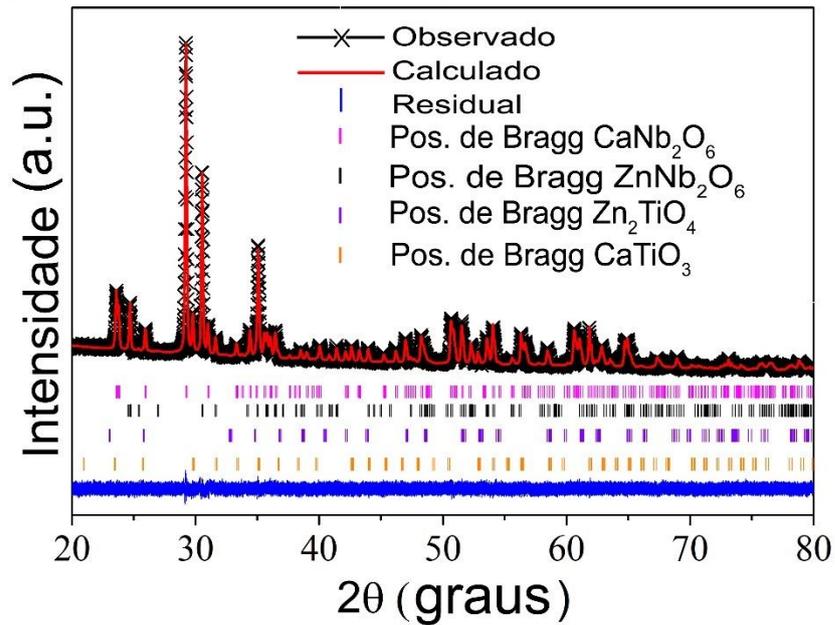
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 6: Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase pura (ZNO).

ZNO 20	χ^2	RWP (%)	R _{BRAGG} (%)
		1.334	3.03
	Fração em Massa (%)		Densidade
$CaNb_2O_6$ (ICSD 15208)	20,9		4.765
$ZnNb_2O_6$ (ICSD 36290)	65,2		5.658
Zn_2TiO_4 (ICSD 80850)	11,0		5.271
$CaTiO_3$ (ICSD 74214)	2,9		3.955

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 25 - Difração de raio-X da fase ZNO40, refina pelo método Rietveld.



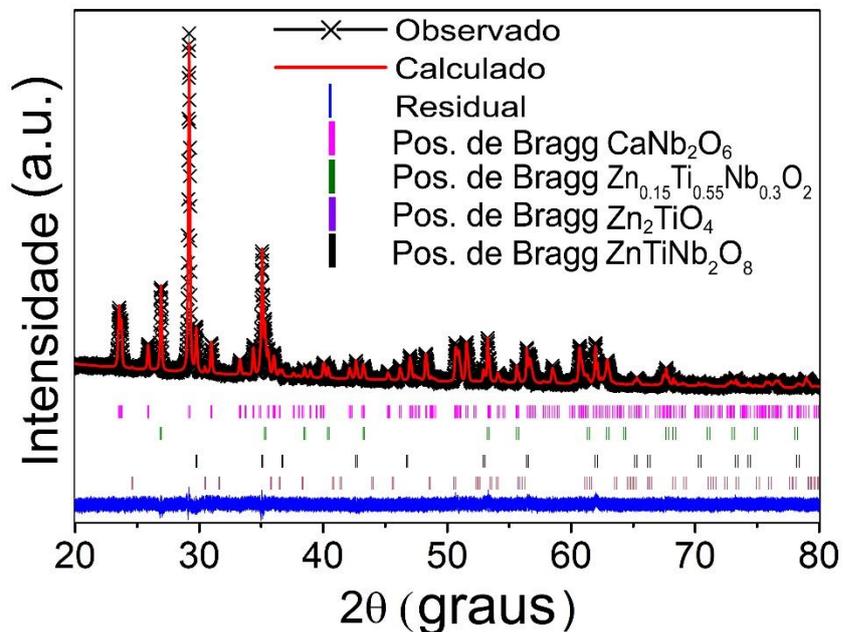
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 7: Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase pura (ZNO).

ZNO40	χ^2	R_{WP} (%)	R_{BRAGG} (%)
		1.052	2.65
	Fração em Massa (%)		Densidade
CaNb₂O₆ (ICSD 15208)	51,9	4.764	
ZnNb₂O₆ (ICSD 36290)	27,3	5.799	
Zn₂TiO₄ (ICSD 80850)	20,7	5.289	
CaTiO₃ (ICSD 74214)	0,1	3.925	

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 26 - Difração de raio-X da fase ZNO45, refina pelo método Rietveld.



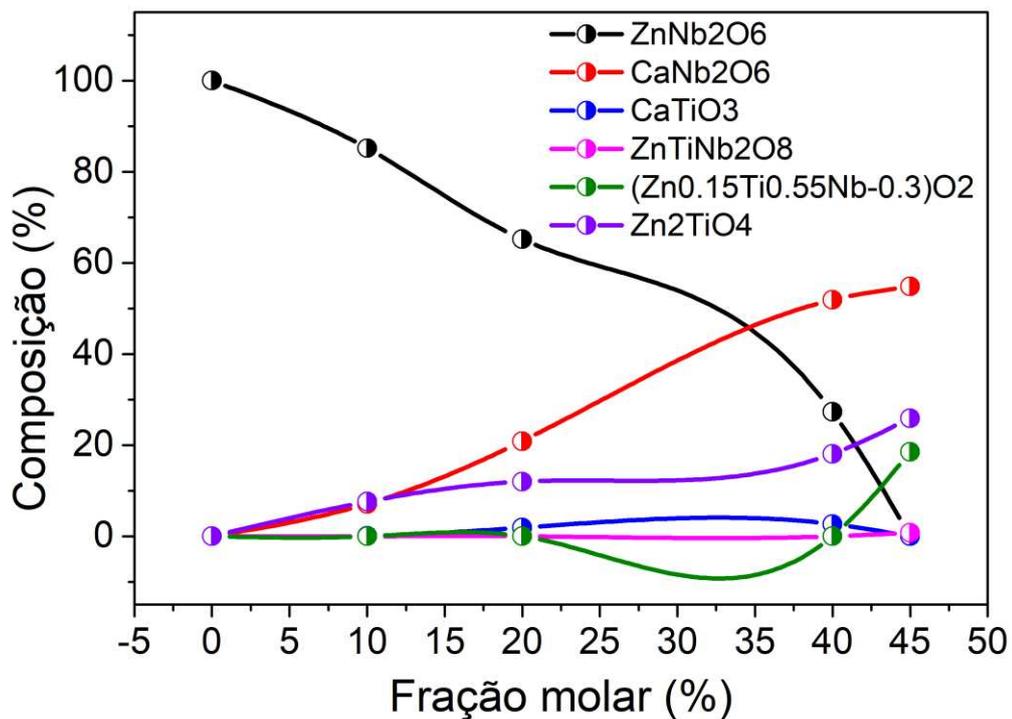
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 8: Parâmetros de refinamento, tamanho de cristal e fração molar da fase pura (ZNO).

ZNO45	χ^2	R_{WP} (%)	R_{BRAGG} (%)
		1.313	2.14
	Fração em Massa (%)		Densidade
$CaNb_2O_6$ (ICSD 15208)	54,8		4.762
$(Zn_{0.15}Ti_{0.55}Nb_{0.3})O_2$ (ICSD 66171)	18,5		4.829
Zn_2TiO_4 (ICSD 80850)	25,9		5.300
$ZnTiNb_2O_8$ (ICSD 40710)	0,8		5.337

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 27 - Composição das amostras com as fases observadas no DRX.



Fonte: Dados da pesquisa

Resumidamente observa-se, Figura 27, que as fases majoritariamente formadas são decorrentes da substituição dos cátions Zn por Ca. A columbita apresenta estrutura levemente tensionada, o que favorece essa substituição, e que a fase presente na amostra ZNO45 está relacionada à desordem da superestrutura do ZNO o que gera a transformação da estrutura columbita para a ixiolita (55,97). Assim, podemos relacionar o comportamento da série em estudo ao surgimento das fases $CaNb_2O_6$ e Zn_2TiO_4 .

Tabela 9: Quadro do percentual em massa das fases identificadas através da técnica de DRX.

Amostra	ZnNb ₂ O ₆	CaNb ₂ O ₆	CaTiO ₃	ZnTiNb ₂ O ₈	(Zn _{0.15} Ti _{0.55} Nb _{0.3})O ₂	Zn ₂ TiO ₄
ZNO	100	0	0	0	0	0
ZNO10	85.2	7.1	0.1	0	0	7.6
ZNO20	65.2	20.9	1.9	0	0	12.0
ZNO40	27.3	51.9	2.7	0	0	18.1
ZNO45	0	54.8	0	0.8	18.5	25.9

Fonte: Dados da pesquisa.

8.1.2 Densificação

Para mensurar o quanto que o processo de sinterização reduziu, a porosidade do material foi obtido por meio do método de Arquimedes ou técnica de picnometria, a densidade experimental das amostras. No quadro abaixo, Tabela 10, é apresentado os parâmetros geométricos das amostras e os valores de densidade teórica e experimental. Vale ressaltar que elevados valores percentuais de densificação remetem a um eficiente processo de síntese e amostras mais homogêneas e compactas.

Tabela 10: Informações de síntese, geométrica e densificação das amostras.

AMOSTRAS	Massa de CTO (%)	Altura (mm)	Massa (g)	Volume (cm ³)	Raio (mm)	D exp (g/cm ³)	D teo (g/cm ³)
ZNO	0	6,5890	4,74	0,883	6,53	5,23	5,37
ZNO10	4	6,5534	4,68	0,889	6,57	5,26	5,27
ZNO20	9	6,6524	4,72	0,921	6,64	5,12	5,20
ZNO40	21	6,8964	4,68	0,971	6,69	4,82	4,92
ZNO45	24	6,7370	4,51	0,953	6,71	4,73	4,92

Fonte: Dados da pesquisa.

A densidade teórica das adições foi medida a partir da Equação 6 utilizando os dados de densidade e percentual dos monocristais obtidos através da técnica de difração de Raio-x e refinamento Rietveld.

$$D_{teo} = \frac{W1+W2+\dots+Wn}{w1/D1+ W2/D2+\dots+Wn/Dn} \quad (14)$$

Onde:

W1, W2 e Wn são os percentuais molares das fases;

D1, D2 e Dn as densidades dos monocristais.

Tabela 11: Densidades experimental, teórica e relativa das amostras.

AMOSTRAS	D exp (g/cm ³)	D teo (g/cm ³)	D relativa (%)
ZNO	5,37	5,37	97,6
ZNO10	4,37	4,88	89,6
ZNO20	4,48	5,32	84,1
ZNO40	4,41	5,08	86,8
ZNO45	4,17	4,90	85,2

Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se que o gradativo aumento do percentual em mols do CTO promove um decréscimo da densidade relativa, isso ocorre devido a formação de fases espúrias que formaram estruturas, tipo escamas, na morfologia das amostras. Essas estruturas promovem um leve aumento no volume da peça, em escala microscópica, o que impacta, consideravelmente, nas respostas dielétricas e estruturais como diminuição da densidade relativa e permissividade dielétrica.

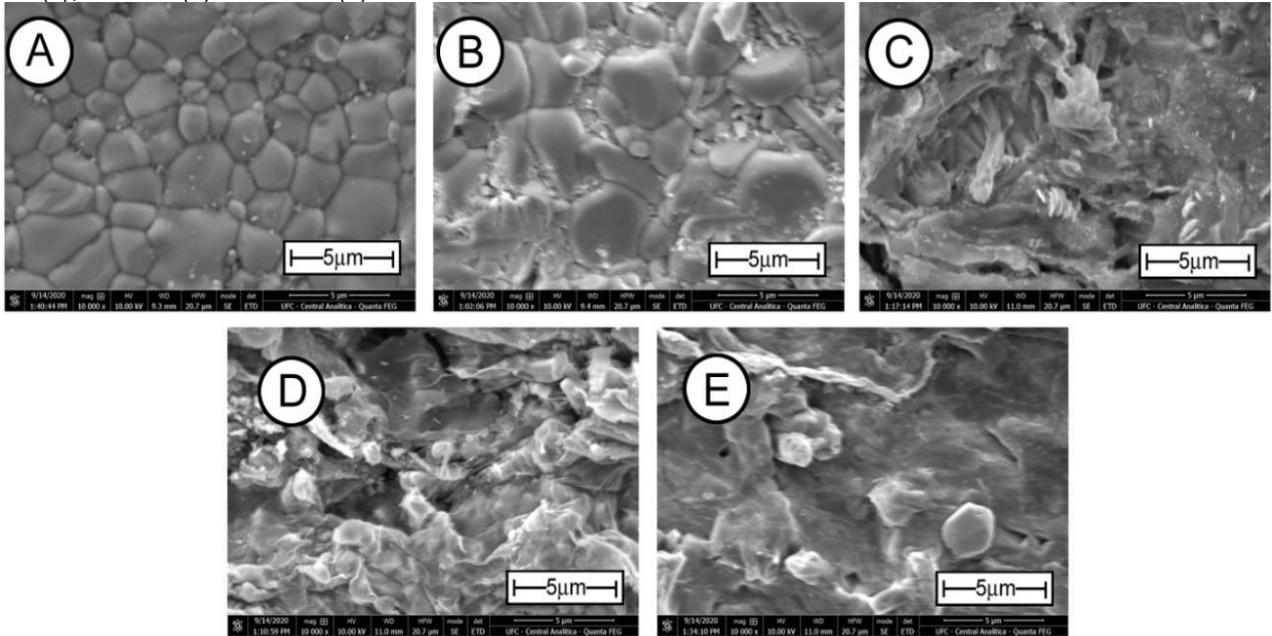
Após a adição a amostra com maior densificação foi a ZNO10, Tabela 11, porém, as adições de CTO contribuíram fortemente para a diminuição da densificação das amostras sendo possível observar uma drástica diminuição com a adição de 40% de CTO em ZNO40. Fato este que pode estar relacionado a fase $(\text{Zn}_{0.15}\text{Ti}_{0.55}\text{Nb}_{0.3})\text{O}_2$, presente nesta composição e não percebida nas demais.

8.1.3 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As micrografias obtidas com ampliação de 10000x foram obtidas em temperatura ambiente e são apresentadas na Figura 28, evidenciando a superfície do material e as consequências da adição do CTO. A partir da análise das micrografias realizadas em ZNO puro e ZNO10 é possível perceber grãos bem definidos, compactos de diferentes tamanhos, Figura 29 e 30, o que sugere material policristalino, também é possível relacionar as micrografias e as densificações obtidas na análise de densidade, Tabela 11. Observa-se nas micrografias que o incremento gradativo de CTO nas adições de ZNO40 e ZNO45 geraram morfologias menos compactas, similares às placas sobrepostas, o que ocasionou o surgimento de espaços vazios, Figura 31, 32 e 33. Consequentemente, estes vazios contribuíram, também, para a baixa densificação. Este fato é mais intensificado na amostra com

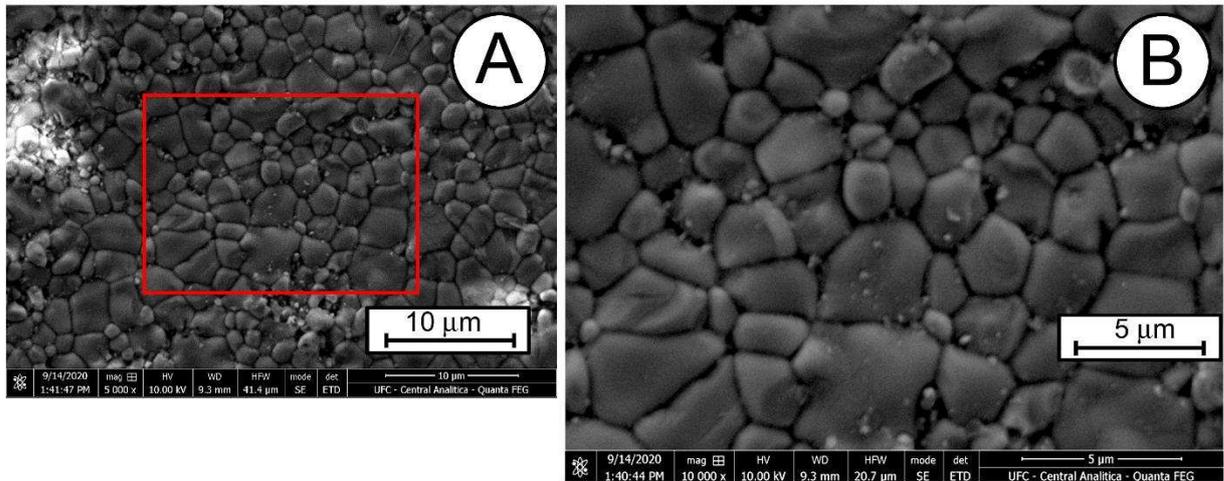
40% de adição de CTO o que corrobora com os dados obtidos nas análises de densificação das amostras.

Figura 28 - Micrografias das amostras obtidas por MEV após sinterização. ZNO(a), ZNO10 (b), ZNO20 (c), ZNO40 (d) e ZNO45 (e).



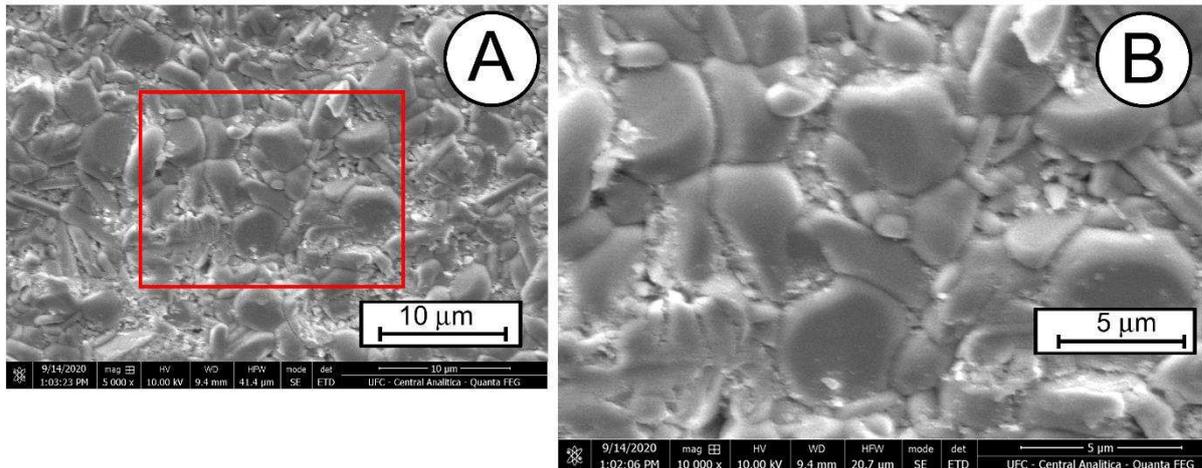
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 29 - Micrografias da amostra ZNO obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.



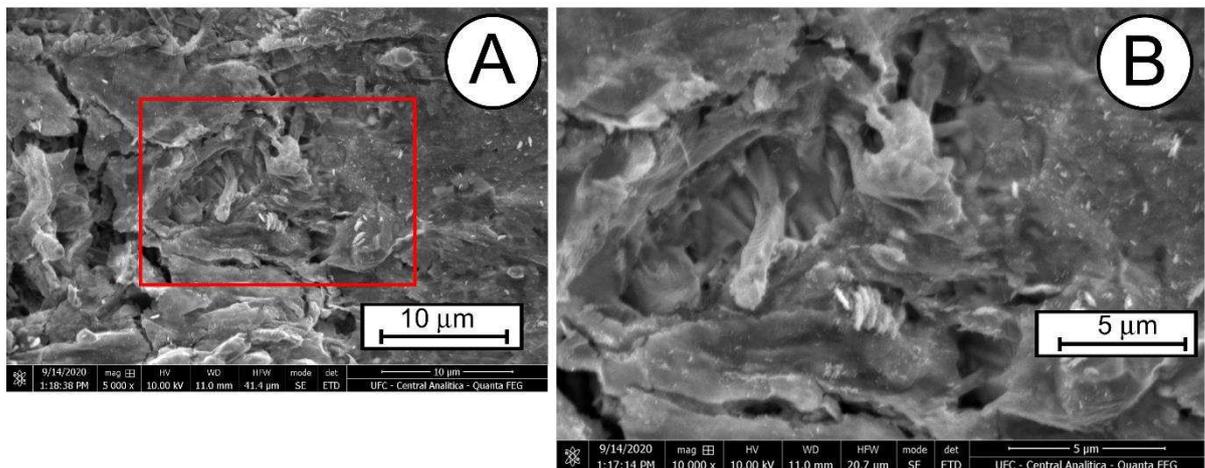
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 30 - Micrografias da amostra ZNO10 obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.



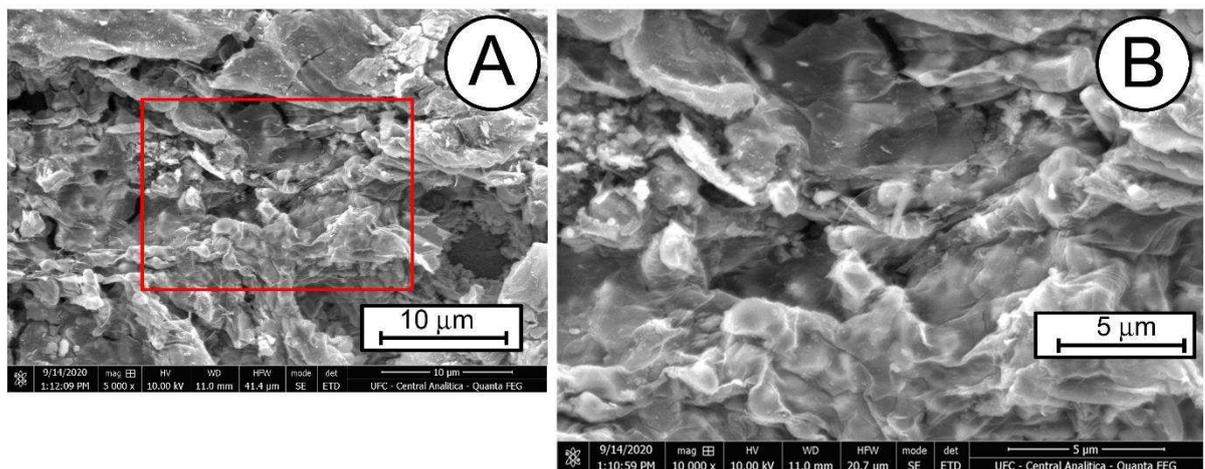
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 31 - Micrografias da amostra ZNO20 obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.



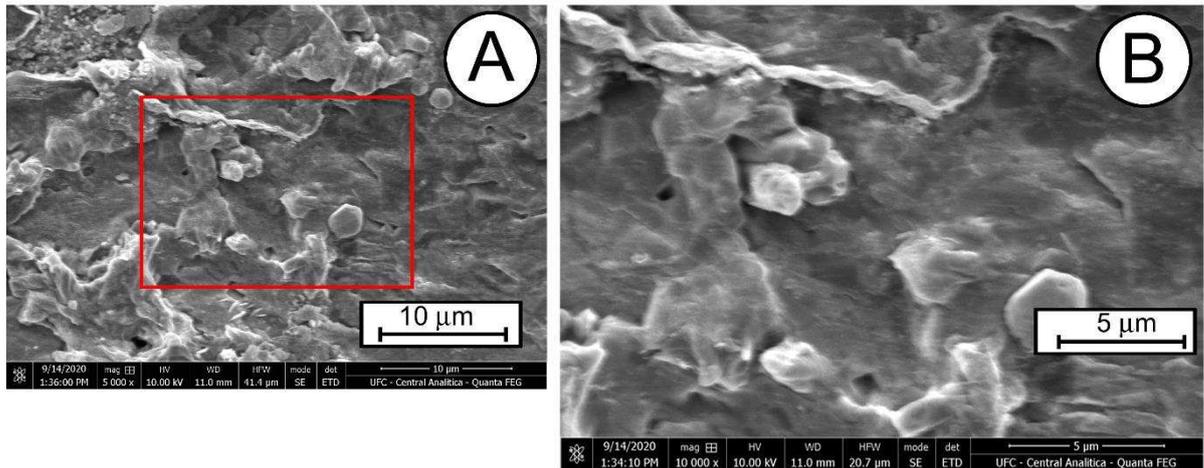
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 32 - Micrografias da amostra ZNO40 obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 33 - Micrografias da amostra ZNO45 obtidas por MEV com 5000x(a) e 10000x(b) de ampliação.



8.2 Caracterização na região da rádio frequência

8.2.1 Espectroscopia de impedância

Os métodos de impedância em circuitos alternados (CA) são amplamente utilizados para caracterizar as propriedades elétricas dos materiais. Neste estudo as amostras foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de impedância na região da radio frequência em temperatura ambiente e com variação de temperatura de 30°C a 460° C. A técnica foi utilizada para analisar o efeito da adição de CTO na matriz cerâmica de ZNO, na faixa de frequência de 100Hz a 1MHz. As peças cerâmicas foram moldadas para que tivessem espessura de 2mm e diâmetro de 15,5mm, Figura 34, as faces foram recobertas com uma fina camada de tinta metálica de prata (Joint Metal PC-200) o que possibilitou a condução elétrica, proporcionando as amostras, quando anexadas ao circuito do equipamento, atuarem como um capacitor.

Figura 34 - Peças de tamanho reduzido para ser utilizada na análise de espectroscopia de impedância.



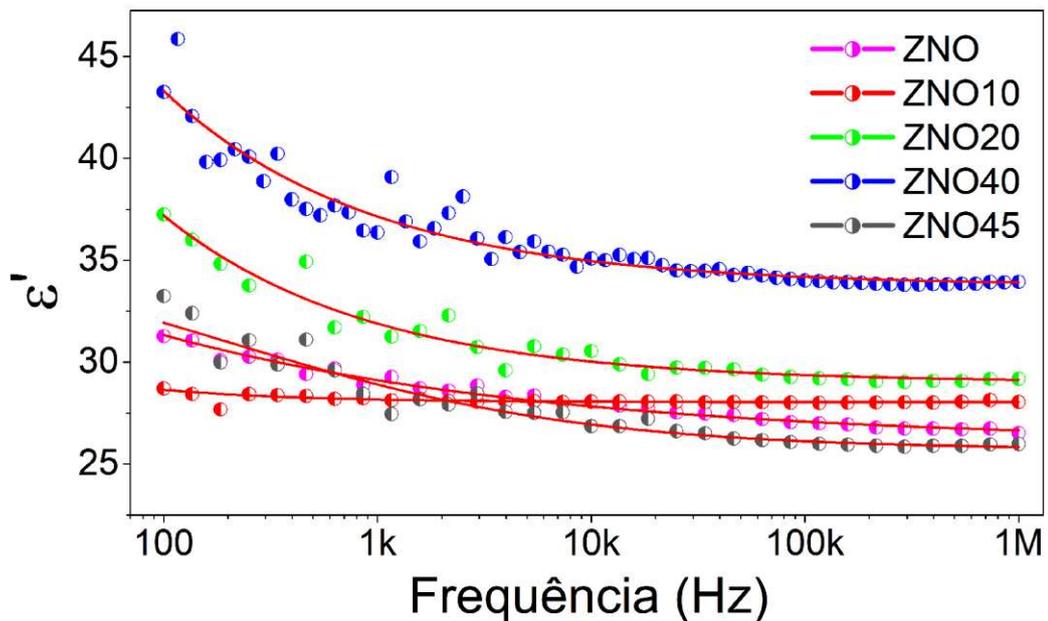
Fonte: Próprio autor.

8.2.2 Permissividade e tangente de perda em temperatura ambiente

Os espectros de permissividade real (ϵ') e tangente de perda dielétrica ($\text{tg-}\delta$) em temperatura ambiente 30°C são representados nas Figura 36 e Figura 37 respectivamente e os valores nas frequências de 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz, Tabela 12.

A Figura 35 apresenta os valores de permissividade dielétrica à temperatura ambiente para faixa de frequência que vai de 10 kHz a 1 MHz. Já a Figura 36 são apresentados os valores de perda dielétrica. A adição do CTO promove o aumento dos valores de permissividade decorrente da contribuição das fases identificadas e discutidas na seção 8.1.1, como a fase Zn_2TiO_4 e Ca_2NbO_6 . Já as perdas estão todas na ordem de grandeza de 10^{-2} , baixas perdas, tendo seu menor valor para a mostra ZNO10 a qual apresenta, de acordo com as micrografias, morfologia compacta em relação as demais amostras. Tais parâmetros sugerem que o material seja de interesse para aplicação em dispositivos que operem na região RF(47).

Figura 35 - Espectro de permissividade dielétrica da fase pura, ZNO, em temperatura ambiente.

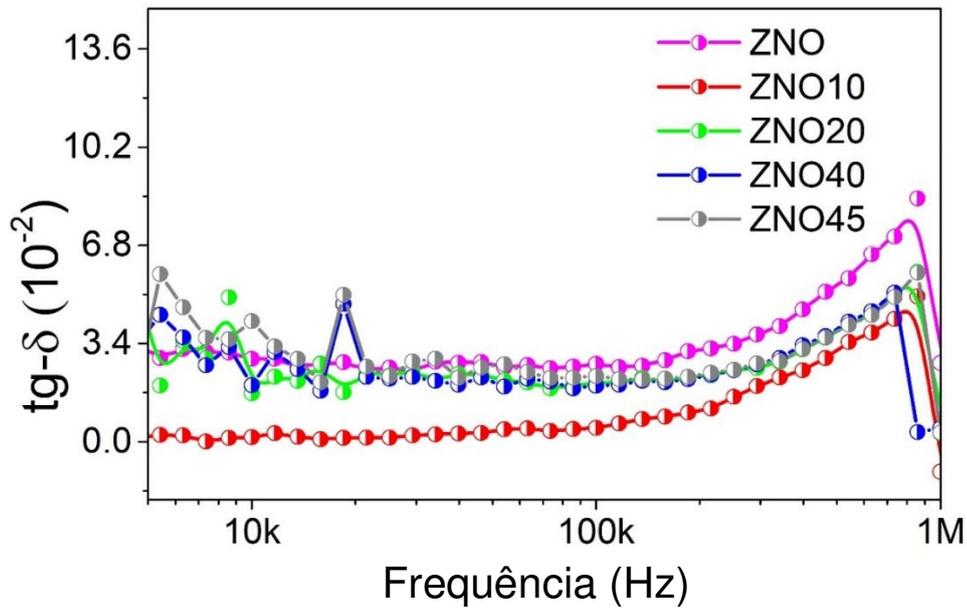


Fonte: Dados da pesquisa.

A fases de Ca_2NbO_6 e Zn_2TiO_4 apresentam valores de permissividade menores que os da fase pura, $\epsilon_r = 21$ e $\epsilon_r = 19$ respectivamente, desta forma e considerando suas contribuições em massa para as amostras observa-se maiores permissividades para a amostra ZNO40 e o menor valor para a mostra ZNO45.

Os valores de perda e permissividade em temperatura ambiente estão apresentados na Tabela 12, para as frequências de 10KHz, 100KHz e 1MHz.

Figura 36 - Espectro de tangente de perda dielétrica da fase pura, ZNO, em temperatura ambiente.



Fonte: Dados da pesquisa.

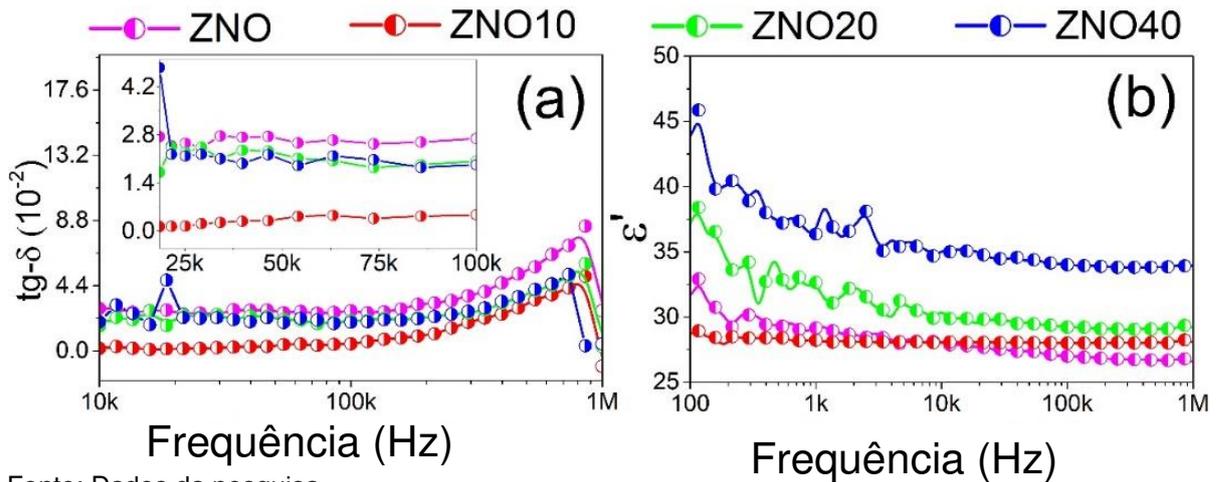
Tabela 12: Valores de perda dielétrica e permissividade em baixas, medias e altas frequências.

AMOSTRAS	10 KHZ		100 KHZ		1 MHZ	
	ϵ'	$\tan-\delta$	ϵ'	$\text{tg}-\delta$	ϵ'	$\tan-\delta$
ZNO	28.05	0.029	26.99	0.027	26.51	0.027
ZNO10	28.06	0.002	28.01	0.005	28.04	0.010
ZNO20	30.54	0.018	29.22	0.020	29.18	0.003
ZNO40	35.08	0.019	34.01	0.019	33.94	0.005
ZNO45	26.85	0.042	26.04	0.023	25.99	0.003

Fonte: Dados da pesquisa.

Através da Figura 37 foi possível observar que a adição do CTO promoveu o decréscimo dos valores de (ϵ'_r), de forma mais evidente entre 100Hz e 10KHz, também a perda dielétrica entre 25k a 100k, em destaque, apresenta a maior perda para a amostra ZNO.

Figura 37 - Espectro de tangente de perda dielétrica da fase pura, ZNO, em temperatura ambiente.

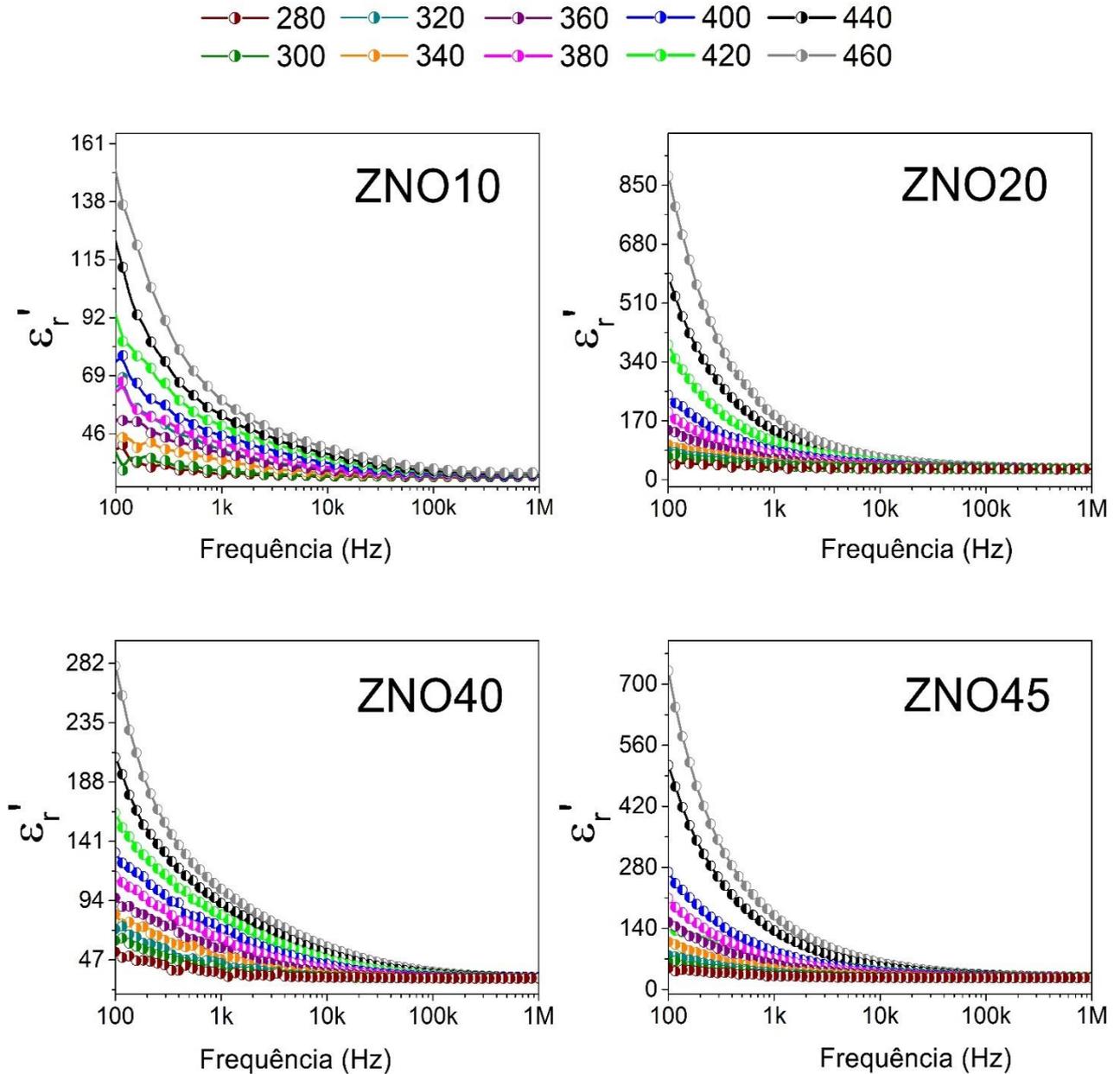


Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.3 Permissividade e tangente com variação de temperatura.

Os valores de ϵ'_r do ZNO e dos compósitos com variação de temperatura de 400° – 460°C são mostrados na Figura 38 e Figura 37. Foi possível notar que a variação de temperatura e as adições de CTO influenciaram no aumento dos valores de ϵ'_r . Entretanto, a partir de 1 KHz observou-se um processo de relaxação no qual os valores de ϵ'_r diminuem gradativamente, tornando-se quase constantes em altas frequências, este efeito ocorre em quase todos os dielétricos. Ou seja, com o aumento da frequência observa-se que a polarização total do material diminui, pois os dipolos não conseguem seguir o campo aplicado e, conseqüentemente, a permissividade decresce (42,79,98–102). Neste caso o modelo teórico de Maxwell-Wagner propõe a explicação mais adequada para o processo de relaxação do ZNO e compósitos. Segundo este modelo a estrutura elétrica do material é composta por camadas de grãos condutores e contornos de grãos isolantes (79,100,101,103). O modelo de Maxwell-Wagner afirma que, em baixas frequências, os portadores de carga estão em maior quantidade nos contornos de grão que possui alta resistência. Contudo, à medida que a frequência cresce os portadores de carga passam a apresentar-se em maior número nos grãos de baixa resistência, exigindo menor quantidade de energia em seu processo de locomoção (82,98,99).

Figura 38 - Espectro de permissividade dielétrica das adições de CTO com variação de temperatura de 280 a 460.



Fonte: Dados da pesquisa.

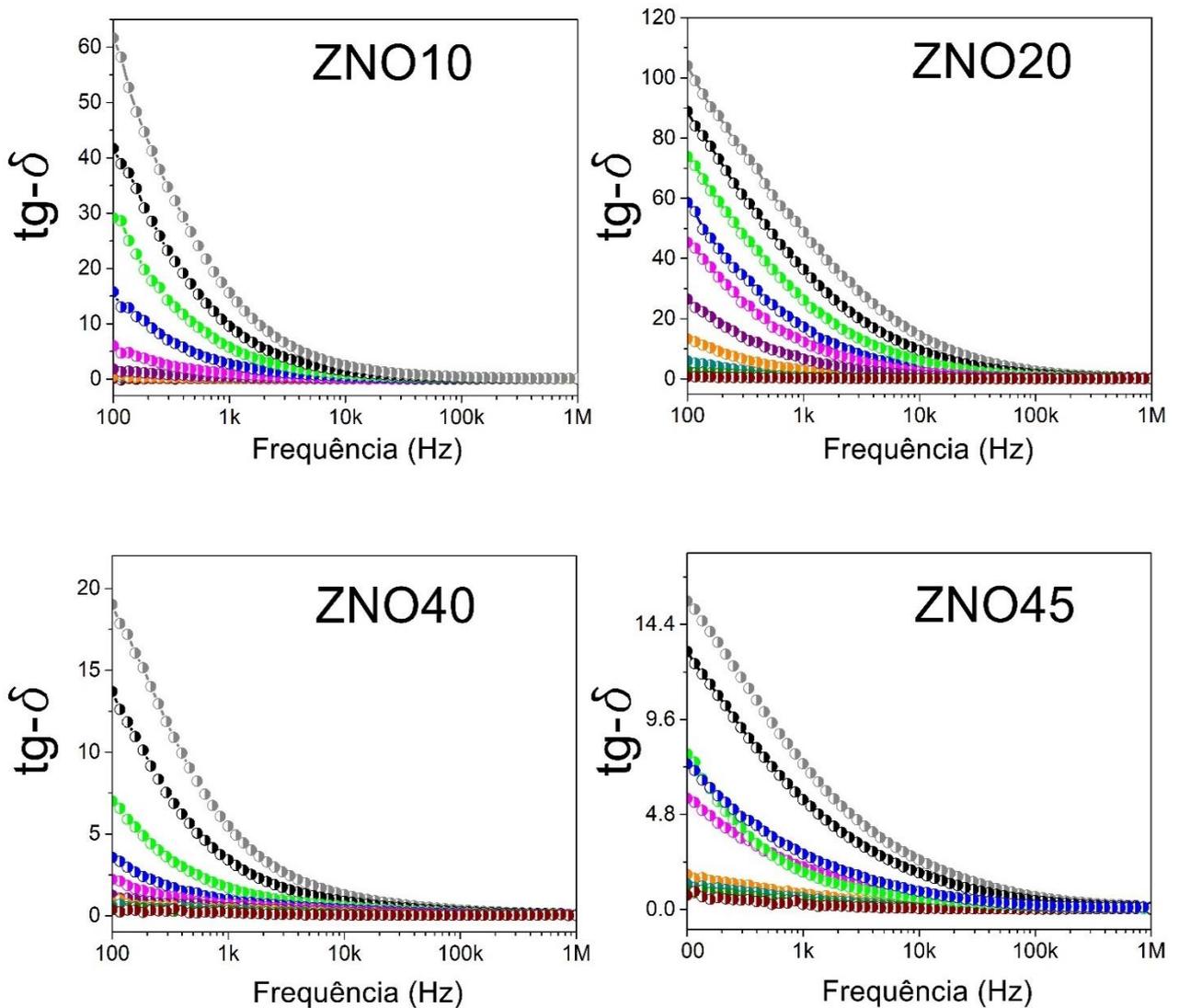
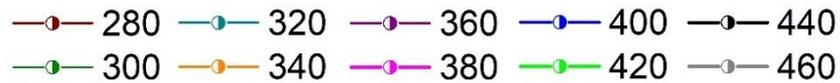
Tabela 13: Valores de perda dielétrica e permissividade em baixas, medias e altas frequências.

TEMPERATURA	AMOSTRAS	10 KHZ		100 KHZ		1 MHZ	
		ϵ'	$\text{tg-}\delta$	ϵ'	$\text{tg-}\delta$	ϵ'	$\text{tg-}\delta$
30°C	ZNO10	28.06	0.002	28.01	0.005	28.04	0.010
	ZNO20	30.54	0.018	29.22	0.020	29.18	0.003
	ZNO40	35.08	0.019	34.01	0.019	33.94	0.005
	ZNO45	26.85	0.042	26.042	0.023	25.99	0.003

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 13 são apresentados os valores de constante dielétrica e tangente de perda, para as frequências de 10KHz, 100KHz e 1MHz obtidos a temperatura ambiente, onde é possível observar que a adição do CTO contribui para o aumento da constante dielétrica para as amostras ZNO10, ZNO20 e ZNO40. Porém para a amostra ZNO45 isso não ocorre devido à presença em maior quantidade da fase Zn_2TiO_4 e $CaNb_2O_6$, de menor valor de permissividade (104)

Figura 39 - Espectro de tangente de perda dielétrica das adições de CTO com variação de temperatura de 280 a 460.



Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.4 Análise da condutividade AC

Na Figura 40 é apresentado a dependência da condutividade elétrica (σ_{AC}) em função da frequência, utilizando a relação matemática empírica, Equação 13:

$$\begin{aligned}\sigma_{AC} &= \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r'' \\ \sigma_{AC} &= \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r' \cdot \text{tg} - \delta\end{aligned}\quad (15)$$

Onde:

ω é a frequência angular ($2\pi \cdot f$);

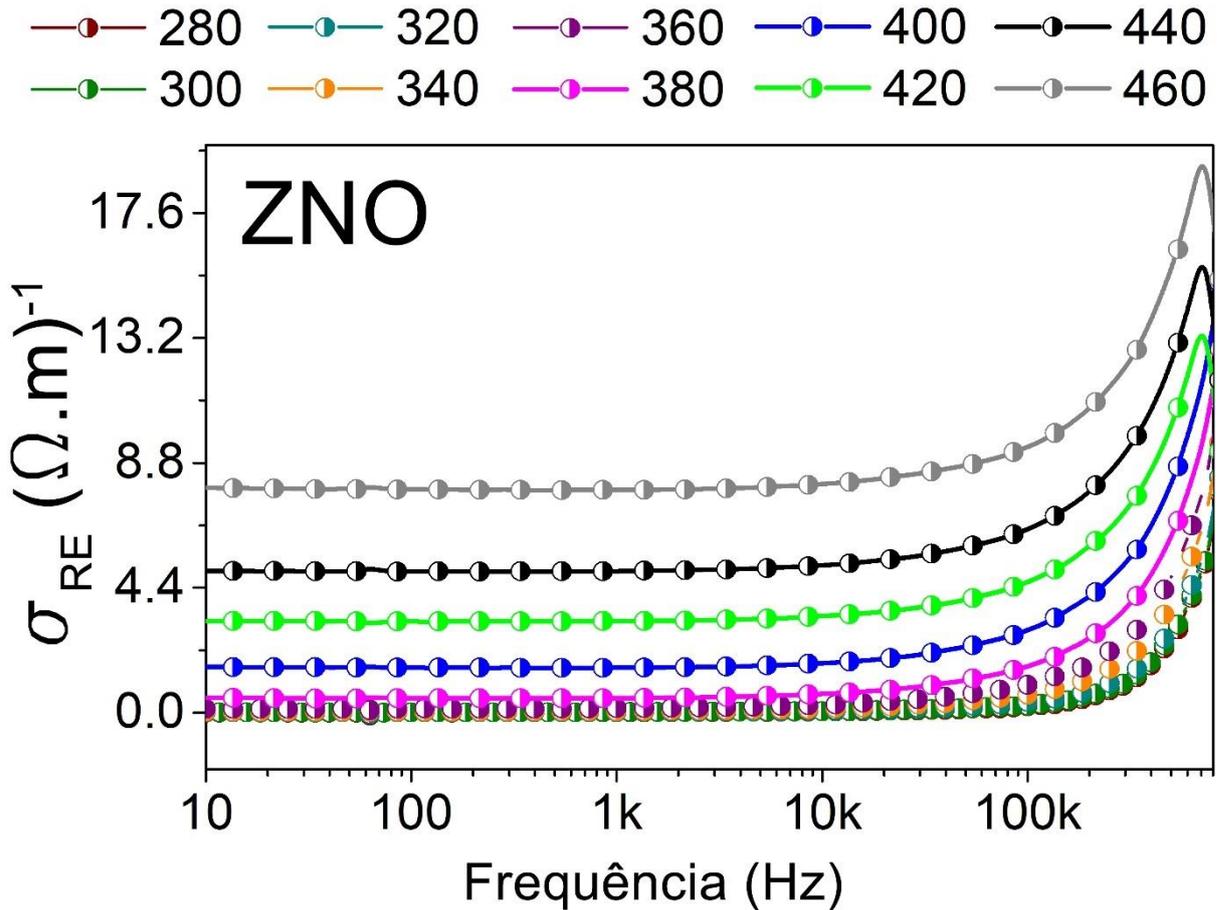
ϵ_0 é a permissividade no vácuo;

ϵ_r' é a permissividade dielétrica relativa;

$\text{tg} - \delta$ é a tangente de perdas dielétricas.

É possível perceber que, em baixas frequências, $f < 10\text{Hz}$, a condutividade não depende da frequência o que pode ser interpretada, também, como corrente de potencial contínuo (σ_{DC}), isso ocorre devido o tempo de polarização dos dipolos ser elevados a ponto de não depender da frequência. Desta forma, foi possível mensurar a condutividade das amostras em diferentes circuitos, circuitos de alimentação σ_{AC} e σ_{DC} . Em frequência abaixo de 10k a amostra ZNO apresentou comportamento constante de condutividade, sendo que a variação de temperatura contribuiu para um comportamento mais condutor, logo, em maiores temperaturas, observamos também, maiores condutividades. Para a região de maiores frequências, $>100\text{Hz}$, observa-se um aumento expressivo da condutividade que poderá ser relacionado ao efeito da relaxação dielétrica. Por outro lado, no máximo de frequência em aproximadamente 1MHz, a condutividade decai em toda a série (ZNO, ZNO10, ZNO20, ZNO40 e ZNO45) este efeito está relacionado à polarização de carga espacial que resulta em perdas de energia, especialmente na forma de energia térmica (105).

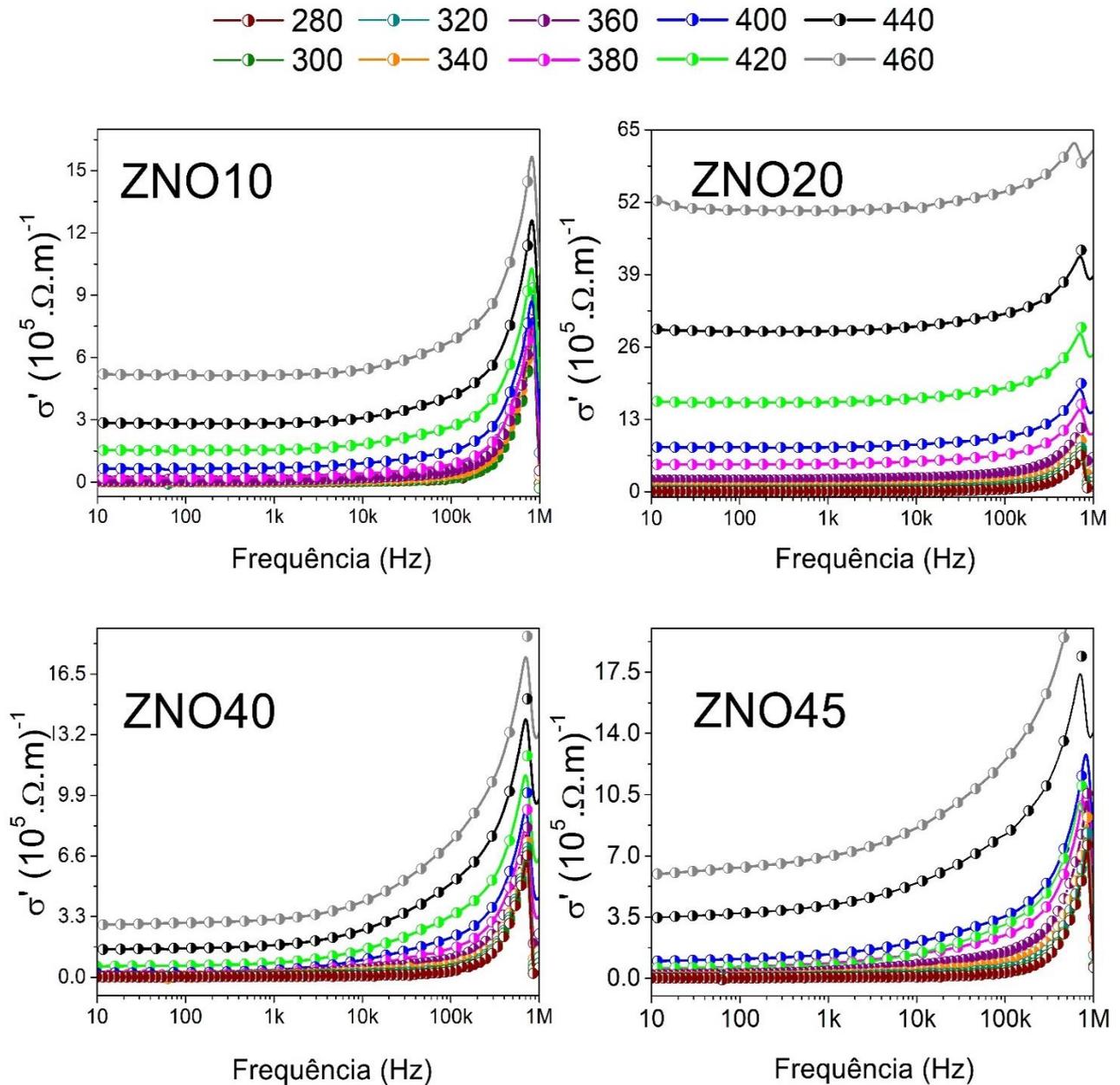
Figura 40 - Espectro de condutividade elétrica (σ_{AC}) para o ZNO com variação de temperatura.



Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se, também, o aumento gradativo da condutividade a partir de 10k para as amostras ZNO, ZNO10, ZNO20 e ZNO 40 e em ZNO45 há um aumento de condutividade a partir de 2k, este fato corrobora com os dados observados na análise do módulo elétrico, Figura 47, que sugere processos de condução relacionados aos portadores de carga com a adição de CTO. Diferente dos materiais metálicos que apresenta menor condutividade elétrica com o aumento da temperatura (106), os materiais cerâmicos apresentam comportamentos opostos, logo, observa-se aumento da condutividade com o acréscimo da temperatura o que ocorre para todas as amostras, este comportamento está diretamente relacionado com o aumento da mobilidade dos portadores de carga no interior dos materiais (64,107).

Figura 41 - Espectro de condutividade elétrica (σ_{AC}) das adições de CTO com variação de temperatura de 280 a 460.



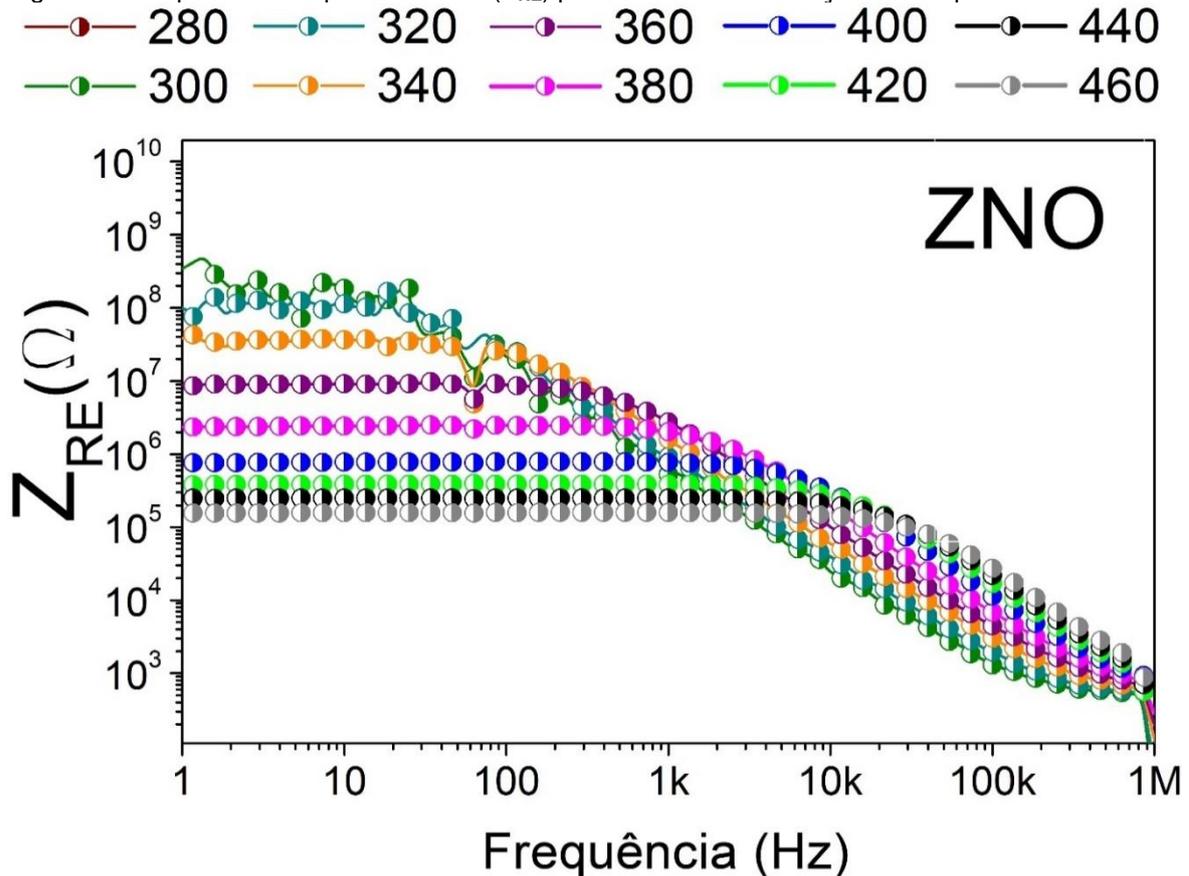
Fonte: Dados da pesquisa.

Comparando a série, não é possível perceber que a condutividade apresente um comportamento linear, uma vez que a condutividade diminui levemente em ZNO10 e logo após a adição de 20% sobe em aproximadamente 9x em relação ao valor inicial. Esse fenômeno pode estar relacionado ao efeito de interfase entre os grãos que compõem as amostras ou mecanismo de salto de condutividade elétrica (108).

8.2.5 Análise da impedância real

Os processos de impedância real das amostras analisadas serão abordados de acordo com os espectros apresentados na, Figura 42, para a fase pura ZNO, Figura 42, e para a série com adição de CTO, Figura 43, onde são relacionados os valores da parte real da impedância (Z_{RE}) em função da frequência (f) na faixa de 1Hz a 1MHz e variação de temperatura de 280°C a 460°C.

Figura 42 - Espectro de impedância real (Z_{RE}) para o ZNO com variação de temperatura.

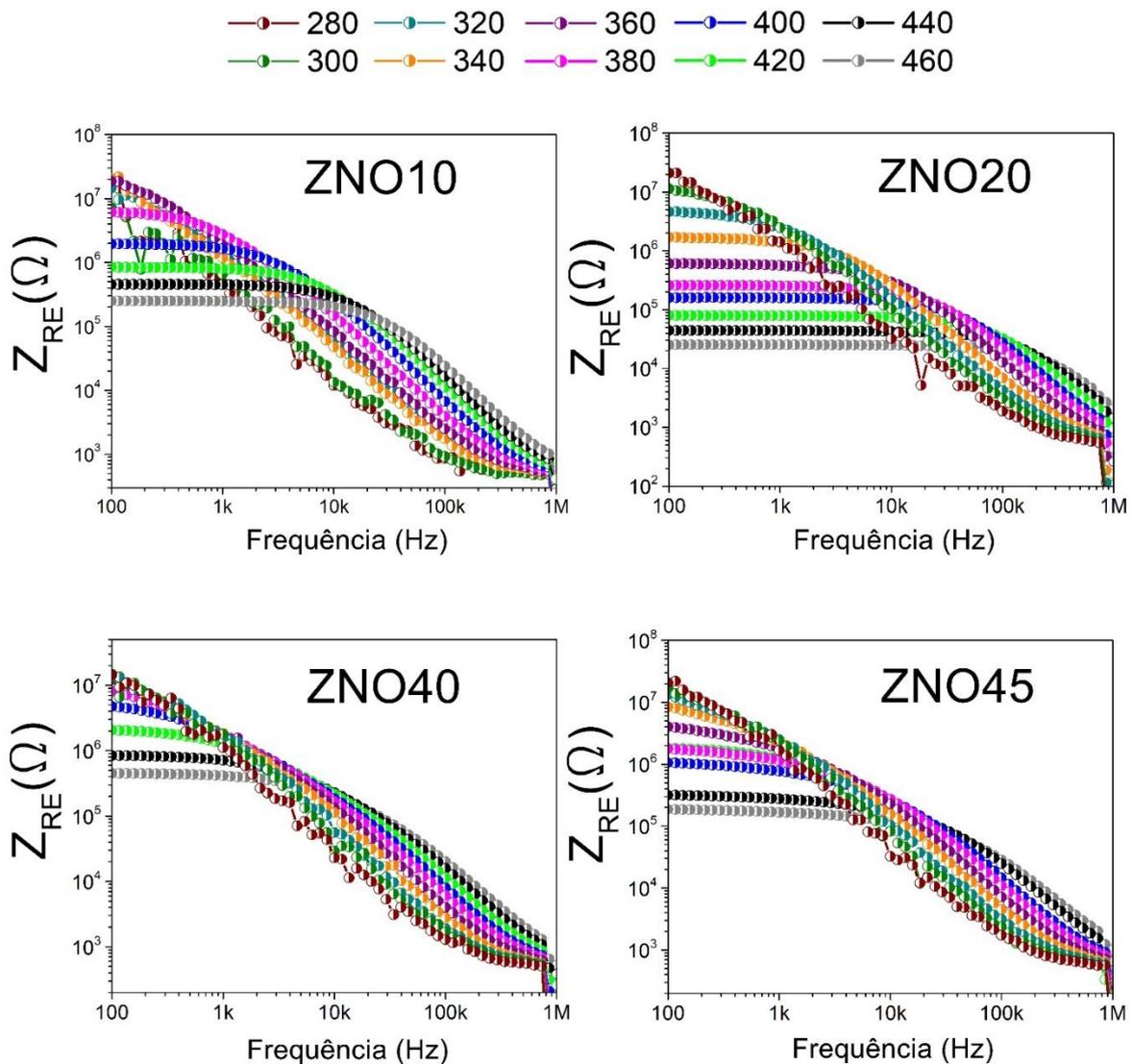


Fonte: Dados da pesquisa.

O valor de impedância para a fase pura, ZNO, apresenta dependência com a temperatura e frequência. As impedâncias, Z_{RE} , diminuem com o aumento da temperatura de forma significativa de $10^8 \Omega$ em 300°C e $10^5 \Omega$ quando a temperatura chega em 460°C. Observa-se também tal comportamento, diminuição da impedância, quando em frequências maiores a partir de 100Hz. As cerâmicas tendem a apresentar esse comportamento quando aquecidas, pois o aumento da agitação da estrutura cristalina proporciona maior mobilidade aos portadores de carga o que já era esperado

(109). Em temperaturas mais brandas observa-se que há maior dependência da impedância com a frequência, sendo que já é possível observar uma diminuição das impedâncias a partir de 100Hz. Analisando as temperaturas mais elevadas esse comportamento ocorre, somente, em frequências mais altas a partir de 10k para temperaturas a partir de 400°C.

Figura 43 - Espectro de impedância real (Z_{RE}) das adições de CTO com variação de temperatura de 280°C a 460°C.



Fonte: Dados da pesquisa.

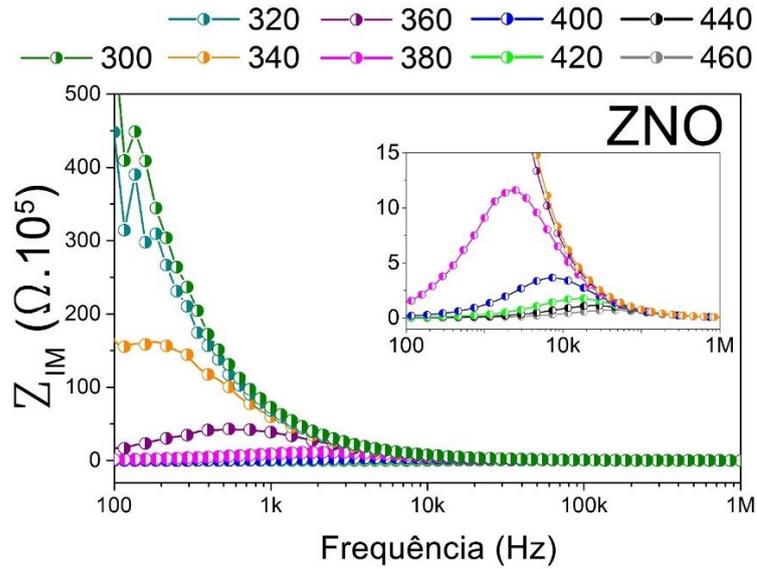
Para a série em estudo a adição do CTO promoveu a diminuição das propriedades de barreira de potencial, fato observado para todas as amostras, pois apresentaram, em relação a fase pura, uma diminuição dos valores de impedâncias real onde é possível observar, em todas, um valor máximo em baixas frequências de

aproximadamente $10^7 \Omega$. Porém, de forma geral, as amostras seguem comportamentos similares em que todas apresentam a diminuição da impedância com o acréscimo de temperatura e frequência. O comportamento da impedância real está diretamente associado a condutividade observada, Figura 41, ou melhor, aos portadores de cargas presentes na estrutura cristalina. Os portadores de carga presentes promovem maiores condução elétrica o que é observado nas menores impedâncias, resistências elétricas, que diminuem com o aumento da temperatura (105).

8.2.6 *Análise da Impedâncias imagina*

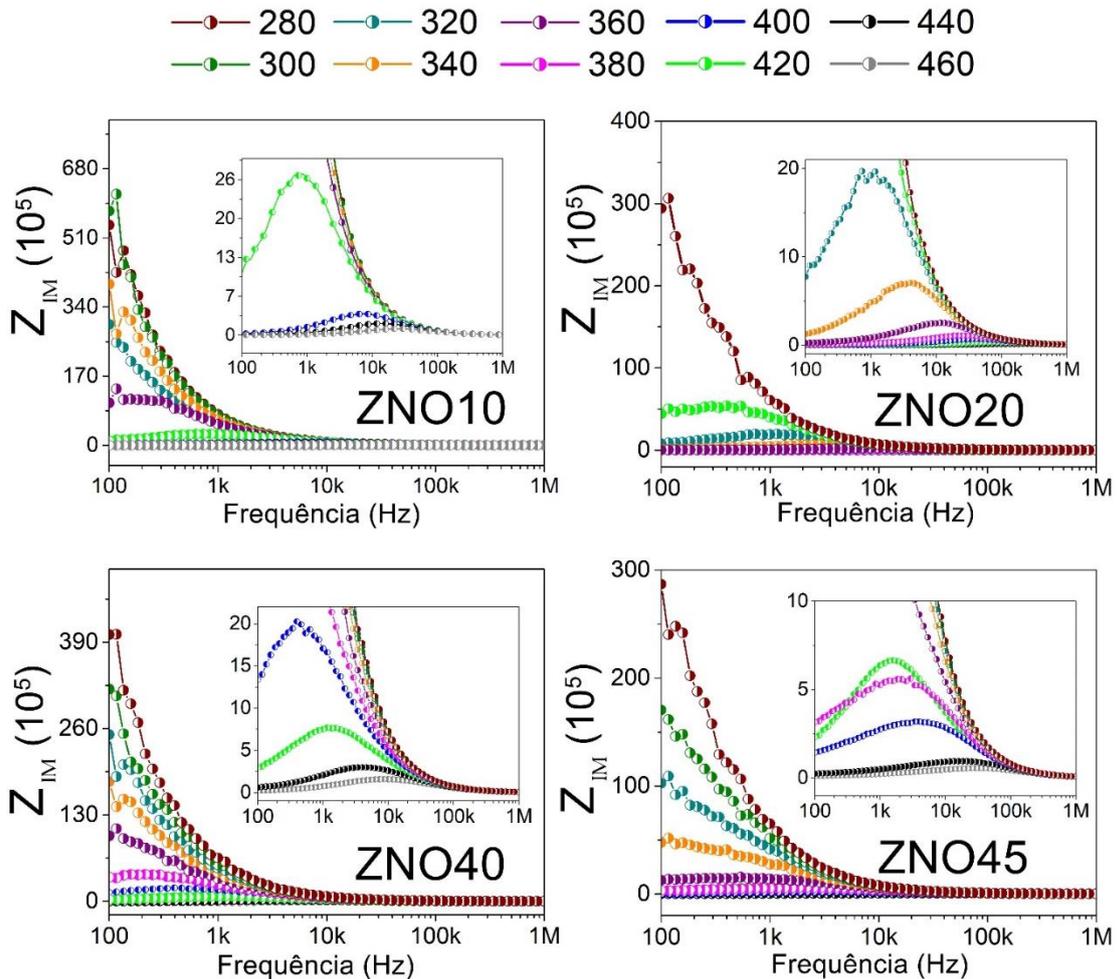
A partir da análise da impedância imaginária (Z_{IM}) dielétrica é possível avaliar os fenômenos de relaxação devido aos momentos de polarização do material. Na Figura 44, são apresentados os valores de Z_{IM} em função da frequência para a variação de temperatura de 300°C a 460°C na faixa de frequência de 100Hz a 1MHz, observa-se uma diminuição no valor máximo de Z_{IM} , com o aumento da temperatura e seu deslocamento para frequências maiores, em torno de 15k, também em função do aumento da temperatura. Esse comportamento sugere que os processos de relaxação estão diretamente relacionados a variação da temperatura aplicada. A mudança na frequência da posição do pico com a mudança de temperatura sugerem a presença de processos de relaxações no material termicamente ativados (47,110,111). Outro fato relevante é a assimetria dos picos e seu alargamento em frequências maiores indicando a natureza não-Debye das amostras, este fato concorda com a Equação (3).

Figura 44 - Espectro de impedância imaginária (Z_{IM}) da fase pura ZNO com variação de temperatura de 320°C a 460°C.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 45 - Espectro de impedância imaginária (Z_{IM}) das adições de CTO com variação de temperatura de 280°C a 460°C.

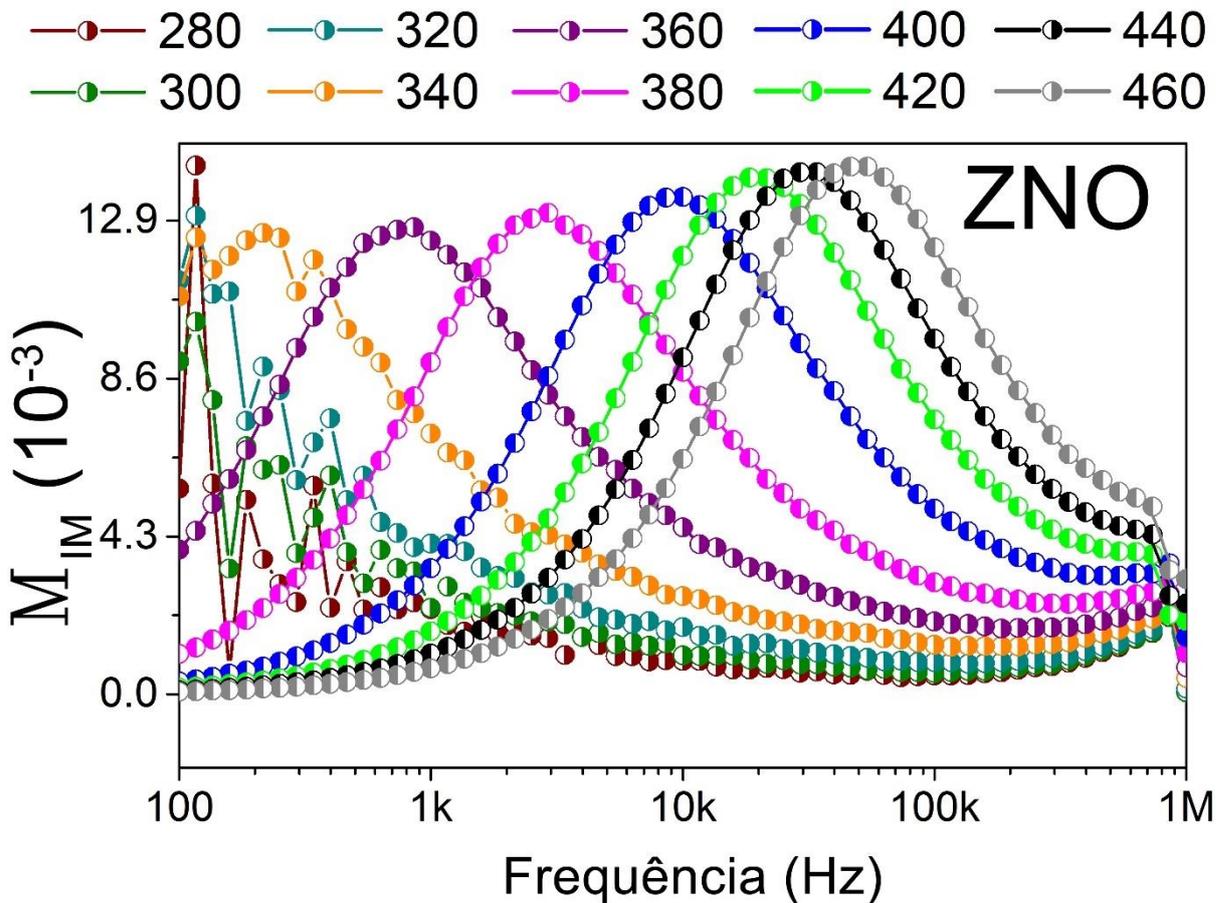


Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.7 Análise do módulo elétrico imaginário

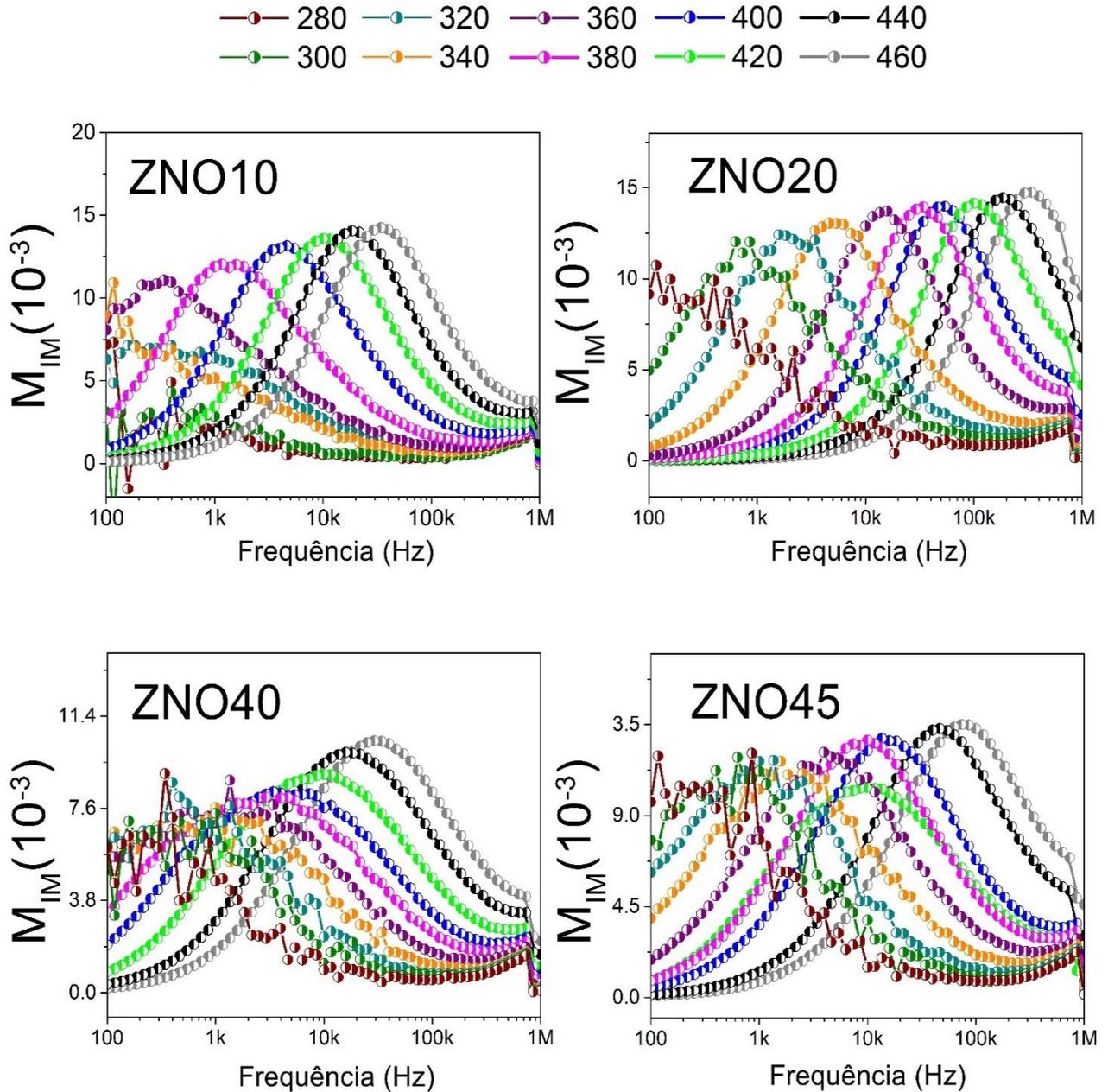
A Figura 47 apresenta a variação da parte imaginária do módulo elétrico (M_{IM}) com o aumento da frequência de 100Hz a 1MHz em diferentes temperaturas. É possível perceber valores próximos a zero em baixas frequências que aumentam até valores máximos em altas frequências, pico do módulo. Outro fato importante é a posição que se deslocam para frequências maiores com o aumento da temperatura, fato observado em todas as amostras. Eventos estes relacionados a processos de condução elétrica que estão presentes em todas as amostras, porém com maior ênfase em ZNO40(112).

Figura 46 - Espectro do módulo imaginário (M_{IM}) com variação de temperatura de 280°C a 460°C.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 47 - Espectro do módulo imaginário (M_{IM}) e adições de CTO com variação de temperatura de 280°C a 460°C.



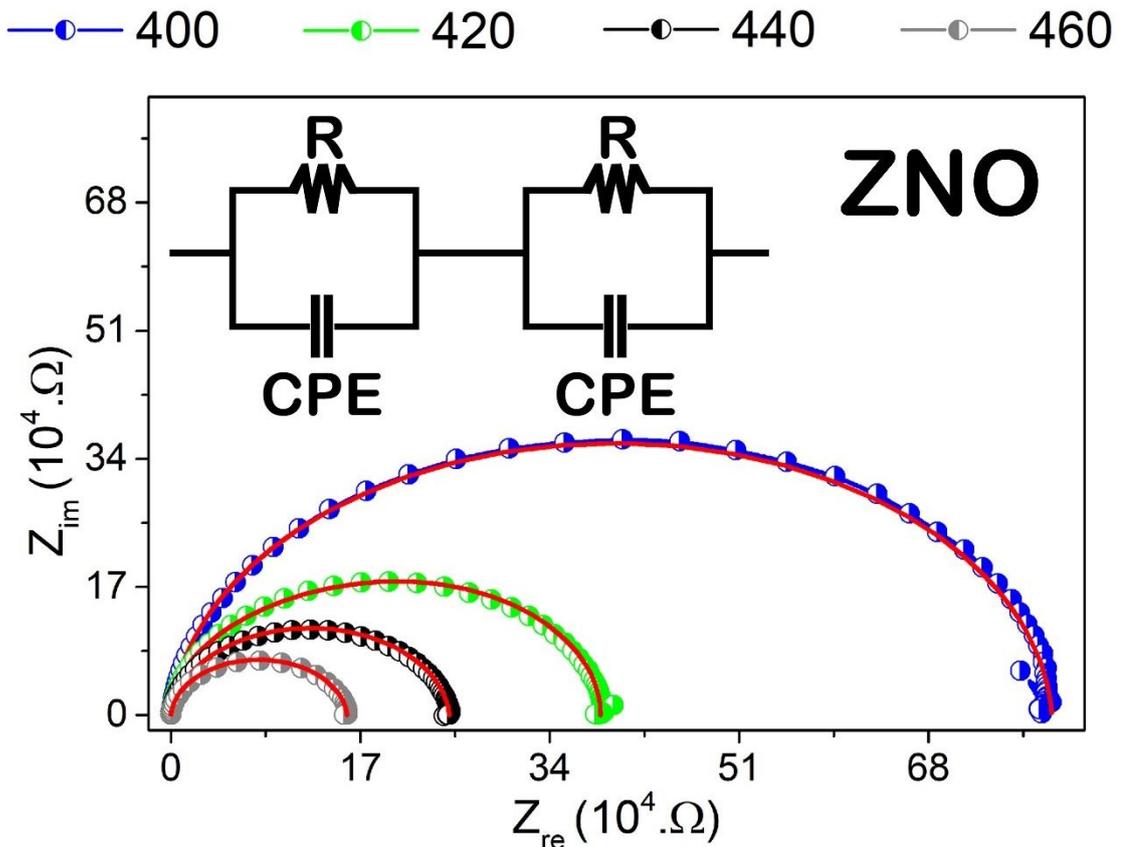
Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.8 Modelagem do circuito equivalente

Na Figura 48 é apresentado os diagramas de Nyquist ou gráfico de Havriliak-Negami que é formado a partir das impedâncias real e imaginária (81). Foi utilizado para essa análise a variação de temperatura entre 400° e 460°C. Cada semicírculo no diagrama representa um mecanismo de relaxação diferente associado ao grão, contorno de grão e interfase entre a amostra e o eletrodo (80). Estes

fenômenos de relaxação podem ser modelados por circuitos elétricos equivalentes relacionando componentes eletrônicos, resistência e/ou capacitor, aos diferentes fenômenos. Observa-se que todas as amostras apresentam um semicírculo que são identificados e correlacionados aos fenômenos de relaxação do tipo não-Debye. Os diagramas obtidos apresentam semicírculos bem definidos nas amostras ZNO e ZNO10 associados as micro deformações como observada na análise de MEV. Já para as amostras ZNO20, ZNO40 e ZNO45 outros processos elétricos podem ser observados, como portadores de carga de maior mobilidade, o que deforma os diagramas.

Figura 48 - Diagrama de Nyquist observado e simulado para a amostra de ZNO com variação de temperaturas de 400°C a 460°C.



Fonte: Dados da pesquisa.

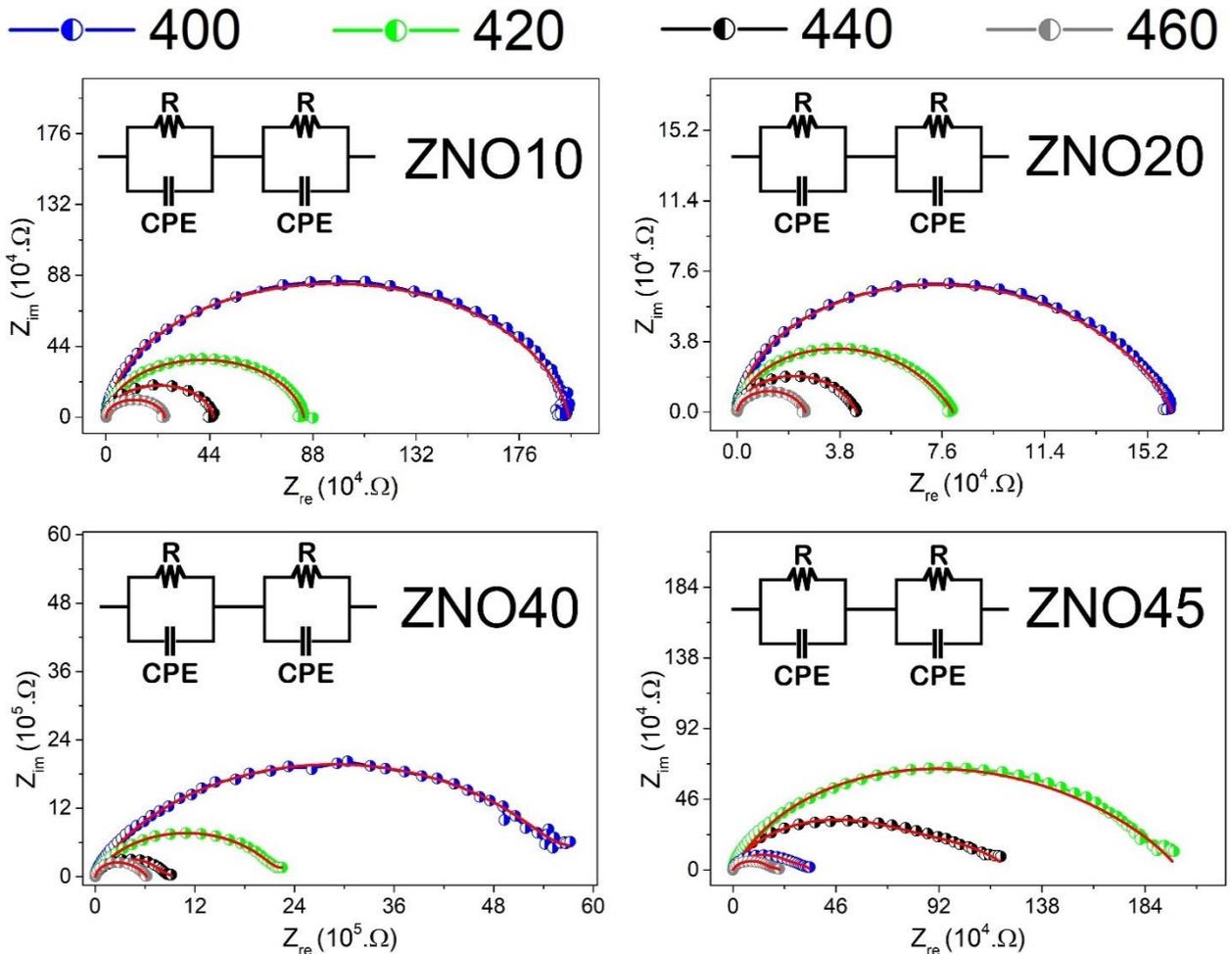
Os dados simulados foram obtidos pelo software EIS Spectrum Analyzer (113) e para os resultados experimentais obtidos neste trabalho foram utilizadas duas associações, sendo ambas de um resistor e um capacitor/elemento de fase constante (CPE) para cada fenômeno, esse foi o circuito equivalente que melhor representou o comportamento das amostras o que ajusta na interpretação dos dados obtidos.

Os valores do elemento de fase constante podem ser identificados a partir da equação 14, onde P é o fator de proporcionalidade e $-n$ é o expoente do CPE que caracterizam a mudança de fase e assumirá valores entre 0 e 1 que estão associados a seu comportamento como um resistor, capacitor ou elemento de Warburg (77).

$$Z_{cpe(\omega)} = P^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (16)$$

Nas amostras de ZNO, ZNO10 e ZNO20 os valores estão muito próximos de 1 o que sugere um comportamento capacitivo. Já a amostra ZNO40 e ZNO45 apresenta-se como um elemento de Warburg, com valores de $-n$ entre 0.4 e 0.8, o que é observado também pelo deslocamento do centro do semicírculo para impedâncias reais maiores (114).

Figura 49 - Diagrama de Nyquist observado e simulado para a série com variação de temperaturas de 400°C a 460°C.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 14: Ajuste de parâmetros de circuito equivalente para as amostras em estudo.

TEMPERATURA (°C)	Grão				Contorno de grão				
	R _g (Ω)	P _g	T _g (s)	n _g	R _{gb} (Ω)	P _{gb}	T _g (s)	n _{gb}	
ZNO	400	4.27x10 ⁵	6.39x10 ⁻¹¹	2.73x10 ⁻⁵	0.95	3.64x10 ⁵	1.01x10 ⁻¹⁰	3.66x10 ⁻⁵	0.98
	420	8.76x10 ⁴	4.96x10 ⁻¹¹	4.34x10 ⁻⁶	0.99	2.98x10 ⁵	4.22x10 ⁻¹¹	1.26x10 ⁻⁵	0.99
	440	2.28x10 ⁵	4.49x10 ⁻¹¹	1.02x10 ⁻⁵	0.95	2.17x10 ⁴	6.48x10 ⁻¹⁰	1.41x10 ⁻⁵	0.96
	460	1.40x10 ⁴	8.17x10 ⁻¹¹	1.14x10 ⁻⁶	0.94	1.44x10 ⁵	4.20x10 ⁻¹¹	6.05x10 ⁻⁶	0.96
ZNO10	400	4.80x10 ⁵	6.27x10 ⁻¹¹	3.01x10 ⁻⁵	0.99	1.49x10 ⁶	1.18x10 ⁻¹⁰	1.76x10 ⁻⁴	0.90
	420	2.49x10 ⁵	5.19x10 ⁻¹¹	1.29x10 ⁻⁵	0.99	5.94x10 ⁵	1.33x10 ⁻¹⁰	7.90x10 ⁻⁵	0.91
	440	5.71x10 ⁴	1.13x10 ⁻¹⁰	6.45x10 ⁻⁶	0.99	4.00x10 ⁵	8.68x10 ⁻¹¹	3.47x10 ⁻⁵	0.91
	460	1.12x10 ⁵	4.22x10 ⁻¹¹	4.73x10 ⁻⁶	0.99	1.38x10 ⁵	1.93x10 ⁻¹⁰	2.66x10 ⁻⁵	0.91
ZNO20	400	1.28x10 ⁵	3.91x10 ⁻¹¹	5.00x10 ⁻⁶	0.97	3.28x10 ⁴	4.24x10 ⁻⁹	1.39x10 ⁻⁴	0.80
	420	6.70x10 ⁴	4.16x10 ⁻¹¹	2.79x10 ⁻⁶	0.97	1.30x10 ⁴	1.57x10 ⁻⁸	2.04x10 ⁻⁴	0.74
	440	3.89x10 ⁴	4.16x10 ⁻¹¹	1.62x10 ⁻⁶	0.96	5.57x10 ³	3.53x10 ⁻⁸	1.97x10 ⁻⁴	0.72
	460	2.24x10 ⁴	3.71x10 ⁻¹¹	8.31x10 ⁻⁷	0.97	2.84x10 ³	2.07x10 ⁻⁸	5.88x10 ⁻⁵	0.76
ZNO40	400	5.71x10 ⁶	3.89x10 ⁻¹⁰	2.22x10 ⁻³	0.78	5.67x10 ⁵	4.37x10 ⁻⁸	2.48x10 ⁻²	0.99
	420	2.16x10 ⁶	4.02x10 ⁻¹⁰	8.68x10 ⁻⁴	0.78	6.12x10 ⁵	3.59x10 ⁻⁷	2.20x10 ⁻¹	0.61
	440	8.41x10 ⁵	3.94x10 ⁻¹⁰	3.31x10 ⁻⁴	0.79	1.58x10 ⁵	2.05x10 ⁻⁶	3.24x10 ⁻¹	0.45
	460	4.80x10 ⁵	4.00x10 ⁻¹¹	1.92x10 ⁻⁵	0.97	1.38x10 ⁵	8.24x10 ⁻⁹	1.14x10 ⁻³	0.72
ZNO45	400	6,75x10 ⁵	2,65x10 ⁻¹⁰	1,79x10 ⁻⁴	0,83	5,63x10 ⁵	1,93x10 ⁻⁸	1,08x10 ⁻²	0,59
	420	10,0x10 ⁵	2,35x10 ⁻¹⁰	2,35x10 ⁻⁴	0,88	9,96x10 ⁵	3,99x10 ⁻⁹	3,97x10 ⁻³	0,67
	440	2,21x10 ⁵	2,80x10 ⁻¹⁰	6,2x10 ⁻⁵	0,83	1,28x10 ⁵	7,46x10 ⁻⁸	9,55x10 ⁻³	0,55
	460	1,46x10 ⁵	4,44x10 ⁻¹⁰	6,46x10 ⁻⁵	0,80	6,52x10 ⁴	4,83x10 ⁻⁷	3,15x10 ⁻²	0,45

Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.9 Obtenção da energia de ativação DC

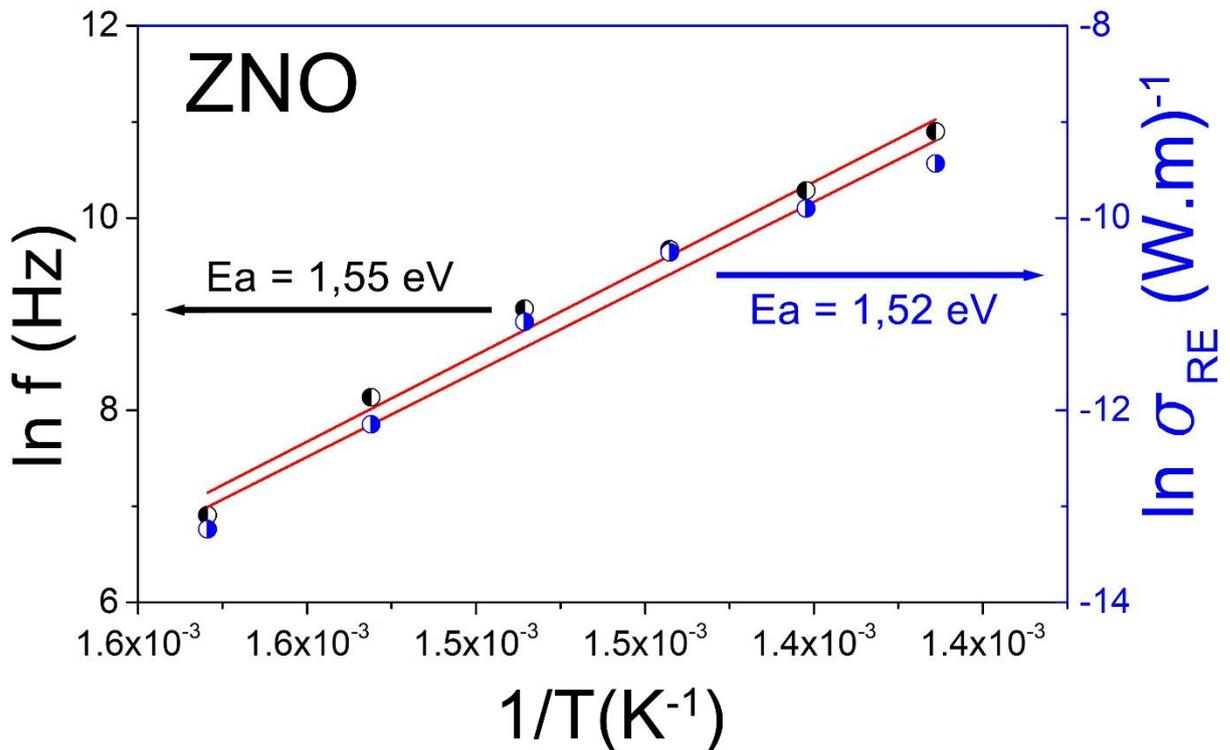
Os gráficos presentes, Figura 50, representam as regressões lineares dos valores de condutividade (σ_{DC}) e pico de frequência do módulo elétrico (M_{IM}) para todas as amostras. Os valores de energia de ativação foram mensurados obedecendo as relações de Arrhenius para a condutividade e módulo elétrico, Equação 15 e Equação 16, onde σ_0 e f_0 são os fatores pré-exponenciais, Ea a energia de ativação, K a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

$$\sigma' = \sigma'_0 e^{\frac{-Ea}{KT}} \quad (17)$$

$$f_{m\acute{a}x} = f_0 e^{\frac{-Ea}{KT}} \quad (18)$$

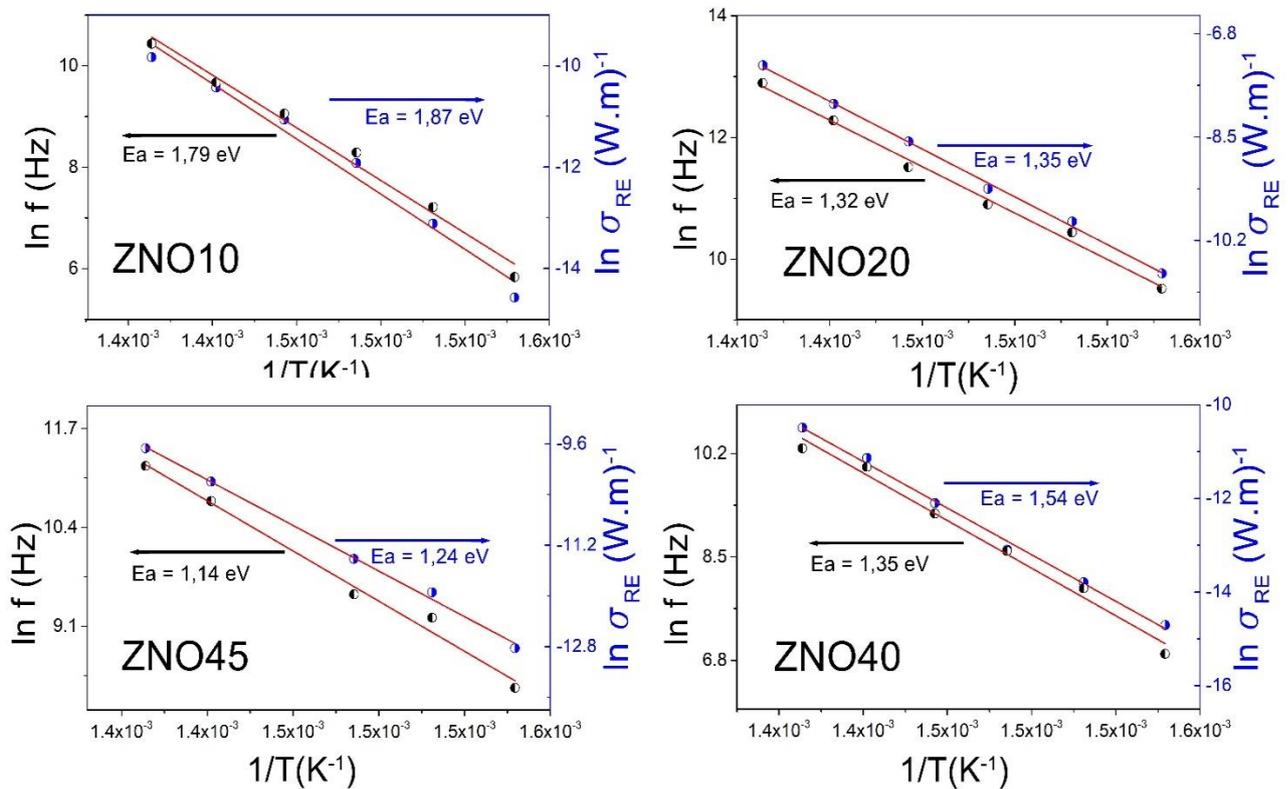
A análise numérica para os valores de energia de ativação foi mensurada utilizando os parâmetros, M_{IM} e σ_{DC} , os valores poder ser mensurados apenas com a condutividade, porém o módulo elétrico foi utilizado como redundância. As amostras apresentaram energias de ativação próximas, mesmo utilizando diferentes grandezas Tabela 15: Valores obtidos para a Energia de ativação para todas as amostras. o que sugere valores confiáveis. As análises foram realizadas com variação de temperatura entre 360°C e 460°C e todos os valores obtidos estão na faixa de 1,3eV à 1,9eV, sendo o menor para a amostra de ZNO20 com 1,32eV, considerando o M_{IM} , e 1,87eV para a amostra ZNO10, considerando σ_{DC} .

Figura 50 - Energia de ativação da amostra ZNO mensurada a partir do M_{IM} e σ_{DC} .



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 51 - Energia de ativação da amostra ZNO10, ZNO20, ZNO40 e ZNO45 mensurada a partir do módulo elétrico, M_{IM} , e condutividade elétrica, σ_{DC} .



Fonte: Dados da pesquisa.

A energia de ativação de toda a série de adições estão acima de 1,3eV o que sugere materiais predominantemente resistivos sendo necessário maior energia para transpor a barreira que favorece a condução elétrica pelos portadores de carga (115,116). Fato este observado também na Figura 41 onde os materiais apresentam condutividade constante em baixas frequências para temperaturas sob estudo.

Tabela 15: Valores obtidos para a Energia de ativação para todas as amostras.

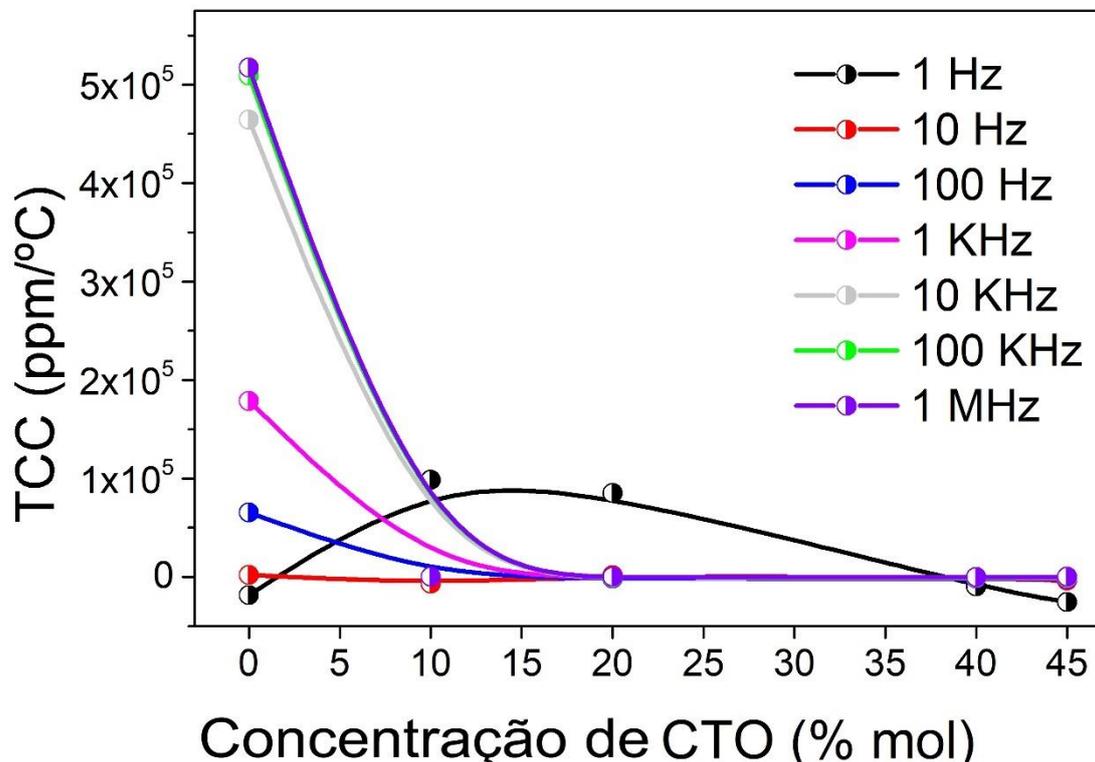
AMOSTRAS	Energia de ativação (eV)	
	Z_{IM}	$\sigma'(1 \text{ Hz})$
ZNO	1,54	1,52
ZNO10	1,91	1,87
ZNO20	1,25	1,35
ZNO40	1,82	1,54
ZNO45	1,14	1,24

Fonte: Dados da pesquisa.

8.2.10 Coeficientes de variação da capacitância com a temperatura (TCC)

Na Figura 52 é apresentado o coeficiente de capacitância de temperatura (TCC), calculado entre 30°C e 100°C para a série em estudo. O intuito desta análise é avaliar o comportamento da variação da capacitância do material a partir do aumento da temperatura (82,100). Assim, é possível deduzir a partir da variação das linhas que existe a transição entre valores de TCC positivos e negativos, ou próximo de zero Figura 52. Desta forma é possível afirmar que há uma baixa variação da capacitância com a temperatura o que é parâmetro apreciável em dispositivos que operem na região da rádio frequência.

Figura 52 - Variação da capacitância com a temperatura (TCC) em diferentes frequências, 1Hz a 1MHz, em todas as amostras.



Fonte: Dados da pesquisa.

Desta forma, é válido ressaltar que a adição de CTO promoveu um decréscimo nos valores de TCC. A Tabela 16 apresenta os valores de TCC em diferentes frequências (1Hz - 1 MHz). Destaca-se na série a amostra ZNO10 com valor de -15.37 ppm/°C na faixa de frequência de 100KHz e ZNO20 que apresentou um valor de 14.88 ppm/°C em 1MHz, indicando boa estabilidade térmica do capacitor.

Estes comportamentos são decorrentes das fases observadas na análise de DRX, depois se mantém constante ou com baixa variação no decorrer das outras adições.

Tabela 16: Valores de TCC para as amostras obtidas.

AMOSTRAS	TCC (ppm/°C)/1000						
	1 Hz	10 Hz	100 Hz	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 MHz
ZNO	65,321	178,666	464,515	509,236	517,287	65,321	178,666
ZNO10	0,0000	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	0,0000	0,0003
ZNO20	-1,6242	-0,4370	-0,4799	-0,0784	0,0149	-1,6242	-0,4370
ZNO40	-1,5714	-0,6963	-0,8539	-0,2562	-0,1235	-1,5714	-0,6963
ZNO45	-1,9174	-1,2727	-0,5078	-0,1711	-0,0075	-1,9174	-1,2727

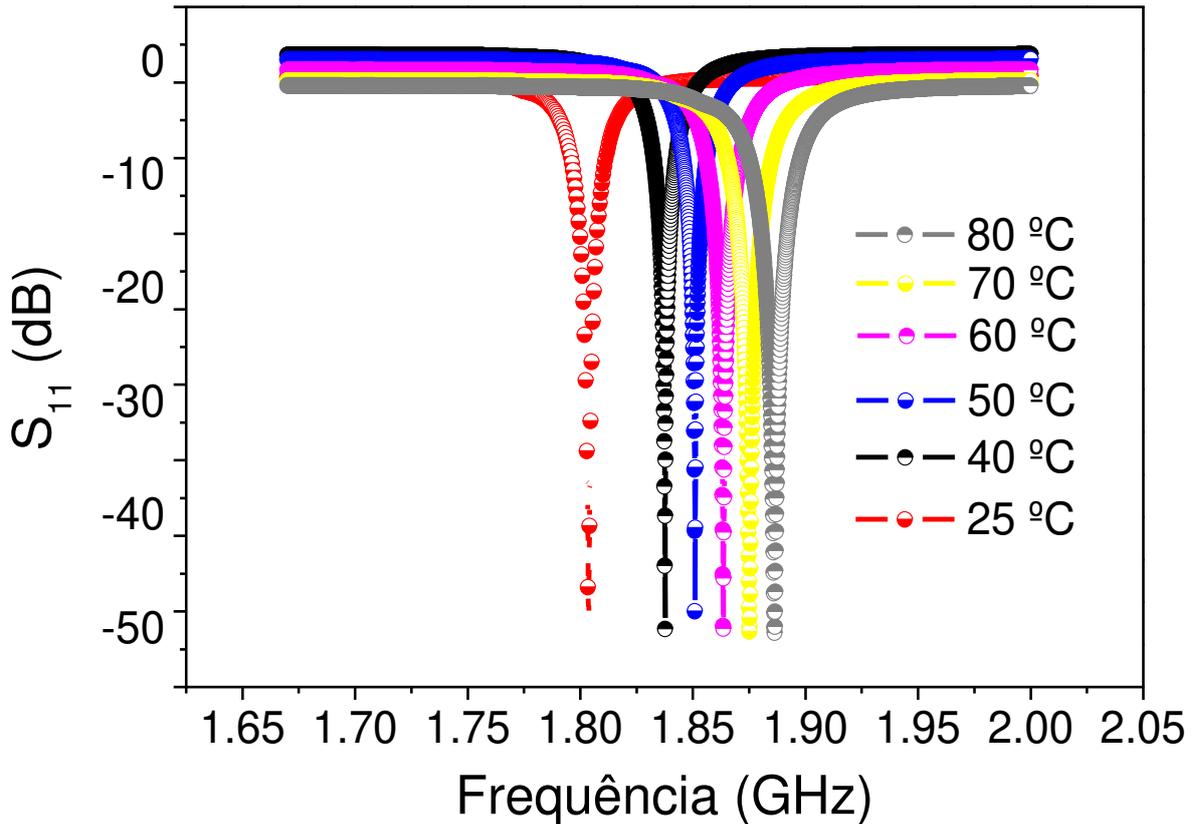
Fonte: Dados da pesquisa.

8.3 Caracterização na região da micro-onda

8.3.1 Frequência ressoante e estabilidade térmica

O estudo da estabilidade térmica mostrou que a fase ZNO pura apresentou para o modo observado, $HE_{11\delta}$, na região da micro-onda (MO), baixa estabilidade térmica, pois houve deslocamento do modo da frequência ressoante para frequências menores, conforme a temperatura era elevada de 30 a 80°C, Figura 53 e 54. A fase pura ZNO apresentou $T_f = -88.95$ ppm/°C, o que corrobora com valores reportado na literatura para sínteses em condições similares (16). Para obter a estabilidade térmica necessária a proposta foi selecionar fase com valor de $T_f > 0$ ppm/°C, este fato foi a motivação inicial para a adição de CTO ($T_f = 669.65$ ppm/°C) e, somando-se a isso, a possibilidade de sintetizar novos compósitos com maior estabilidade térmica e melhores propriedades dielétricas.

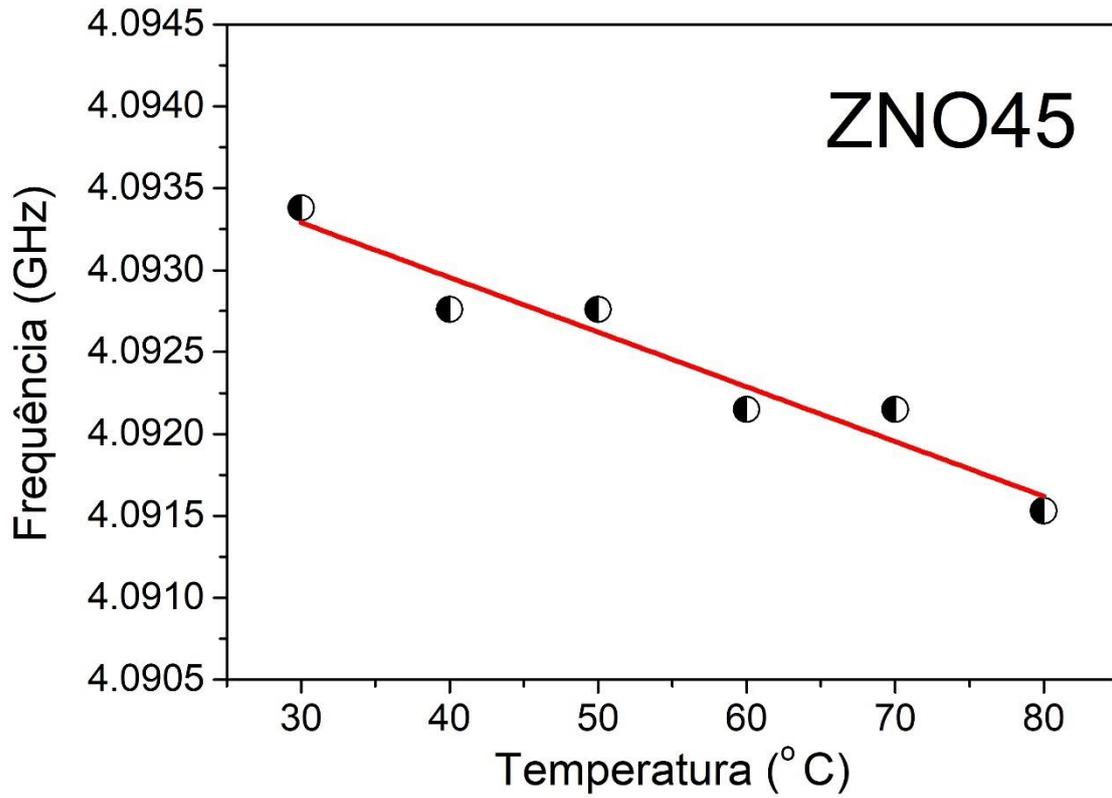
Figura 53 - Coeficiente de Reflexão (S_{11}) em diferentes temperaturas para a amostra ZNO.



Fonte: Dados da pesquisa.

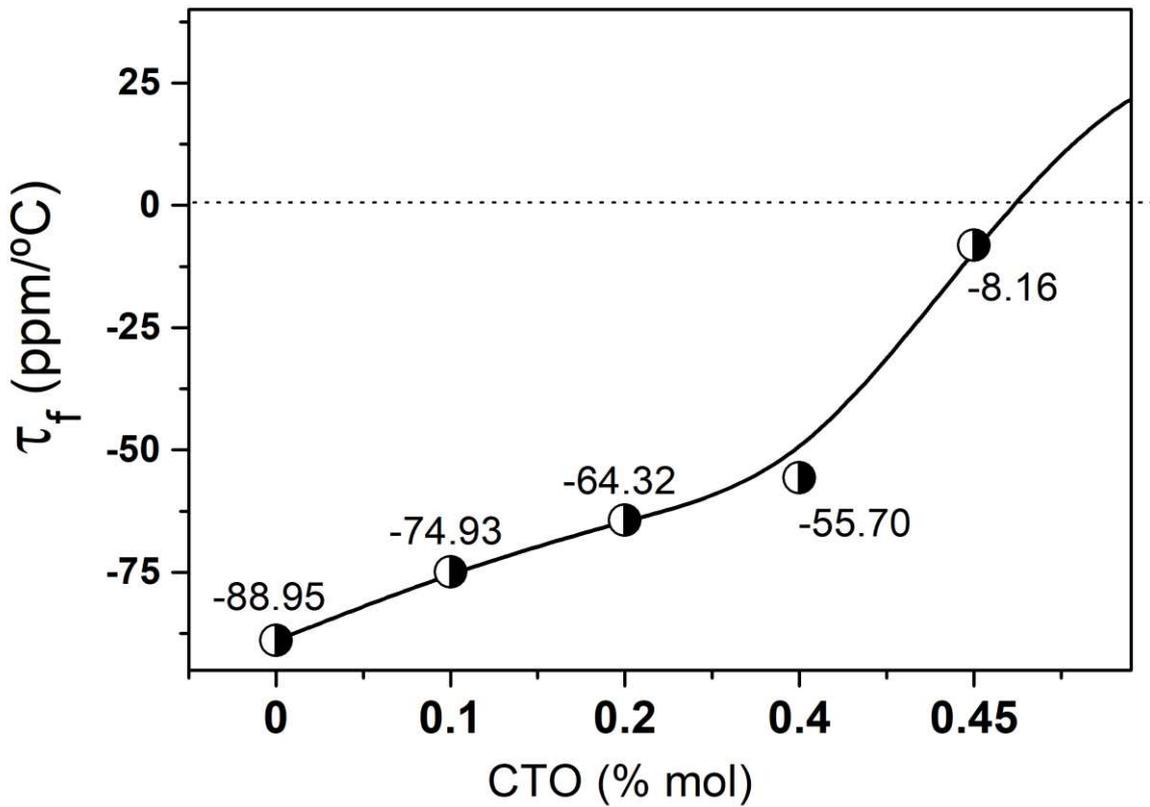
A fase pura ZNO apresentou um $\tau_f = -88,95 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Este fato foi a motivação inicial para a adição de CTO ($\tau_f = 669,65 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$). Somando-se a isso a possibilidade de estabelecer novos compósitos com maior estabilidade térmica e melhores propriedades dielétricas. Observa-se agora na Figura 55 que a adição de CTO apresenta aumento significativo da estabilidade térmica em todas as amostras sendo que seu melhor valor foi a amostra ZNO45 ($\tau_f = -8,16 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$). Materiais com τ_f entre 10 e $-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ podem ser considerados estáveis e requerido para aplicação como uma antena ressoadora dielétrica, uma vez que, considera-se a estabilidade térmica como sendo a variação de temperatura da frequência ressonante entre -10 a $10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ (43,117,118).

Figura 54 - Deslocamento do modo S₁₁ em diferentes temperaturas.



Fonte: Dados da pesquisa

Figura 55 - Coeficiente da temperatura ressoante (τ_f) para ZNO e adições de CTO.



Fonte: Dados da pesquisa.

8.3.2 Propriedades dielétricas

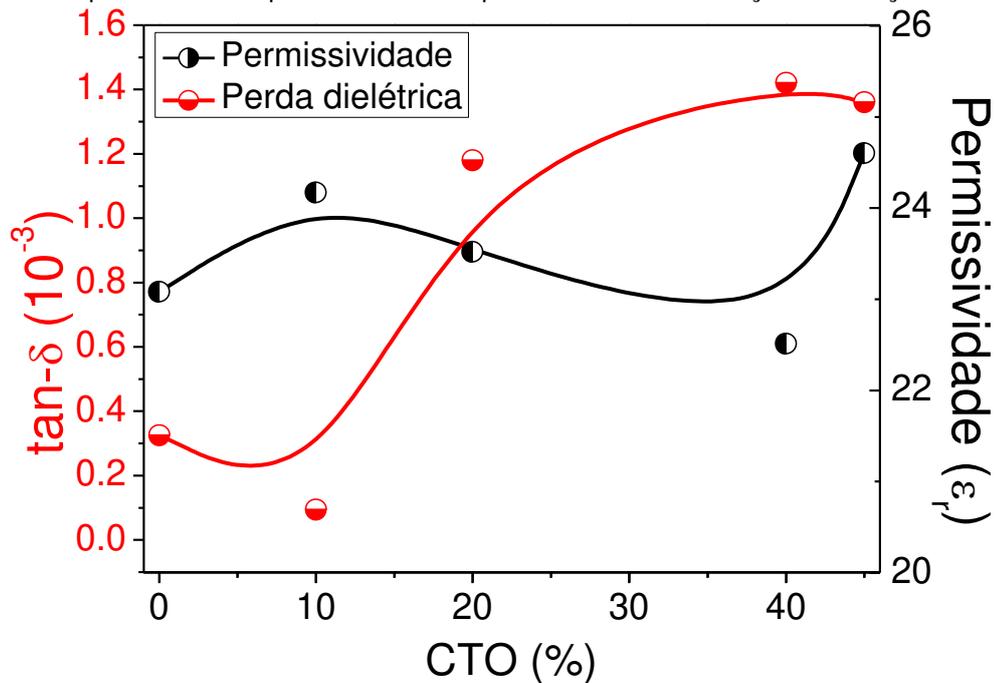
As propriedades dielétricas (ϵ_r , $\tan\delta$ e $Q_d \times f_r$) foram estudadas utilizando o método desenvolvido por Hakki-Coleman(78) observando o modo transversal elétrico (TE_{011}). Através das informações obtidas pela técnica apresentadas na Tabela 17 é possível afirmar que o acréscimo de CTO provocou um leve aumento da permissividade dielétrica (ϵ_r) nas amostras ZNO10, ZON20 e ZNO45. Sendo o maior valor encontrado na amostra ZNO45 ($\epsilon_r = 24.60$) e o menor valor na amostra ZNO40 ($\epsilon_r = 22.51$). Este fato está de acordo com a literatura, ou seja, conforme o ϵ_r aumenta a sua frequência de ressonância diminui. Isso ocorre devido a permissividade determinar a velocidade de propagação da onda eletromagnético no interior do material, considerando que as dimensões das amostras obedecem a relação raio/altura próximo de 1, como descreve a técnica, o deslocamento da frequência estaria associada a permissividade da amostra em estudo (29,42,43). Já a tangente de perdas diminui de forma expressiva na amostra ZNO10 ($\tan\delta = 9.44 \cdot 10^{-5}$) enquanto que os demais compósitos permanecem na ordem de 10^{-3} . A presença de porosidade no material como visto nas micrografias, Figura 28, promove o surgimento de cavidades que aumentam a umidade e, conseqüentemente, a tangente de perdas dielétrica, indicando assim, maior dissipação de energia elétrica e diminuição do fator de qualidade (43,76), além da presença de fases de menor permissividade. Este fato é observado nas amostras estudadas e podem ser identificados através da Figura 28 que apresenta morfologia irregular e grãos pouco definidos, principalmente, nas amostras ZNO20. ZNO40. ZNO45. Enquanto na amostra ZNO10 a porosidade diminui influenciando fortemente na queda da $\tan\delta$. O fator de qualidade segue a ordem inversa da tangente de perdas tendo seu maior valor na amostra ZNO10 ($Q_d \times f_r = 68980.47$ GHz).

Tabela 17: Parâmetros das amostras na região da micro-onda obtidos pelo método Hakki-Coleman para todas as amostras.

Amostras	ϵ_r	d (mm)	h (mm)	$\tan\delta$ (10^{-3})	f_r (GHz)	$Q_d \times f_r$ (GHz)	τ_f (ppm/°C)
ZNO	21,05	13,06	6,58	0,325	4,37	13508,90	-88,95
ZNO10	22,45	13,14	6,55	0,094	4,23	45135,45	-74,93
ZNO20	21,10	13,27	6,65	1,18	4,30	3662,73	-64,32
ZNO40	24,82	13,38	6,89	1,42	3,92	2775,99	-55,70
ZNO45	22,73	13,42	6,73	1,36	4,11	3046,99	-8,16

* ϵ_r (Permissividade dielétrica). D (Diâmetro). H (Altura). $\tan\delta$ (Tangente de perda). Q_d (Fator de qualidade). f_r (Frequência ressoante) e τ_f (Estabilidade térmica).

Figura 56 - Comportamento de perda dielétrica e permissividade em função das adições



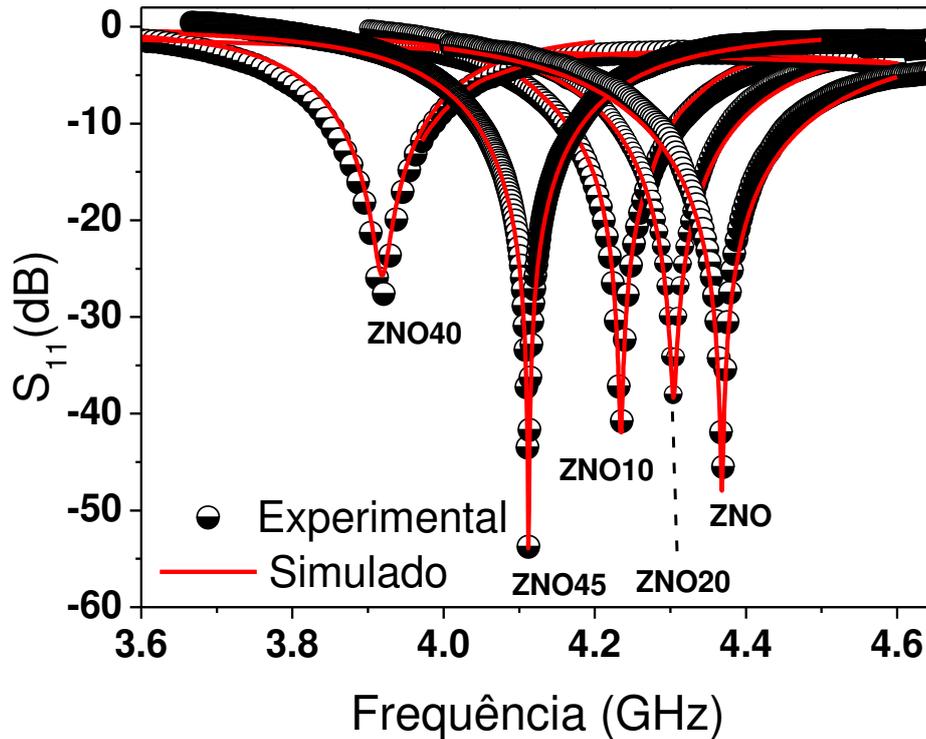
Fonte: Dados da pesquisa.

8.3.3 Simulação numérica usando o HFSS

8.3.3.1 Perda dielétrica (simulação numérica)

Com os dados obtidos e utilizando o método de elementos finitos (FEM) e simulação numérica (Ansoft HFSS®) foi possível obter os parâmetros de campo distante (diretividade, ganho e eficiência) e outros parâmetros de antena (Coeficiente de Reflexão de Energia (Γ_{pwr}), coeficiente de transmissão de energia T_{pwr} , Voltage Standing Wave Ratio (VSWR), Perda de retorno (S_{11}) e eficiência de radiação (Eff)) de todas as amostras. Vale ressaltar que esses dados fornecem os padrões de operação dos materiais como DRA. A simulação numérica também é utilizada como uma forma de corroborar dados obtidos comparando os resultados experimentais e simulados do coeficiente de reflexão (S_{11}) e carta de Smith.

Figura 57 - Coeficiente de reflexão (S_{11}) da fase pura (ZNO) e após adições de 10% (ZNO10), 20%(ZNO20), 40%(ZNO40) e 45% (ZNO45) em mol de CTO.



Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 57 mostra os resultados experimentais e simulados do coeficiente de reflexão em que vale destacar a excelente concordância entre estes resultados. A coeficiente de reflexão (S_{11}) relaciona a potência incidente e a potência refletida, desta forma este parâmetro indica a perda de energia devido a descontinuidade na linha de transmissão/dispositivo. Em aplicações como DRA é necessário que a coeficiente de reflexão tenha um valor abaixo de -10dB(43,46) e todas as amostras analisadas neste estudo demonstraram esse perfil, proporcionando sua aplicação como antena. As amostras apresentam uma boa concordância, tanto para o parâmetro S_{11} quanto para a largura de banda, BW, apresentando valores de erro bem baixos ($\pm 1\%$) com exceção da amostra ZNO20 que apresentou erro em torno de 10%. Quanto menor o valor do coeficiente de reflexão mais energia está sendo transmitida e menos energia é perdida por descontinuidade(46). A Figura 21 apresenta também o deslocamento da frequência ressonante. Através do gráfico é possível observar que os compósitos possuem frequências menores que a amostra pura. Vale destacar que as frequências ressonantes do modo dominante ($HE_{11\delta}$) estão de acordo com a Equação 03. A Tabela 18 apresenta coeficiente de reflexão (S_{11}), frequência ressonante (f_r) e largura de

banda (BW). As frequências ressonantes das amostras ZNO, ZNO10, ZNO20, ZNO45 fazem parte da banda C (4 – 8 GHz), enquanto a amostra ZNO40 pertence a banda S (2 – 4 GHz)(44). Também pode ser observada a excelente concordância entre as frequências experimentais e simuladas já que todas apresentaram erro padrão bem abaixo de 0.1%, com destaque para as amostras ZNO (erro = 0.008%) e ZNO45 (erro = 0.009%).

Tabela 18: Parâmetros experimentais e simulados das amostras operando como antena dielétrica cilíndrica.

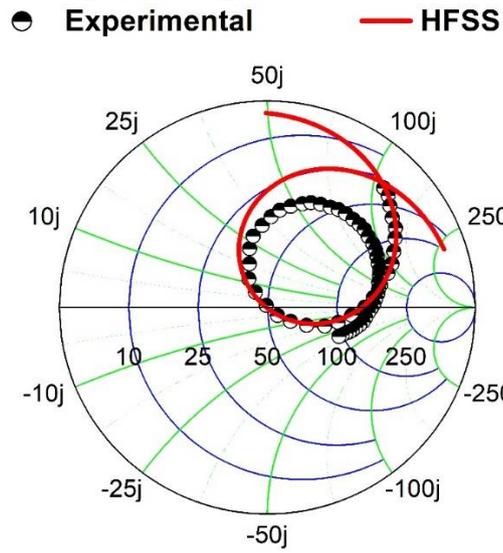
Amostra	f _r (GHz)			S11 (dB)			BW (MHz)		
	Exp.	Simu.	erro (%)	Exp.	Simu.	erro (%)	Exp.	Simu.	erro (%)
ZNO	4,369	4,368	0,008	-49,50	-49,46	0,073	175,92	181,80	3,34
ZNO10	4,234	4,232	0,044	-41,93	-41,92	0,298	143,11	139,44	2,56
ZNO20	4,303	4,304	0,014	-38,02	-34,20	10,04	147,51	138,60	6,15
ZNO40	3,870	3,871	0,025	-31,74	-31,00	2,324	102,36	105,67	3,22
ZNO45	4,112	4,112	0,009	-54,35	-54,29	0,124	131,47	136,11	3,53

Fonte: Dados da pesquisa

8.3.3.2 Impedâncias dielétricas (simulação numérica)

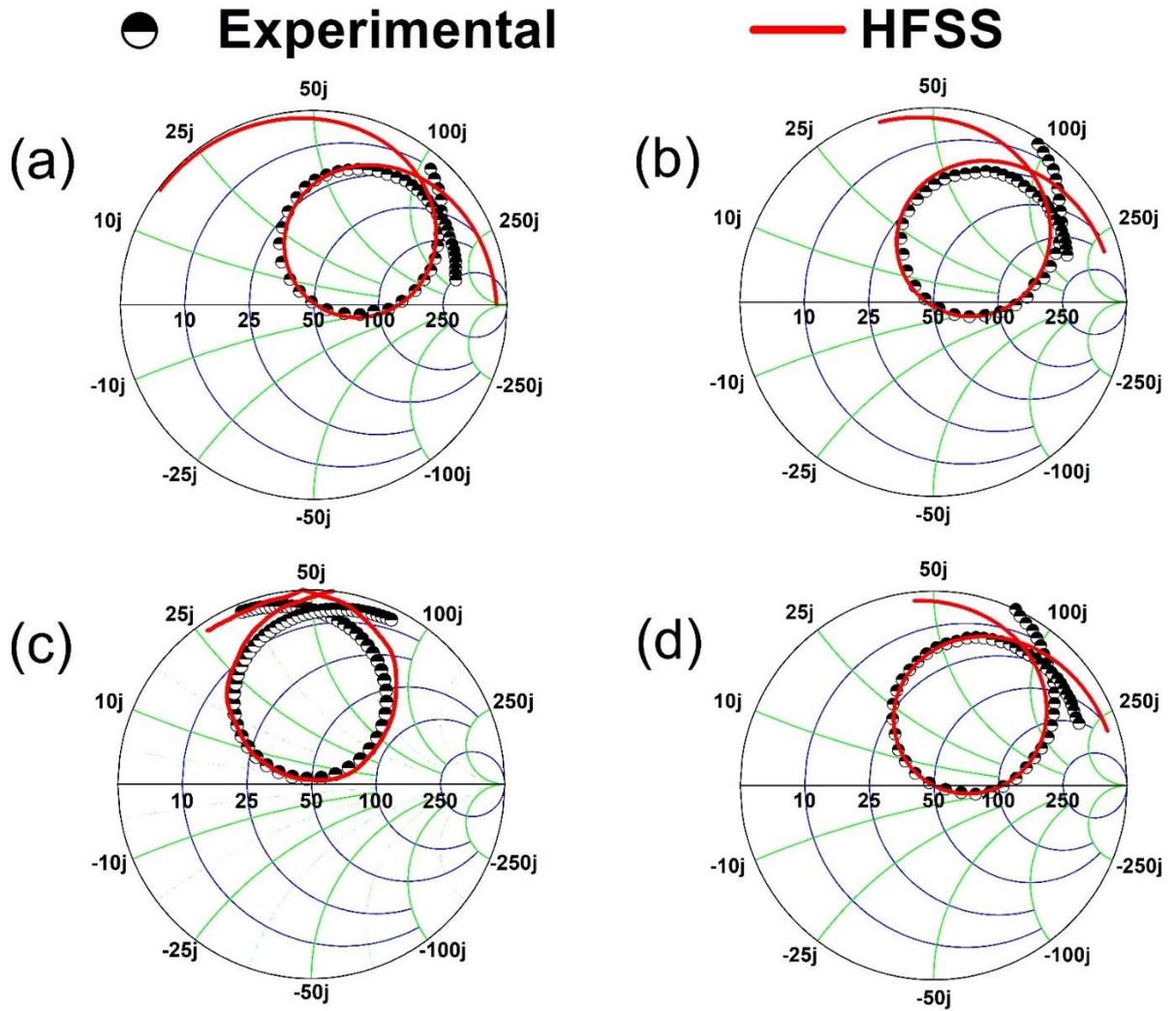
A Figura 60 e Figura 61 mostram os espectros experimentais e simulados da parte real $Z_{RE}(\Omega)$ e imaginária $Z_{IM}(\Omega)$ das impedâncias. Através destas informações foi possível construir as cartas de Smith, Figura 58. Todas as amostras apresentaram uma boa concordância entre experimental e calculado com pico de ressonância na região entre 4.09 ~ 4.18GHz, Figura 23. A Figura 59 apresenta a Carta de Smith para a amostra termicamente estável, ZNO45. Nesta é possível perceber um caráter predominantemente indutivo com regiões semicirculares encontradas acima do eixo horizontal, impedância real.

Figura 58 - Carta de Smith da matriz cerâmica ZNO.



Fonte: Dados da pesquisa.

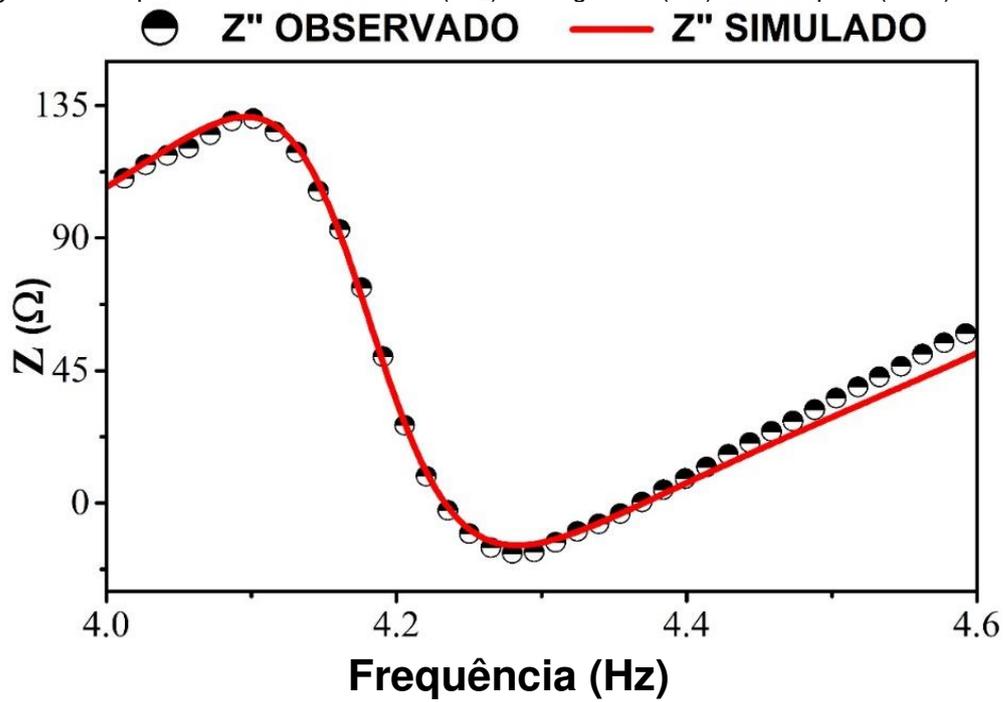
Figura 59 - Carta de Smith da matriz cerâmica ZNO.



Fonte: Dados da pesquisa.

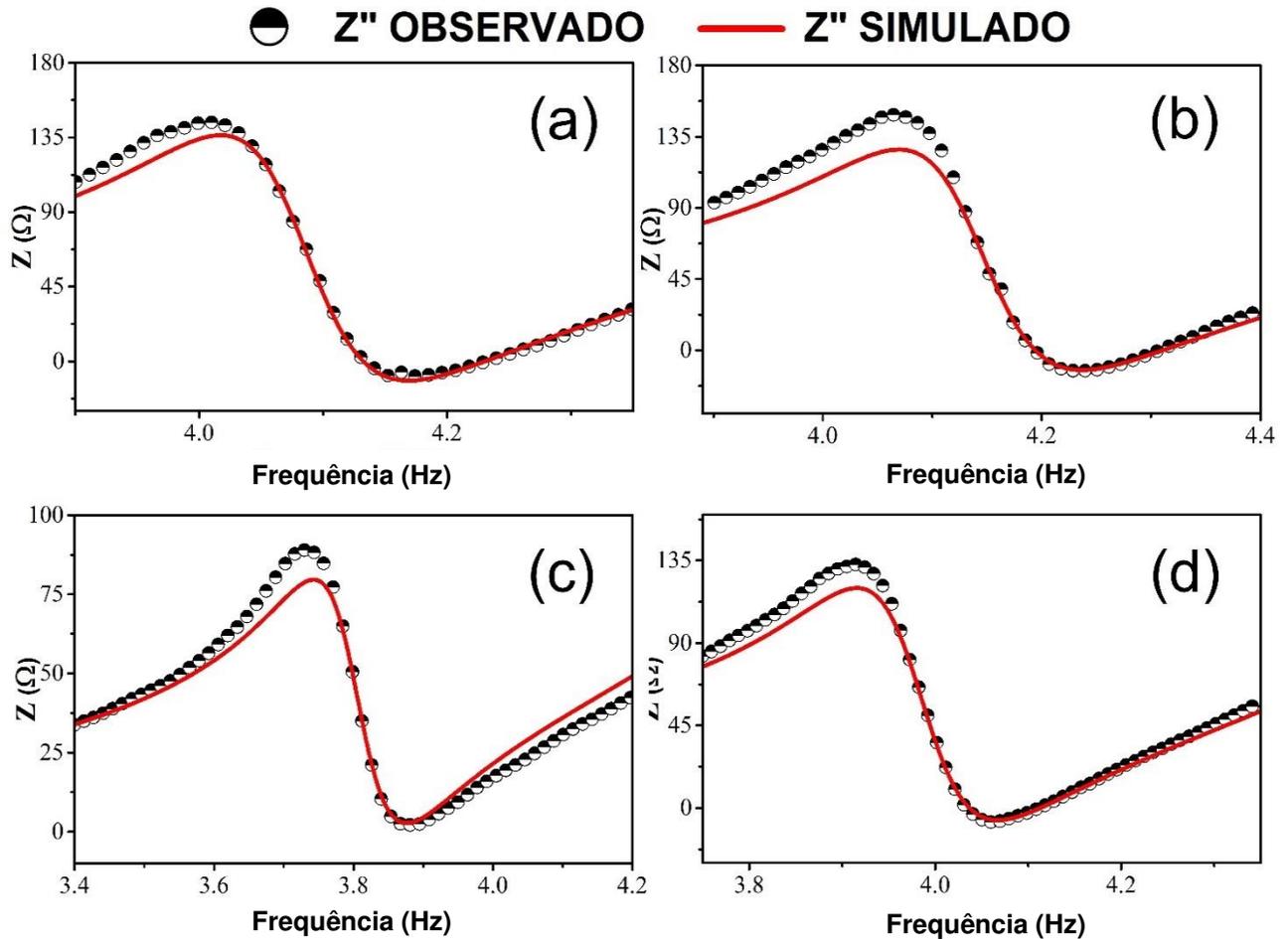
Nota-se ainda que há um bom ajuste entre os resultados experimentais e simulados, importante ressaltar que todas as amostras apresentaram comportamento similares. Outro fator relevante é que todas as amostras cortam o eixo real em $\sim 50 \Omega$, promovendo a correspondência da impedância com a linha de alimentação(119).

Figura 60 - Impedância de entrada real (Z_{RE}) e imaginária (Z_{IM}) da fase pura (ZNO).



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 61 - Impedância de entrada das adições ZNO10(a), ZNO20(b), ZNO40(c) e da fase termicamente estável ZNO45(d).



Fonte: Dados da pesquisa.

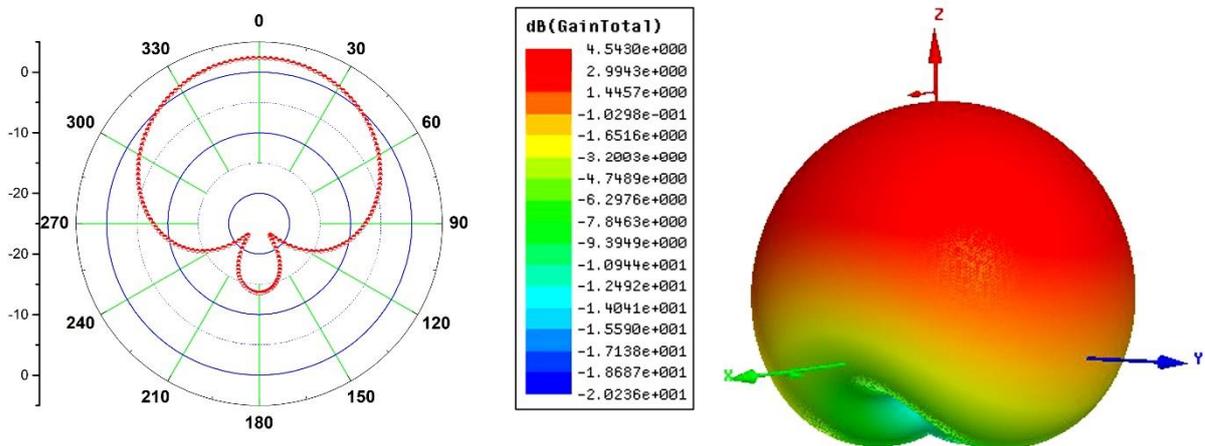
A partir da simulação realizada os parâmetros de campo distantes das antenas foram obtidos e são mostrados na Tabela 8.

Tabela 19: Diâmetro, Altura, Directividade, Ganho, Coeficiente de reflexão (Γ); Voltage standing wave ratio (VSWR); Coeficiente de energia de reflexão (Γ_{pwr}); Coeficiente de energia de transmissão (T_{pwr}); Eficiência de radiação (Eff); Determinados a partir da simulação.

Amostra	D (mm)	H (mm)	Direc. (dBi)	Ganho (dBi)	Γ	VSWR	Γ_{pwr}	T_{pwr}	Eff. (%)
ZNO	13,06	6,58	4,58	4,54	$3,35 \times 10^{-3}$	1,0067	$1,1 \times 10^{-5}$	0,99998	98,92
ZNO10	13,14	6,55	6,17	6,15	$8,00 \times 10^{-3}$	1,0161	$6,4 \times 10^{-5}$	0,99993	99,44
ZNO20	13,27	6,65	5,75	5,72	$12,55 \times 10^{-3}$	1,0254	$15,7 \times 10^{-5}$	0,99984	99,41
ZNO40	13,38	6,89	6,18	6,03	$25,86 \times 10^{-3}$	1,0530	$66,8 \times 10^{-5}$	0,99933	96,64
ZNO45	13,42	6,73	5,60	5,57	$1,91 \times 10^{-3}$	1,0038	$0,3 \times 10^{-5}$	0,99999	99,26

Fonte: Dados da pesquisa

Figura 62 - Campo distante da amostra ZNO45.



Fonte: Obtido do programa HFSS.

Estes resultados são extremamente importantes para a análise e caracterização das amostras como DRAs. Da Tabela 19 observa-se que o valor numérico da *Voltage Standing Wave Ratio* (VSWR) de todas as amostras está bem próximo de 1. Isto implica dizer que grande parte da energia é transmitida e pouca parte dessa energia se perde por reflexão. O coeficiente de reflexão de energia (Γ_{pwr}) indica o quanto de energia é perdida por reflexão. No presente trabalho é possível observar que todas as amostras possuem valores muito próximos a zero. Nas amostras ZNO20 e ZNO40 os valores são da ordem de ($\Gamma_{pwr} = 10^{-4}$), já para as amostras ZNO e ZNO10 os valores são de ($\Gamma_{pwr} = 10^{-5}$), por sua vez na amostra ZNO45 o valor mais expressivo ($\Gamma_{pwr} = 10^{-6}$). Já o coeficiente de transmissão de energia (T_{pwr}) indica o quanto de potência é transmitida como função da incompatibilidade na linha de transmissão (38,118,119), ou seja, quanto mais próximo de 1 for esse valor maior será a transmissão de energia e menor a perda devido ao descasamento de impedâncias. Os resultados das amostras mostram excelentes resultados para este parâmetro com todas as amostras com valores muito próximo a 1. Este fato está de acordo com a análise feita nos parâmetros anteriores. E por fim, observa-se que a eficiência de radiação está acima de 96% para todas as amostras, destacam-se ZNO10, ZNO20 e ZNO45 todas com eficiência acima de 99%. Estes valores são muito melhores do que outros encontrados na literatura em que outras cerâmicas foram usadas para a fabricação de DRAs. (87,120,121)

Em síntese, merece destaque especial a amostra ZNO45, pois obteve a maior permissividade dielétrica ($\epsilon_r = 24.60$), um baixo valor da tangente de perdas ($\tan\delta = 1.36 \cdot 10^{-3}$), melhor valor do coeficiente de temperatura de frequência de ressonância ($\tau_f = - 8.16 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$), a menor perda de retorno ($S_{11} = - 54.35 \text{ dB}$), o menor valor coeficiente de reflexão de energia ($\Gamma_{pwr} = 3 \cdot 10^{-6}$) e, conseqüentemente, o maior valor coeficiente de transmissão de energia (T_{pwr}). Assim, através das análises, é possível inferir que as amostras podem operar como dispositivos eletrônicos, tanto na banda S (ZNO40) satélites de comunicação e/ou radares meteorológicos, quanto na banda C (ZNO, ZNO10, ZNO20, ZNO45) satélites geoestacionários (GEO) e/ou sistemas de rádio terrestres (44)[29-35].

9 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou a síntese e a análise das propriedades dielétricas da cerâmica ZnNb_2O_6 obtida através do método convencional de síntese do estado sólido. As propriedades do material foram investigadas em diferentes regiões do espectro eletromagnético sendo elas as regiões da micro-ondas e da rádio frequência assim como as adições com CaTiO_3 .

A difração de Raios – X, juntamente com o refinamento Rietveld, demonstrou que essa cerâmica foi obtida com formação de fases secundárias, CaNb_2O_6 , Zn_2TiO_4 e $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$, com o aumento da adição de CaTiO_3 . O estudo na região da micro-onda mostrou que a fase pura ZNO apresentou um $\tau_f = - 88.95$ ppm/ $^\circ\text{C}$, e as adições de CTO contribuíram para o aumento gradativo desse parâmetro chegando ao valor de $\tau_f = - 8.16$ ppm/ $^\circ\text{C}$ na amostra ZNO45, o resultado mostrou que, imprescindível, a amostra pode ser utilizada para miniaturização em dispositivos eletrônicos na região de micro-ondas. Foi possível perceber que a tangente de perdas diminui de forma expressiva em ZNO10 ($\tan\delta = 9.44 \cdot 10^{-5}$), enquanto para as demais amostras permanecem na ordem de 10^{-3} . Já o fator de qualidade segue a ordem inversa da tangente de perdas tendo seu maior valor na amostra ZNO10 ($Q_d \times f_r = 68980.47$ GHz).

Os estudos realizados na região da rádio frequência apresentaram propriedades dielétricas à temperatura ambiente interessantes. A constante dielétrica apresentou valores de permissividade estáveis e acima de 20, $\epsilon' > 20$, para todas as amostras e em diferentes frequências a baixas $\text{tg}\delta$. Ainda sobre as propriedades dielétricas, foi observado o comportamento da permissividade com o aumento da frequência, apresentado a desativação de dipolos. As amostras apresentam energia de ativação, E_a , entre 1.3 e 1.9 eV, associada aos fenômenos de transporte de carga. A estabilidade térmica capacitiva foi avaliada em diferentes frequências apresentando valor 14. 88ppm. $^\circ\text{C}$, para a amostra ZNO20 à 1M. Os diagramas de Nyquist foram simulados, a partir de modelo de circuito elétrico com duas associações de R-CPE, representando os fenômenos elétricos das microestruturas, os modelos seguiram a relaxação do tipo não-Debye com valores de CPE para $-n$ entre 0.4 e 0.8 o que sugere um comportamento capacitivo e do tipo elemento de Warburg.

Na simulação numérica observou-se que todas as amostras apresentaram uma perda de retorno (S_{11}) menor que - 10 dB e ganho entre 4dBi e 6dBi com largura

de banda de 100 – 170 MHz. Os valores (VSWR) e coeficientes de transmissão de energia (T_{pwr}) de todas as amostras está bem próximo de 1, juntamente com o coeficiente de reflexão de energia (Γ_{pwr}) muito próximo a zero. A eficiência de radiação está acima de 96% demonstrando a eficácia do procedimento realizado e sugere a aplicação destes materiais em circuitos de MO. Pelos resultados apresentados é possível observar que as amostras podem operar como antenas em dispositivos eletrônicos onde o ZNO40 poderia ser utilizado em dispositivos que operam na banda S, enquanto os demais compostos poderiam ser aplicados em dispositivos que atuem na banda C. Ressaltando a eficiente da estabilidade térmica da frequência ressonante da amostra ZNO45.

Por fim, os resultados demonstram que os materiais analisados, na região da rádio frequência podem ser promissores candidatos para uso como elementos de circuitos eletrônicos que operem, de forma eficiente na região, e, na região da micro-onda, como antenas ressoadoras dielétricas de alto ganho.

10 PERSPECTIVAS

Para projetos futuros os materiais serão submetidos a outras técnicas a fim de esclarecer comportamentos anômalos e enriquecer a pesquisa, tais como:

- ❖ Realizar análise estrutural mais detalhada das amostras a partir da técnica de espectroscopia Raman para poder explicar eventuais fases secundárias nas amostras;
- ❖ Realizar estudos de luminescência da fase ZnNb_2O_6 ;
- ❖ Sintetizar as amostras em temperaturas mais brandas, utilizando material fundente e avaliar o efeito sobre suas propriedades dielétricas.

REFERÊNCIAS

- 1 HACHE, E.; Seck, G.S.; *et al.* Critical raw materials and transportation sector electrification: A detailed bottom-up analysis in world transport. **Applied Energy**, v. 240, n. February, p. 6–25, 2019.
- 2 DU, M.; SUN, Y.; *et al.* Smart Construction of an Intimate Lithium | Garnet Interface for All-Solid-State Batteries by Tuning the Tension of Molten Lithium. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 31, p. 1–8, 2021.
- 3 CHEN, P.; WANG, D.; *et al.* Design of UWB Wearable Conformal Antenna Based on Jean Material. **International Journal of Antennas and Propagation**, v. 2022, 2022.
- 4 WU, F.; ZHOU, D.; *et al.* Design and Fabrication of a Satellite Communication Dielectric Resonator Antenna with Novel Low Loss and Temperature-Stabilized (Sm_{1-x}Cax) (Nb_{1-x}Mox)O₄ (x = 0.15-0.7) Microwave Ceramics. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 1, p. 104–115, 2023.
- 5 WU, F.F.; ZHOU, D.; *et al.* Design and Fabrication of a C-Band Dielectric Resonator Antenna with Novel Temperature-Stable Ce(Nb_{1-x}V_x)NbO₄(x = 0-0.4) Microwave Ceramics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 43, p. 48897–48906, 2022.
- 6 ZHU, H.; CHENG, J.H.; *et al.* Cold plasma enhanced natural edible materials for future food packaging: structure and property of polysaccharides and proteins-based films. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 63, n. 20, p. 4450–4466, 2023.
- 7 SILANO, V.; BARAT Baviera, J.M.; *et al.* Update of the risk assessment of ‘wood flour and fibres, untreated’ (FCM No 96) for use in food contact materials, and criteria for future applications of materials from plant origin as additives for plastic food contact materials. **EFSA Journal**, v. 17, n. 11, 2019.
- 8 HANNINEN, P.; HARMA, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- 9 MERKX, E.P.J.; KOLK, E. Van Der Method for the Detailed Characterization of Cosputtered Inorganic Luminescent Material Libraries. **ACS Combinatorial Science**, v. 20, n. 11, p. 595–601, 2018.
- 10 CALLISTER, W.D.; WILEY, J.; *et al.* **Materials Science and Engineering: An introduction**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- 11 ELLIS, E.C. New views on ancient peoples. **Science**, v. 374, n. 6571, p. 1061, 2021.
- 12 RODRÍGUEZ, José A., M.F.G. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

- 13 REDDY, B.A.N.; DEVI, G.S.; *et al.* Studies on gas sensing behavior of ZnNb₂O₆ nano composite towards hydrogen. **Materials Today Communications**, v. 15, n. February, p. 30–35, 2018.
- 14 BENCZE, L.; SINGHEISER, L.; *et al.* Thermodynamic perspective of Sr-related degradation issues in SOFCs. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 15, n. 2, p. 380–390, 2017.
- 15 KHANH, N.D.; NAKAJIMA, T.; *et al.* Nanometric square skyrmion lattice in a centrosymmetric tetragonal magnet. **Nature Nanotechnology**, v. 15, n. 6, p. 444–449, 2020.
- 16 SHAHGHOLI, N.; ASADIAN, K.; *et al.* Microstructural and microwave dielectric properties of ZnNb₂O₆ ceramics prepared through microwave sintering. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART A, p. 14335–14339, 2014.
- 17 HUH, Y.S.; RAJU, G.S.R.; *et al.* Enhanced green upconversion luminescence properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped strontium gadolinium silicate oxyapatite phosphor. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, p. 13852–13857, 2018.
- 18 HE, A.; XI, Z.; *et al.* The upconversion photoluminescence and temperature sensing abilities of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-9PbTiO₃ crystals induced by Er³⁺/Yb³⁺ doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 782, p. 936–942, 2019.
- 19 SUN, J.; WANG, S.T.; *et al.* Colossal and relaxor-like dielectric behaviors in SrCrO₄ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 764, p. 300–306, 2018.
- 20 HE, L.; ZENG, X.; *et al.* Near-infrared deep brain stimulation via upconversion nanoparticle-mediated optogenetics. **Science**, v. 359, n. 6376, p. 679–684, 2018.
- 21 HAKEEM, M.A.; JACKSON, D.E.; *et al.* High Pressure Raman , Optical Absorption , and Resistivity Study of. **Inorganic Chemistry**, v. 57, p. 7550–7557, 2018.
- 22 SEOK, T.J.; JAMSHIDI, A.; *et al.* Mass-producible and efficient optical antennas with CMOS-fabricated nanometer-scale gap. **Optics Express**, v. 21, n. 14, p. 16561, 2013.
- 23 SMITH, W.F.; HASHEMI, J. **Fundamentos Da Engenharia E Ciencia Dos Materiais**. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2012.
- 24 ZHANG Xianhao, GUO Kang, L.Z. Antenna Modeling and Simulation Method Analysis and Research Antenna Modeling and Simulation Method Analysis and. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1, p. 13, 2021.
- 25 BAKAR, K.B.A.; ZUHRA, F.T.; *et al.* A Review on the Immediate Advancement of the Internet of Things in Wireless Telecommunications. **IEEE Access**, v. 11, n. January, p. 21020–21048, 2023.
- 26 BASSETT, N.; RAPETTI, D.; *et al.* Characterizing the radio quiet region behind

- the lunar farside for low radio frequency experiments. **Advances in Space Research**, v. 66, n. 6, p. 1265–1275, 2020.
- 27 LI, C.; DUAN, Y.; *et al.* Adjustable Dielectric Resonator Antenna With Parasitic Elements for 5G SAGOI-IoT Applications. **IEEE Internet of Things Journal**, v. 10, n. 11, p. 9262–9272, 2023.
- 28 XU, J.; BI, K.; *et al.* A dual-band microwave filter design for modern wireless communication systems. **IEEE Access**, v. 7, p. 98786–98791, 2019.
- 29 LUK, K.; LEUNG, K. **Dielectric Resonator Antennas**. Research Studies Press LTD., 2003.
- 30 LEI, Y.; YIN, Y.; *et al.* Preparation and properties of ZnTiNb₂O₈ microwave dielectric ceramics. **Advanced Materials Research**, v. 217–218, p. 1235–1238, 2011.
- 31 ZHANG, Z.; SANG, L.; *et al.* Enhancement of magnetic sensing performance of diamond resonators coupling with magnetic-strictive FeGa films by various interlayers. **Carbon**, v. 200, n. September, p. 401–409, 2022.
- 32 LUNTZ-Leybman, V.; FREUND, R.K.; *et al.* Fundamentals of Ceramics. **European Journal of Pharmacology**, v. 185, n. 2–3, p. 239–242, 1990.
- 33 KINGERY, W.D.; BOWEN, K.H.; *et al.* **Introduction to Ceramics**. 2014.
- 34 RAHAMAN, M.N. Ceramic Processing and Sintering. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.
- 35 LIOU, Y.C.; WU, Y.C. Microwave Dielectric Properties of ZnNb₂O₆-SrTiO₃ Stacked Resonators. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 4, p. 2387–2392, 2017.
- 36 RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering**. New York: Taylor & Francis, 2006.
- 37 L.KANG, S.-J. **Sintering - Densification, Grain Growth and Microstructure**. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- 38 FAÇANHA, M.X.; CARMO, F.F. do; *et al.* A novel white-light emitting BaBi₂Nb₂O₉: Li⁺/Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ upconversion phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 204, n. August, p. 539–547, 2018.
- 39 DAI, J.; ZHANG, C.; *et al.* Low-temperature synthesis of ZnNb₂O₆ powders via hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1211–1214, 2012.
- 40 MONDAL, M.; RAI, V.K. An effective way to enhance upconversion emission and temperature sensing via Zn²⁺ incorporation in Er³⁺-Yb³⁺:YMoO₄ nanophosphors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60, p. 125–132, 2018.
- 41 SILVA, A.L.A. Da; CASTRO, G.G.G.; *et al.* Synthesis of Sr-doped

- LaCrO₃ powders by combustion method: Influence of the fuel agent. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 1, p. 33–38, 2012.
- 42 KAO, K.C. **Dielectric phenomena in solids**. San Diego: Elsevier B.V, 2004.
- 43 SEBASTIAN, M.T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. Oxford: Elsevier, 2008.
- 44 RIBEIRO, J.A.J. **Engenharia de Microondas - Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Érica, 2012.
- 45 JERRY Fiedziuszko, S. Dielectric Resonators. In: **The RF and Microwave Handbook: RF and Microwave Passive and Active Technologies**. 2007, p. 4-1-4–18.
- 46 POZAR, D.M. **Microwave Engineering**. John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- 47 JONSCHER, A.K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 14, p. R57–R70, 1999.
- 48 CHEN, L.F.; Ong, C.K.; *et al.* **Measurement and Materials Characterization**. Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- 49 KUMAR, A.V.; SUBRAMANIAN, V.; *et al.* Enhanced microwave dielectric properties of ZnNb₂O₆ by heterovalent ion substitution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 944, p. 169202, 2023.
- 50 LI, H.B.; LI, Q.J.; *et al.* Internal and external relaxations in ZnNb₂O₆ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 10, p. 2513–2518, 2016.
- 51 YANG, H.; ZHANG, S.; *et al.* Intrinsic dielectric properties of columbite ZnNb₂O₆ ceramics studied by P–V–L bond theory and Infrared spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 9, p. 5365–5374, 2019.
- 52 CHAUDHARY, S.; DEVI, S.; *et al.* Enhancing structural, optical, magnetic, dielectric and impedance properties of Ba_{0.95}Sr_{0.05}Ca₅Ti₂-xFe_xNb₈O₃₀ tungsten bronze ferroelectric ceramic through Fe/Ti ratio on optimization for the advanced device applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 312, n. October 2023, p. 128580, 2024.
- 53 LI, L.; LI, Y.; *et al.* Developing high-Q × f value MgNb₂-xTaxO₆ (0 ≤ x ≤ 0.8) columbite ceramics and clarifying the impact mechanism of dielectric loss: Crystal structure, Raman vibrations, microstructure, lattice defects, chemical bond characteristics, structural parameters, and mi. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 146, p. 186–199, 2023.
- 54 KHATUN, A.A.; TAKEI, T.; *et al.* Synthesis and characterization of columbite type solid solution structured niobate Mg_{1-x}Ca_xNb₂O₆. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 131, n. 8, p. 23026, 2023.
- 55 TYAGI, A.; BOTELLA, P.; *et al.* High-temperature and high-pressure study on columbite structured ZnNb₂O₆. **Results in Physics**, v. 60, n. March, 2024.

- 56 ANTONIETTI, V.; KINAST, E.J.; *et al.* Structure refinement of mixed oxides $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_6$. v. 62, p. 1239–1242, 2001.
- 57 AMONPATTARATKIT, P.; ANANTA, S. Effects of calcination conditions on phase formation and particle size of $\text{Zn}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ powders synthesized by solid-state reaction. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 40, n. 1, p. 135–142, 2013.
- 58 GUO, M.; LI, Y.; *et al.* Low-temperature sintered $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-CaTiO}_3$ ceramics with near-zero τ_f . **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 728–734, 2014.
- 59 PULLAR, R.C. The synthesis, properties, and applications of columbite niobates ($\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$): A critical review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 3, p. 563–577, 2009.
- 60 PULLAR, R.C.; VAUGHAN, C.; *et al.* The effects of sintering aids upon dielectric microwave properties of columbite niobates, $\text{M}^{2+} + \text{Nb}_2\text{O}_6$. p. 1–6, 2004.
- 61 ASADIAN, K.; SHAHGHOLI, N.; *et al.* The Effect of Using Microwave Synthesized ZnNb_2O_6 Powders on the Dielectric Properties of Sintered Products. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 12, p. 7151–7158, 2018.
- 62 LUNA, Y. De; MA, S.; *et al.* Highly Stable Free-standing Cobalt Niobate with Orthorhombic Structure as Anode Material for Li-ion Batteries. **ChemElectroChem**, v. 11, n. 4, 2024.
- 63 RAHAMAN, M.Z.; GE, S.; *et al.* One-Dimensional Molecular Metal Halide Materials: Structures, Properties, and Applications. **Small Structures**, v. 2, n. 4, p. 1–14, 2021.
- 64 WONG, Y.J.; HASSAN, J.; *et al.* Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO_3 ceramic prepared by solid state reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 138–144, 2013.
- 65 CHEN, W. A/B Site Modified CaTiO_3 Dielectric Ceramics for Microwave Application. **Communications of the American Ceramic Society**, v. 1155, n. 20816, p. 1153–1155, 2006.
- 66 SILVA, M.A.S.; OLIVEIRA, R.G.M.; *et al.* 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.
- 67 YANG, S.; LI, L.; *et al.* Temperature dependence of τ_f and its origin in $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ microwave dielectric composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. May, p. 5718–5725, 2022.
- 68 LIU, H.; LIU, Y.; *et al.* A high-performance, temperature-stable $\text{Mg}_{1.99}\text{Ga}_{0.01}\text{Si}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_4\text{-CaTiO}_3$ microwave dielectric ceramic and its 5 G/6 G waveguide filter. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 16, p. 7471–7477, 2023.
- 69 LIMA Batista, A.M. de; MIRANDA, M.A.R.; *et al.* Synthesis of cerium oxide (CeO_2) by co-precipitation for application as a reference material for X-ray powder

- diffraction peak widths. **Powder Diffraction**, v. 33, n. 1, p. 21–25, 2018.
- 70 ATKINS, P.W.; PAULA, J. De Atkins' Physical Chemistry, 8th Ed.; Oxford University Press. **Oxford University Press**, p. 908, 2006.
- 71 B. D., C.; STOCK, S.R. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: Addison - Wesley Publishing, 2001.
- 72 SIVAKAMI, R.; DHANUSKODI, S.; *et al.* Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO₂ by Williamson-Hall and size-strain plot methods. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 152, p. 43–50, 2016.
- 73 Ståhl, K. **Powder diffraction and the Rietveld Method**. Lyngby: 2008.
- 74 HAMMOND, C. (Institute of M.R. The Basics of Crystallography and Diffraction. **Journal of Microscopy**, v. 190, n. 3, p. 392–393, 1998.
- 75 MALISKA, A.M. Microscopia Eletrônica de Varredura. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**, p. 98, 2000.
- 76 GEORGE, S.; Anjana, P.S.; *et al.* Dielectric, mechanical, and thermal properties of low-permittivity polymer-ceramic composites for microelectronic applications. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, n. 4, p. 461–474, 2010.
- 77 ARMSTRONG, R.D. Impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 5, p. 725, 1988.
- 78 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, 1960.
- 79 PUROHIT, V.; PADHEE, R.; *et al.* Dielectric and impedance spectroscopy of Bi(Ca_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramic. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 3993–3999, 2018.
- 80 MACDONAL, J.R. Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid State Materials and Systems. In: **Wiley**. New York: v.1.1987,
- 81 MAGAR, H.S.; HASSAN, R.Y.A.; *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications. **Sensors**, v. 21, n. 19, 2021.
- 82 ABREU, R.F.; SATURNO, S.O.; *et al.* Study of electrical properties with temperature variation by complex impedance spectroscopy (CIS) and effects on the Ba₂TiSi₂O₈–TiO₂ matrix. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 130, n. 2, 2024.
- 83 FILHO, J.M.S.; RODRIGUES Junior, C.A.; *et al.* Impedance Spectroscopy Analysis of Mg₄Nb₂O₉ Ceramics with Different Additions of V₂O₅ for Microwave and Radio Frequency Applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 7,

- p. 4344–4352, 2017.
- 84 Losey, M.W.; Kelly, J.J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. 2007.
 - 85 PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Boston: 2006.
 - 86 JUNKER, G.P.; KISHK, A.A.; *et al.* Input impedance of dielectric resonator antennas excited by a coaxial probe. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 42, n. 7, p. 960–966, 1994.
 - 87 LUO, W.; LI, L.; *et al.* Structural, Raman spectroscopic and microwave dielectric studies on high-Q materials in Ge-doped ZnTiNb₂O₈ systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 969–974, 2018.
 - 88 KHADHRAOUI, I.; BEN, T.; *et al.* Skin exposed 5 GHz antenna safety challenges and radiation performances analysis based on method of moments. **Journal of Computational Electronics**, v. 20, n. 3, p. 1363–1372, 2021.
 - 89 MAI, H.; CHEN, J. A Hybrid Algorithm Based on FDTD and HIE-FDTD Methods for Simulating Shielding Enclosure. **IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility**, v. 60, n. 5, p. 1393–1399, 2018.
 - 90 HFSS USER IS GUIDE – High Frequency Structure Simulator. In: Ansoft Corporation (Ed.); Pittsburgh: 2015, p. 801.
 - 91 PERRONES, N. A GENERAL FINITE DIFFERENCE METHOD FOR ARBITRARY MESHES. v. 5, n. 1, 1974.
 - 92 LIU, Y.; XU, D.; *et al.* Single crystal growth and magnetic properties of Co-doped ZnNb₂O₆. **Modern Physics Letters B**, v. 33, n. 23, p. 1–10, 2019.
 - 93 ANTONIETTI, V. (2000). TRANSFORMAÇÕES DE ORDEM- DESORDEM NO SISTEMA IXIOLITA.
 - 94 CUI, R.; WANG, X.; *et al.* Photoluminescence properties and energy transfer of ZnNb₂O₆: Eu³⁺, Sm³⁺ orange-red phosphors for WLEDs. **Optik**, v. 261, n. April, p. 169116, 2022.
 - 95 WANG, T.; WEI, X.; *et al.* Effects of ZnNb₂O₆ addition on BaTiO₃ ceramics for energy storage. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 178, n. 16, p. 1081–1086, 2013.
 - 96 ERCIT, T.S.; CERNY, P.; *et al.* The wodginite group - II. Crystal chemistry. **Canadian Mineralogist**, v. 30, n. 3, p. 613–631, 1992.
 - 97 TARANTINO, S.C.; ZEMA, M.; *et al.* Crystal structure of columbite under high pressure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 37, n. 10, p. 769–778, 2010.
 - 98 ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R.N.P. Development of ilmenite-type electronic material CdTiO₃ for devices. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 22, n. 6, p. 3521–3528, 2015.

- 99 ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R.N.P. Structural, Ferroelectric, and Electrical Properties of NiTiO₃ Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 1, p. 271–280, 2015.
- 100 ACHARYA, T.; CHOUDHARY, R.N.P. Dielectric and electrical characteristics of La_{0.5}Na_{0.5}Ga_{0.5}V_{0.5}O₃. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 380, n. 31–32, p. 2437–2444, 2016.
- 101 MAHATO, D.K.; DUTTA, A.; *et al.* Dielectric relaxation in a new double perovskite oxide Ho₂MgZrO₆. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 1, p. 21–25, 2012.
- 102 SAHOO, S.; DASH, U.; *et al.* Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO₃ nano-ceramic prepared by high-energy ball milling. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 2, n. 3, p. 291–300, 2013.
- 103 MEDINA, F.A. Impedance Spectroscopy Studies of Silica- Titania Glasses and Glass-Ceramics. n. December, p. 1–253, 2009.
- 104 SHIH, C.F.; LI, W.M.; *et al.* Low-temperature sintered Zn₂TiO₄:TiO₂ with near-zero temperature coefficient of resonant frequency at microwave frequency. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1–2, p. 408–412, 2009.
- 105 KE, S.; LIN, P.; *et al.* Variable-range-hopping conductivity in high-k Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 10, p. 0–7, 2013.
- 106 MIRIGLIANO, M.; MILANI, P. Electrical conduction in nanogranular cluster-assembled metallic films. **Advances in Physics: X**, v. 6, n. 1, 2021.
- 107 DONG, X.; CHEN, H.; *et al.* Structure, dielectric and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics doped with YNbO₄. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, p. 721–727, 2018.
- 108 GILEADI, E.; KIROWA-Eisner, E. Electrolytic conductivity-the hopping mechanism of the proton and beyond. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 27, p. 6003–6011, 2006.
- 109 GAJULA, G.R.; BUDDIGA, L.R.; *et al.* The effect of Sm and Nb on impedance spectroscopy and high frequency modulus, complex modulus, conductivity studies of BaTiO₃-Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 230, n. April, p. 331–336, 2019.
- 110 DASH, U.; SAHOO, S.; *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.
- 111 CARMO, F.F.; NASCIMENTO, J.P.C.; *et al.* High thermal stability of the YNbO₄ – CaYTlNbO₇ composites for radio frequency and microwave applications. v. 271, n. July, 2021.
- 112 ALMEIDA, P.M.V.; GOZZO, C.B.; *et al.* Dielectric relaxation study of the ceramic matrix BaBi₄Ti₄O₁₅:Bi₂O₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 72–

83, 2018.

- 113 A. S., B. & G. A. R. (2013). EIS Spectrum Analyser - In Progress in Chemometrics Research. *In Progress in Chemometrics Research*.
- 114 MERWE, J. VAN Der; Uren, K.; *et al.* A study of the loss characteristics of a single cell PEM electrolyser for pure hydrogen production. **Proceedings of the IEEE International Conference on Industrial Technology**, p. 668–672, 2013.
- 115 PAIVA, J.S.S.D.V.M.; SILVA, E.V.D.A.M.A.S.; *et al.* Dielectric properties of - $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ (M = Ca , Sr , Ba) electroceramic at RF and microwave frequencies. **Applied Physics A**, v. 129, n. 1, p. 1–11, 2023.
- 116 LI, X.; JING, Q.; *et al.* Dielectric relaxation and electrical conduction in $(\text{BixNa}_{1-x})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 2, p. 789–799, 2018.
- 117 A. J. Moulson, J.M.H. **Electroceramics**. 2003.
- 118 ABREU, R.F.; ABREU, T.O.; *et al.* Evaluation of dielectric properties of the barium titanium silicate ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) for microwave applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 6, p. 7034–7048, 2021.
119. SLIGAR, A. (2007). HFSS - High Frequency Structure Simulator Based on Finite Element Method. 1–12.
- 120 MARTINS, V.C.; OLIVEIRA, R.G.M.; *et al.* High thermal stability OF Li_2TiO_3 - Al_2O_3 composite in the microwave C-Band. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 125, n. May 2018, p. 51–56, 2019.
- 121 ROCHA, H.H.B.; FREIRE, F.N.A.; *et al.* Bandwidth enhancement of stacked dielectric resonator antennas excited by a coaxial probe: An experimental and numerical investigation. **IET Microwaves, Antennas and Propagation**, v. 2, n. 6, p. 580–587, 2008.

APÊNDICE A – PATENTES

DEPÓSITO DE PATENTE

1. TALLISON OLIVEIRA ABREU ; ANTONIO SÉRGIO BEZERRA SOMBRA ; Wellington Viana de sousa reis ; Felipe Felix do carmo ; SILVA, M. A. S. ; NASCIMENTO, J. P. C. ; HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS ; **BARROS, HELENILSON O.** . Um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO₄) e dióxido de titânio (TiO₂) com coeficiente de temperatura de frequência de ressonante (tal-f) próximo de zero para aplicação em engenharia de micro-ondas.. 2019, Brasil.
PATENTE: Privilégio de Inovação. Número do registro: **BR1020190249145**, título: "Um novo compósito de niobato de ítrio (YNbO₄) e dióxido de titânio (TiO₂) com coeficiente de temperatura de frequência de ressonante (tal-f) próximo de zero para aplicação em engenharia de micro-ondas.", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
DEPÓSITO: 26/11/2019
2. **BARROS, HELENILSON O.**; SOMBRA, ANTONIO S.B.; DE MORAIS, JOSÉ E.V. ; SILVA, M. A. S. ; DE SOUSA, WELLINGTON V. ; ABREU, TALLISON O. ; OLIVEIRA, RONALDO G. M. . 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. 2020, Brasil.
PATENTE: Privilégio de Inovação. Número do registro: **BR10202000628**, título: "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", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
DEPÓSITO: 27/03/2020
3. DE SOUSA, WELLINGTON V.; SOMBRA, ANTONIO S.B. ; DO CARMO, FELIPE F. ; **BARROS, HELENILSON O.** ; ABREU, TALLISON O. ; NOBREGA, F. A. C. ; DO NASCIMENTO, JOÃO P.C. ; VASCONCELOS, S. J.

T. . 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 microondas. 2020, Brasil.

PATENTE: Privilégio de Inovação. Número do registro: **BR10202001374**, título: "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 microondas", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

DEPÓSITO: 03/07/2020

4. ANTONIO SÉRGIO BEZERRA SOMBRA; SOMBRA, ANTONIO S.B. ; SILVA, A. J. O. ; SILVA, M. A. S. ; **BARROS, HELENILSON O.** ; ABREU, ROTERDAN F. ; MACHADO, Y. L. . Matriz Dielétrica com Coeficiente de Temperatura da Frequência Ressonante (tf) Próximo de Zero na Região de Micro-ondas Baseada em Cromato de Estrôncio (SrCrO₄ (SCO)) e Oxido de Titânio (TiO₂). 2021, Brasil.

PATENTE: Privilégio de Inovação. Número do registro: **BR10202101023**, título: "Matriz Dielétrica com Coeficiente de Temperatura da Frequência Ressonante (tf) Próximo de Zero na Região de Micro-ondas Baseada em Cromato de Estrôncio (SrCrO₄ (SCO)) e Oxido de Titânio (TiO₂)", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

DEPÓSITO: 26/05/2021

APÊNDICE B – ARTIGOS

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

1. ABREU, TALLISON O.; ABREU, ROTERDAN F.; DO CARMO, FELIPE F. ; DE SOUSA, WELLINGTON V. ; **BARROS, HELENILSON DE O**; DE MORAIS, JOSÉ E.V. ; DO NASCIMENTO, JOÃO P.C. ; DA SILVA, MARCELO A.S. ; TRUKHANOV, SERGEI ; TRUKHANOV, ALEX ; PANINA, LARISSA ; SINGH, CHARANJEET ; SOMBRA, ANTONIO S.B. . A novel ceramic matrix composite based on $\text{YNbO}_4\text{-TiO}_2$ for microwave applications. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 47, p. 15424-15432, 2021.
2. VASCONCELOS, T.H. DE; **BARROS, HELENILSON DE O**; *et. al.* Dielectric properties of $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-ZnTiNb}_2\text{O}_8$ composites for microwave applications. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, v. 184, n. September 2023, p. 111705, 2024.
3. SOUSA, W. V.; NASCIMENTO, P. C.; SILVA, M. A. S.; CARMO, F. F.; ABREU, T. O.; **BARROS, HELENILSON DE O**; SILVA, R. S.; TRUKHANOV, S. V.; ZHOU, D.; SINGH, C.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric and structural properties studies of YVO_4 and novel ceramic matrix composite based on $\text{YVO}_4\text{-TiO}_2$. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2023.