



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TELEINFORMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELEINFORMÁTICA

FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA

**INVESTIGANDO O DESEMPENHO ISOLANTE E DE PERDAS
DIELETRICAS DO MOLIBDATO DE CALCIO (CaMoO_4), SOB ADIÇÃO DE
 TiO_2 , PARA APLICAÇÕES EM RESSOADORES DIELETRICOS**

FORTALEZA

2024

FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA

**INVESTIGANDO O DESEMPENHO ISOLANTE E DE PERDAS
DIELETRICAS DO MOLIBDATO DE CALCIO (CaMoO_4), SOB ADIÇÃO DE
 TiO_2 , PARA APLICAÇÕES EM RESSOADORES DIELETRICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado

Orientador: Prof. Dr. Antonio 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)

- N712i Nogueira, Francisco Enilton Alves.
INVESTIGANDO O DESEMPENHO ISOLANTE E DE PERDAS DIELETRICAS DO
MOLIBDATO DE CALCIO (CaMoO₄), SOB ADIÇÃO DE TiO₂, PARA APLICAÇÕES EM
RESSOADORES DIELETRICOS / Francisco Enilton Alves Nogueira. – 2024.
112 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra.
1. CMO. 2. propriedades dielétricas. 3. micro-ondas. 4. radiofrequência. 5. DRA. I. Título.
CDD 621.38
-

FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA

**INVESTIGANDO O DESEMPENHO ISOLANTE E DE PERDAS
DIELETRICAS DO MOLIBDATO DE CALCIO (CaMoO₄), SOB ADIÇÃO DE
TiO₂, PARA APLICAÇÕES EM RESSOADORES DIELETRICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de concentração: Eletromagnetismo Aplicado

Aprovada em: 19 / 08 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA**
Data: 20/08/2024 12:51:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **CARLOS JACINTO DA SILVA**
Data: 20/08/2024 10:41:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva
Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

Documento assinado digitalmente
 **HUMBERTO DIONÍSIO DE ANDRADE**
Data: 20/08/2024 13:47:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Humberto Dionísio de Andrade
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

Documento assinado digitalmente
 **KLEBER ZUZA NOBREGA**
Data: 21/08/2024 19:19:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Kleber Zuza Nóbrega
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Documento assinado digitalmente
 **GIOVANNI CORDEIRO BARROSO**
Data: 21/08/2024 07:06:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Giovanni Cordeiro Barroso
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Francisco Honório e
Lucinete Alves.

A minha esposa, Taiz Silva e minha filha
Alyce Nogueira.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela força nos momentos delicados e pelo seu amor derramado sobre mim todos os dias.

Aos meus pais, Francisco Honório Nogueira e Lucinete Alves Nogueira, por acreditarem no meu potencial e em todo investimento que fizeram na minha educação, à minha irmã, Edina, meus irmãos Elio e Eliano por sempre estarem ao meu lado.

À minha esposa, Taiz Silva, pelo amor, carinho e apoio que foram tão importantes para mim ao longo deste tempo e a minha filha, Alyce Nogueira, por todo amor e carinho.

Ao Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra, pela orientação, ensinamento e disponibilização da estrutura do LOCEM (Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais).

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática (PPGETI) por toda a contribuição e atenção dedicadas.

A todos os colegas de LOCEM, em especial ao Dr. Marcelo, Dr. João Paulo, Dr. Felipe Felix, Dr Roterdan, e Ms Tallison, por todo ensinamento e parcerias realizadas ao longo dos anos.

À CAPES e a UFC pelo apoio e suporte prestados ao longo deste curso

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica CaMoO_4 (CMO), com adição em massa de óxido de titânio (TiO_2), nas proporções de 8, 12, e 20%. O preparo das amostras se deu pelo método de reação em estado sólido, seguido de calcinação à temperatura de 900 °C. Após a calcinação, os pós foram prensados em formato cilíndrico e sinterizadas a 1200 °C. Em seguida as peças cerâmicas obtidas foram caracterizadas quanto a sua estrutura e morfologia por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura, respectivamente. A análise de Difração de Raios-X comprova a obtenção da matriz CMO sem a presença de fases espúrias. Nas análises dos compósitos foram observadas apenas as fases cristalinas CMO e TiO_2 . O estudo morfológico e a análise das micrografias revelaram que a adição de TiO_2 modificou a morfologia dos materiais levando a um aumento dos grãos e à aparição de bastões de tamanhos variados. Através do ensaio de picnometria observou-se também uma melhora na densificação dos materiais. A caracterização dielétrica foi realizada nas regiões de radiofrequências (RF) e micro-ondas (MW). Foi feito um estudo das propriedades em temperatura ambiente e com variação da temperatura para possível aplicação em dispositivos de RF e MW. O estudo das cerâmicas realizado na faixa de MW sugerem que os compósitos da série $(\text{CMO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$ apresentam propriedades para aplicação como antena ressoadora dielétrica (DRA). Com os resultados obtidos utilizando-se o método Hakki-Coleman, foi possível verificar que a permissividade dielétrica de 9,34 para a amostra pura e 19,02 para a adição de 20% de TiO_2 e tangente de perdas dielétricas na ordem de 10^{-4} para todas as amostras. O resultado do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) mostrou que com a adição de 8% foi possível atingir uma estabilidade térmica com valor de $\tau_f = -5,90 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Os parâmetros de antenas foram obtidos por simulação numérica, onde os resultados como espectros do coeficiente de reflexão e impedâncias das antenas mostraram boa correlação entre os resultados experimentais e simulados. Os ganhos e eficiências das antenas tiveram valores como, ganho realizado de 2,76 a 3,11 dBi, largura de banda de 741 a 1079 MHz e uma eficiência de radiação acima de 86%. Com relação aos resultados em RF os valores de permissividade real (ϵ') e tangente de perda ($\text{tg } \delta$) em temperatura ambiente foram analisados. Os diagramas de Nyquist foram ajustados com base em um circuito equivalente usando duas associações de R-CPE relacionadas aos efeitos de grão e contorno de grão. O estudo de TCC também foi realizado e demonstrou que a matriz CMO12 em 10 KHz apresentou valor TCC=0, demonstrando ser um material termicamente estável nessa frequência. Os estudos dos espectros de Z'' , M'' e σ' com o efeito da temperatura demonstraram um processo de condução termicamente ativado com um valor de energia de ativação (E_a) que varia de 0.85 a 1.41 eV.

Palavras-chave: CMO, propriedades dielétricas, micro-ondas, radiofrequência, estabilidade térmica, DRA.

ABSTRACT

In this work, the structural and dielectric properties of the CaMoO_4 (CMO) ceramic matrix were studied, with mass addition of titanium oxide (TiO_2), in proportions of 8, 12, and 20%. The samples were prepared using the solid-state reaction method, followed by calcination at 900 °C. After calcination, the powders were pressed into cylindrical shape and sintered at 1200 °C. The ceramic pieces obtained were characterized by their structure and morphology by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy, respectively. The X-ray Diffraction analysis proves that the CMO matrix was obtained without the presence of spurious phases; in the analysis of the composites, only the CMO and TiO_2 crystalline phases were observed. The morphological study and analysis of the micrographs revealed that the addition of TiO_2 modified the morphology of the materials, leading to an increase in grains and the appearance of rods of varying sizes. Through the pycnometry test, an improvement in the densification of materials was also observed. Dielectric characterization was carried out in the radio frequency (RF) and microwave (MW) regions. A study of the properties at room temperature and with temperature variation was carried out for possible application in RF and MW devices. The study of ceramics carried out in the MW range suggests that composites from the $(\text{CMO})_{1-x} - (\text{TiO}_2)_x$ series have properties for application as dielectric resonator antenna (DRA). With the results obtained using the Hakki-Coleman method, it was possible to verify that the dielectric permittivity of 9.34 for the pure sample and 19.02 for the addition of 20% TiO_2 and dielectric loss tangent in the order of 10^{-4} for all samples. The result of the resonance frequency temperature coefficient (τ_f) showed that with the addition of 8%, it was possible to achieve thermal stability with a value of $\tau_f = -5.90 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. The antenna parameters were obtained by numerical simulation, where results such as reflection coefficient spectra and antenna impedances showed a good correlation between experimental and simulated results. The gains and efficiencies of the antennas had values such as a realized gain of 2.76 to 3.11 dBi, bandwidth of 741 to 1079 MHz, and a radiation efficiency above 86%. Regarding the results in RF, the values of real permittivity (ϵ') and loss tangent (δ) at room temperature were analyzed. The Nyquist diagrams were fitted based on an equivalent circuit using two R-CPE associations related to grain and grain boundary effects. The TCC study was also carried out and demonstrated that the CMO12 matrix at 10 KHz presented a TCC value = 0, demonstrating that it is a thermally stable material at this frequency. Studies of the Z'' , M'' and σ' spectra with the effect of temperature demonstrate a thermally activated conduction process with an activation energy value (E_a) that varies from 0.85 to 1.41 eV.

Keywords: CMO, dielectric properties, microwave, radiofrequency, thermal stability, DRA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura cristalina do CaMoO_4	20
Figura 2 - Geometria da Lei de Bragg para a difração de raios – X.....	25
Figura 3 - Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.	27
Figura 4 - Estrutura para medidas das propriedades dielétricas pelo método Hakki e Coleman.....	29
Figura 5 - Configuração para a medição do τ_f	30
Figura 6 - Geometria de uma DRA cilíndrica sobre um plano de terra..	32
Figura 7- Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo (ϵ'' vs ϵ'') para o modelo de Debye.....	38
Figura 8- Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo (ϵ'' vs ϵ'') para o modelo de Cole-Cole.....	40
Figura 9- Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo (ϵ'' vs ϵ'') para o modelo de Cole-Davidson.	42
Figura 10 - Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo (ϵ'' vs ϵ'') para o modelo de Havriliak-Negami.	43
Figura 11 - Diagrama Nyquist complexa com três semicírculos	44
Figura 12- Fluxograma do procedimento experimental.	45
Figura 13- Peças cerâmicas sintetizadas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$	47
Figura 14 - Refinamento Rietveld do produto obtido para o CMO	51
Figura 15- Refinamento Rietveld do produto obtido para o CMO	53
Figura 16- Densidades relativa para todos os compósitos.....	55
Figura 17 - Microscopia das fases: a) CMO, b) CMO8, c) CMO12, e d) CMO20.....	56
Figura 18- τ_f das amostras com a variação da % em massa de TiO_2	59
Figura 19- Parâmetro S_{11} experimental de todas as amostras	61
Figura 20 - S_{11} experimental e simulado para a) CMO, b) CMO8, c).CMO12 e d) CMO20	62
Figura 21 - Impedâncias Z' e Z'' para a) CMO, b) CMO8, c).CMO12 e d) CMO20. ...	64
Figura 22- Variação da frequência de ressonância com a temperatura para a)CMO, b) CMO8, c)CMO12, e d) CMO20.....	66
Figura 23 - Variação da frequência de ressonância com a temperatura para a) CMO, e b) CMO20	67

Figura 24 – a) Espectro de ϵ' e b) $\tan \delta$ em função da frequência a temperatura ambiente	69
Figura 25 - Impedância Z' em temperatura ambiente.....	71
Figura 26 - Espectro de condutividade em temperatura ambiente	72
Figura 27 – Espectro de Z' com variação de temperatura a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20.....	73
Figura 28 - Espectro de Z'' com variação de temperatura a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20.....	74
Figura 29 - Espectro de M'' com variação de temperatura a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20.....	75
Figura 30 - Energia de ativação obtido através do a) M'' e b) σ'	76
Figura 31 - Espectro de σ' com variação de temperatura a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20.....	78
Figura 32 – Daigrama de Nyquist para a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20 .	81
Figura 33 - Circuito equivalente.....	82
Figura 34 - Diagrama de Nyquist experimental e simulados para a) CMO, b) CMO8, c) CMO12, e d) CMO20.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros de rede para o TiO_2 e representação esquemática da célula unitária e da rede de Bravais para as estruturas tetragonais.	21
Tabela 2- Identificação da série cerâmica CMO produzida.	46
Tabela 3 - Parâmetros estruturais e estatísticos obtidos através do refinamento de Rietveld para a matriz CMO.....	52
Tabela 4 - Difração de raio-X dos compósitos CMO, CMO8, CMO10 e CMO20.....	54
Tabela 5 - Valores de densidade para todas as amostras.	54
Tabela 6- Resultados obtidos pela técnica de Hakki Coleman.....	57
Tabela 7 - Valores de τ_f para as amostras CMO- TiO_2	58
Tabela 8- Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS	60
Tabela 9 - Parâmetros de antena obtidos através da simulação.....	63
Tabela 10- Valores de Erro para o S_{11} das antenas	63
Tabela 11 - Características da linha de transmissão obtidos pela impedância experimental	Erro! Indicador não definido.
Tabela 12- Comparação dos parâmetros de antena obtidos para esse trabalho com a literatura.....	65
Tabela 14- Resultados dos sensores de temperatura	68
Tabela 15 – Comparativo de sensibilidades	68
Tabela 16 - Valores de ϵ' e $\tan \delta$ em Radiofrequência.....	70
Tabela 17 - Valores obtidos para a Energia de ativação para todas as amostras.....	77
Tabela 18 - TCC em função da frequência e temperatura	79
Tabela 19- Parâmetros obtidos do circuito equivalente para matriz CMO	84
Tabela 20 - Parâmetros obtidos do circuito equivalente para matriz CMO8	85
Tabela 21 - Parâmetros obtidos do circuito equivalente para matriz CMO12	86
Tabela 22- Parâmetros obtidos do circuito equivalente para matriz CMO20	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MW	Micro-ondas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RF	Radiofrequência
SiC	Carboneto de silício
DRA	Antena ressoadora dielétrica
DRX	Difração de raios X
EI	Espectroscopia de Impedância
Ea	Energia de Ativação
HFSS	Ansoft's High Frequency Structure Simulador
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
TCC	Coefficiente de Temperatura da Capacitância
BW	Largura de Banda (Bandwidth)
DC	Corrente contínua (direct current)
AC	Corrente alternada (alternate current)
CMO	CaMoO_4
CMO8	$(\text{CaMoO}_4)_{0,92}(\text{TiO}_2)_{0,08}$
CMO12	$(\text{CaMoO}_4)_{0,88}(\text{TiO}_2)_{0,12}$
CMO20	$(\text{CaMoO}_4)_{0,80}(\text{TiO}_2)_{0,20}$
TE	Transversal elétrico
TM	Transversal magnético
VSWR	Voltage standing wave radio
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
dBi	Decibel isotrópico

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Diretividade
ϵ'	Permissividade real
ϵ''	Permissividade imaginária
ϵ_r	Permissividade relativa
eV	Elétron volt
f_o	Fator pré exponencial
f_{\max}	Frequência máxima da Z''
G	Ganho
K	Constante de Boltzman
L	Indutor
M'	Módulo real
M''	Módulo imaginário
n	Mudança de fase no CPE
P	Fator de proporcionalidade
Q	Fator de qualidade
R	Resistência
R_{cg}	Contorno de grão
R_e	Efeito de eletrodo
R_g	Resistência do grão
Rwp	Fator de confiança do refinamento
S_{11}	Perda de retorno
T	Temperatura em °C
$tg\delta$	Tangente de perda dielétrica
τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância
τ	Tempo de relaxação
V	Tensão
Z_{CPE}	Impedância do CPE
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância Imaginária
χ^2	Goodness of Fit
Ω	Ohms
Γ	Coefficiente de reflexão

λ_0	Comprimento de onda no espaço livre
ω	Frequência angular
σ	Condutividade
π	pi
m	Massa
$m'a$	Massa de água deslocada
m_a	Massa de água
m_s	Massa do sólido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Propriedades Dielétricas	19
1.2 Molibdato de Cálcio	20
1.3 Dióxido de Titânio	21
1.4 Estrutura do Trabalho (Tese)	22
2. OBJETIVOS	23
2.1 Objetivo Geral	23
2.2 Objetivos Específicos	23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1 Difração de Raios X (DRX)	24
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
3.3 Picnometria	27
3.4 Estudo das propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas	28
3.4.1 O método Hakki-Coleman	29
3.4.2 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)	30
3.4.3 Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)	31
3.4.3.1 Análise de uma DRA cilíndrica	32
3.4.3.2 Simulações Numéricas	33
3.5 Espectroscopia de Impedância	34
3.5.1 Modelo de Debye	37
3.5.2 Modelos não Debye	39
3.5.2.1 Modelo de Cole-Cole	39
3.5.2.2 Modelo de Cole-Davidson	41
3.5.2.3 Modelo de Havriliak-Negami	42
3.5.3 Circuitos Equivalentes em Espectroscopia de Impedância	44
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45

4.1	Preparação do CaMoO_4	46
4.2	Obtenção das Peças Cerâmicas	46
4.3	Caracterização estrutural e morfológica	47
4.3.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	47
4.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	48
4.3.3	<i>Picnometria</i>	48
4.4	Caracterização Dielétrica.....	49
4.4.1	<i>Medidas em Micro-ondas</i>	49
4.4.2	<i>Simulação numérica das Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)</i>	49
4.4.3	<i>Coefficiente de Temperatura da frequência de ressonância (τ_f)</i>	49
4.4.4	<i>Medidas em radiofrequência</i>	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Difração de raios-X.....	51
5.1.1	<i>Síntese da matriz cerâmica CaMoO_4</i>	51
5.2	Picnometria	54
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
5.4	Propriedades Dielétricas em Micro-ondas (MW).....	56
5.4.1	<i>Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)</i>	58
5.4.2	<i>Simulações numéricas utilizando o HFSS</i>	59
5.4.3	<i>Sensor de temperatura.</i>	65
5.5	Propriedades Dielétricas em Radiofrequência (RF)	69
5.5.1	<i>RF à temperatura ambiente</i>	69
5.5.2	<i>RF com variação de temperatura</i>	72
5.5.2.1	<i>Coefficiente de Temperatura da Capacitância</i>	78
5.5.2.2	<i>Diagramas de Nyquist</i>	80
6.	CONCLUSÃO	88
7.	PERSPECTIVAS	90

REFERÊNCIAS	91
ANEXO A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA	100
ANEXO B - PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE.....	109

1. INTRODUÇÃO

A evolução da civilização humana tem sido, desde a antiguidade, limitada ao uso dos materiais disponíveis na natureza. Os materiais cerâmicos são alguns destes materiais, onde a constante evolução que advém desde a idade da pedra mostra significativos avanços na produção e utilização destes materiais pelo homem, principalmente para fabricar produtos familiares como: tijolos, telhas, vasos artísticos e ladrilhos (Callister e Rethwisch, 2018; Carlos Maurício F. Vieira, José Nilson F. de Holanda, 1997; Rocha, Suarez e Guimarães, 2014).

Os materiais cerâmicos são conhecidos por sua resistência, durabilidade e versatilidade, sendo amplamente empregados em diversas áreas, como construção civil, indústria automotiva, eletrônica e aplicações médicas, entre outras. Ao longo do tempo, a humanidade desenvolveu diversas técnicas para produzir cerâmica de qualidade, utilizando diferentes tipos de argilas, temperaturas e processos de queima. As técnicas variam desde a cozedura solar utilizada pelos egípcios para a produção de vasos de cerâmica na antiguidade, até a utilização de fornos a lenha pelos gregos e romanos para produzir cerâmica em grande escala (Jiles, 2015; Rocha, Suarez e Guimarães, 2014).

O termo cerâmica tem origem na palavra grega "Keramikos", que se relaciona com o processo de submeter o material ao fogo ou calor, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais geralmente são alcançadas através de tratamento térmico em altas temperaturas (LOBERTO, Amauri; GENOVA, L. A.; SILVA, 2009). As cerâmicas são consideradas materiais inorgânicos não metálicos, compostos por elementos metálicos e não metálicos que são quimicamente ligados por ligações iônicas e/ou covalentes. Exemplos de materiais cerâmicos incluem carbonetos (carbeto de silício - SiC), os nitretos (nitreto de silício-Si₃N₄), óxidos (alumina-Al₂O₃), silicatos (silicato de zircônio-ZrSiO₄) (Alves, 2000).

Os materiais cerâmicos são geralmente classificados em duas grandes categorias: materiais cerâmicos tradicionais e materiais cerâmicos avançados. Normalmente, os cerâmicos tradicionais são obtidos a partir de três componentes básicos, a argila, sílica e o feldspato. As telhas, tijolos, a porcelana, e louça sanitária são exemplos de aplicação deste grupo de materiais. Ao contrário dos materiais cerâmicos tradicionais, os cerâmicos avançados são geralmente formados por compostos puros, ou quase puros que abrangem um grupo de cerâmicas que apresentam propriedades relacionadas às aplicações elétricas,

ópticas, magnéticas e eletrônicas tais como o óxido de alumínio, óxido de zircônio, e o carbeto de silício. Os materiais cerâmicos avançados dividem-se em: cerâmica mecânica; cerâmica elétrica; e cerâmica química (Alves, 2000; Callister Jr, 2012; WILLIAN D. CALLISTER e DAVID G. RETHWISCH, 2018).

Com o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, como por exemplo as eletrocerâmicas que possuem uma ampla variedade de aplicações elétricas, são grandes atrativos para o desenvolvimento de novas tecnologias que operem na faixa de Radiofrequência (RF) e Micro-ondas (MW) (Costa, 2008). O estudo das propriedades destes materiais e o desenvolvimento de novos materiais com características específicas têm sido objeto de pesquisas em física do estado sólido, engenharia de materiais e engenharia elétrica ou eletrônica.

Dentre as principais propriedades das eletrocerâmicas que as tornam um material promissor para diversas finalidades, podemos enumerar a sua resistência a corrosão, alta capacidade térmica, podendo apresentar propriedades magnéticas ou não (Moulson e Herbert, 2003). O alto interesse de materiais cerâmicos no campo da engenharia é devido as suas propriedades na faixa de MW e RF, pois as cerâmicas apresentam permissividades dielétricas mais elevadas, baixa perda e alto fator de qualidade se compararmos aos materiais metálicos. Desta maneira, vários dispositivos podem ser miniaturizados devido á estas propriedades dielétricas (Silva, M. A.S., Fernandes e Sombra, 2012).

1.1 Propriedades Dielétricas

Materiais dielétricos, também conhecidos como isolantes elétricos, possuem propriedades que desempenham importante papel em diversas aplicações, especialmente em tecnologia de capacitores, eletrônica, sensores, e dispositivos piezoelétricos. Tais propriedades estão relacionadas com a resposta do material a um campo elétrico aplicado.

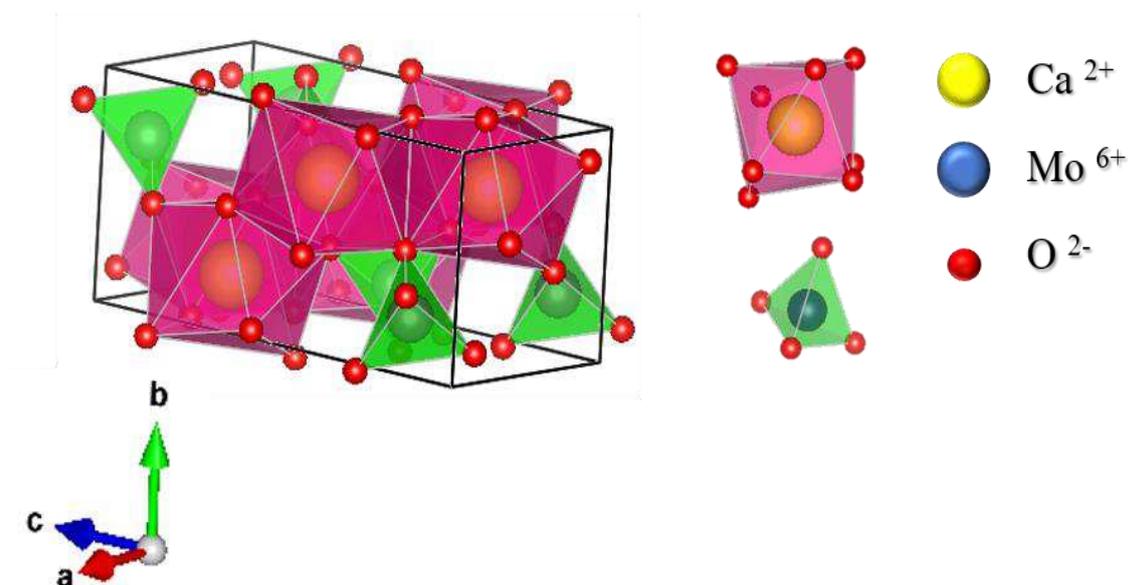
Os materiais dielétricos possuem resistência a passagem de corrente elétrica, contudo possuem a capacidade de armazenar energia elétrica devido ao deslocamento de cargas (polarização), sofrida pelo campo elétrico aplicado. A polarização, seja este processo espontâneo ou induzido, juntamente com os processos de relaxação e o comportamento dos portadores de carga são os fenômenos responsáveis pelas propriedades dielétricas das cerâmicas (Lvovich, 2012).

Boa parte dos dados estudados que estão relacionados às propriedades elétricas dos materiais são adquiridas através de experimentos elétricos nos quais a frequência do campo elétrico aplicado ao material é sistematicamente alterada. Esses experimentos proporcionam dados valiosos que podem ser expressos em termos de diversas grandezas físicas, incluindo condutividade, capacitância, permissividade, impedância, perda dielétrica, entre outras (OLIVEIRA, 2019; Sebastian, 2010).

1.2 Molibdato de Cálcio

A matriz cerâmica CaMoO_4 (CMO) é um molibdato com estrutura do tipo scheelita com grupo espacial $I41/a$ (Sinha e Yadav, 2017; Xiao *et al.*, 2020). O CMO apresenta uma estrutura com fórmula geral (AMoO_4) , onde A pode ser Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ou Pb^{2+} em um sistema tetragonal (Sczancoski *et al.*, 2010). No CMO, o molibdênio forma um tetraedro, e o cálcio é coordenado por oito átomos de oxigênio (Qin *et al.*, 2018). Esta estrutura confere ao CMO boas propriedades dielétricas e luminescentes, tornando-o como grande potencial em aplicações como laser de estado sólido, diodos emissores de luz branca, fibras ópticas, sensores de umidade e micro-onda (Bouzidi *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2015; Jin *et al.*, 2011). A estrutura cristalina do CMO é mostrada na Figura 1.

Figura 1- Estrutura cristalina do CaMoO_4 .

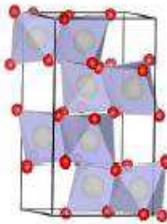
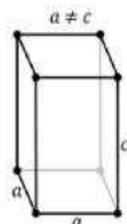
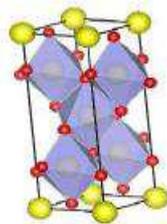
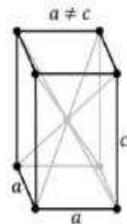
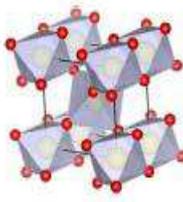


Fonte: Elaborada pelo autor.

1.3 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser encontrado na natureza como minerais que podem assumir três formas de cristalização conhecidos: anatase (I41/amd), rutilo (P42/mnm) e brookita (Pbca), como mostra a Tabela 1. A forma mais comum é o rutilo, que é também a fase de equilíbrio em todas as temperaturas. As fases anatase e brookita, convertem-se para o rutilo, após sofrer aquecimento entorno de 700°C . O rutilo, o anatásio e a brookita, contêm seis titânios coordenados, podendo ser encontrados com simetrias ortorrômbicas, monoclínica e tetragonal (SEBASTIAN, 2008).

Tabela 1- Parâmetros de rede para o TiO_2 e representação esquemática da célula unitária e da rede de Bravais para as estruturas tetragonais.

Estrutura Polimórfica	Parâmetros de Rede	Representação esquemática da estrutura cristalina	Representação esquemática da rede de Bravais
TiO_2 P b c a (#61)	$a = 9,17400$ $b = 5,44900$ $c = 5,13800$ $\alpha = \beta = \gamma$		
TiO_2 I 41/a m d (#141)	$a = 3,78500$ $b = 3,78500$ $c = 9,51960$ $\alpha = \beta = \gamma$		
TiO_2 P 42/m n m (#136)	$a = 4,58900$ $b = 4,58900$ $c = 2,95400$ $\alpha = \beta = \gamma$		

Fonte: T. O. Abreu (2021).

O TiO_2 é um óxido bastante estudado por apresentar boas características como baixa perda dielétrica e alta permissividade dielétrica (SMART, Lesley E.; MOORE, 2012). Sendo bastante utilizado como adição devido a sua eficácia para sinterizações acima de 1000°C e tem um coeficiente de temperatura positivo extremamente alto ($\tau_f = +369,97 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$), esta propriedade permite o uso do TiO_2 como um bom candidato a formação de compósito com valores de τ_f próximo de zero com outros óxido ou cerâmicas com τ_f com sinal oposto ou seja negativo (Shigeno, Li e Fujimori, 2021; Wang *et al.*, 2022; Weng *et al.*, 2019).

1.4 Estrutura do Trabalho (Tese)

Este trabalho está organizado em seis capítulos. No primeiro capítulo, é feita uma abordagem introdutória ao estudo das cerâmicas e aos dois principais materiais utilizados nos experimentos. O capítulo dois apresenta os objetivos geral e específicos do trabalho.

O capítulo três é destinado à apresentação da fundamentação teórica das técnicas relacionadas ao trabalho. No capítulo quatro, são apresentados os procedimentos experimentais que foram utilizadas para a obtenção dos dados relacionados à caracterização estrutural e às propriedades dielétricas das fases cerâmicas fabricadas.

No capítulo cinco é discutido os resultados em função das medidas obtidas experimentalmente. O capítulo seis apresenta as conclusões do trabalho, seguidas das perspectivas futuras. Encerramos este trabalho com as referências e apresentando no apêndice A os trabalhos produzidos decorrentes deste estudo e trabalhos produzidos durante o curso.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar as propriedades elétricas em radiofrequência e micro-ondas da matriz cerâmica CaMoO_4 e dos novos compósitos de CaMoO_4 adicionado de TiO_2 .

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar a cerâmica CMO, obtida a partir dos óxidos CaCO_3 e MoO_3 via síntese de estado sólido;
- Verificar o efeito da adição do óxido TiO_2 sobre a estrutura cristalina da matriz CMO usando Difração de Raios-X (DRX);
- Analisar a influência do TiO_2 e da temperatura sobre as propriedades elétricas dos materiais na região de radiofrequência;
- Analisar as propriedades elétricas da cerâmica e dos compósitos na região de micro-ondas;
- Simular o comportamento dos materiais obtidos como uma antena ressoadora dielétrica.
- Analisar o comportamento da matriz CMO e dos compósitos como sensor de temperatura em micro-ondas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Difração de Raios X (DRX)

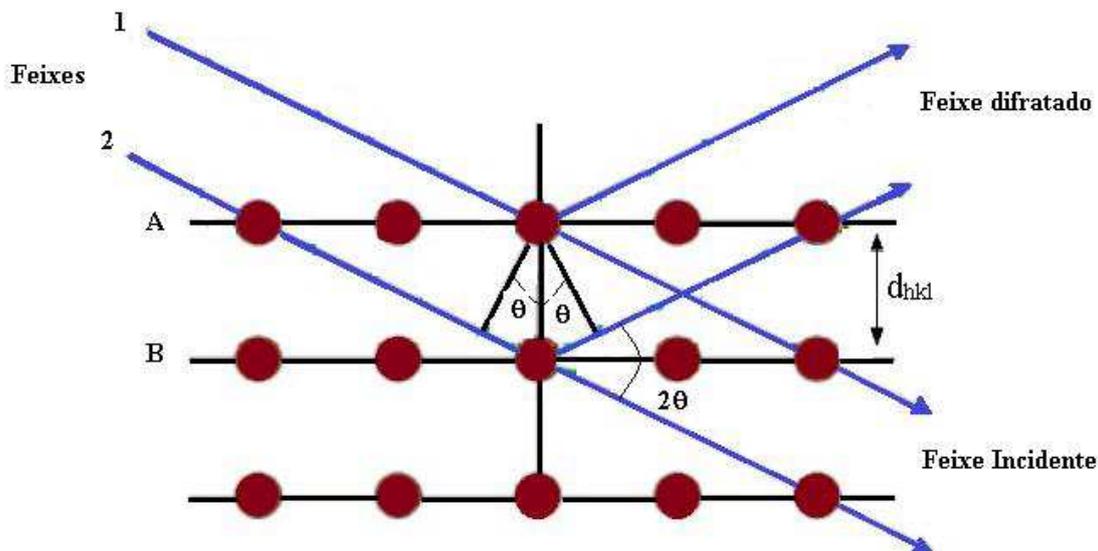
A difração de raio-X (DRX) em pó é uma técnica bastante eficiente e largamente empregada para identificar e caracterização estrutural de materiais cristalinos, inclusive cerâmicas. A técnica é usada para determinar a respectiva fase de um material cristalino, como também sua orientação, tensão, tamanho do cristalito, densidade de deslocamento, e distâncias interarticulares. (ABREU, 2021; OLIVEIRA, 2019; Rajalingam, 2014). Para a melhor eficiência desta técnica, o pó deve estar finamente moído e homogeneizado.

O DRX se deve ao espalhamento da radiação provocados entre o feixe de raio-X incidente e os elétrons dos átomos que compõem o material. Na Figura 2 é mostrada a condição para ocorrer a difração. Onde, os feixes monocromáticos incidentes 1 e 2 estão em fase e são espalhados no mesmo ângulo θ por diferentes camadas de átomos (A e B) que possuam os mesmos índices de Miller (h, k, l) e estejam espaçadas entre si por uma distância d . A difração é consequência direta da interferência construtiva que ocorre entre os feixes espalhados no mesmo ângulo θ (Dinnebier e Billinge, 2019; VK Pecharsky, 2008). Admitindo-se que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado ângulo de Bragg, tem-se pela equação 1:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen } \theta \quad (1)$$

Onde (n) é um número inteiro do comprimento de onda da radiação eletromagnética (λ) com o ângulo de difração (θ), e o espaçamento interplanar da rede em uma amostra cristalina, ou seja, a separação perpendicular (d_{hkl}) (Tilley, 2004).

Figura 2 - Geometria da Lei de Bragg para a difração de raios – X.



Fonte: Tilley (2004), adaptado.

Com os difratogramas de raio-X obtidos, se fazem necessário ajustes para que ocorra uma efetiva identificação e discussão dos parâmetros intrínsecos do material. Através do método de Rietveld estes ajustes são possíveis, onde é possível realizar um refinamento das estruturas cristalinas do material. Esse método é capaz de identificar picos e realizar comparações entre os padrões de difração das amostras e de padrões, refinar parâmetros de rede, refinar parâmetro de estrutura (fator de ocupação, coordenadas fracionárias e parâmetros de deslocamento térmico), correção de orientação preferencial e determinar razões entre as fases constituintes do material de análise (Bleicher, Sasaki e Paiva Santos, 2000; Rietveld, 1969).

O refinamento é realizado pelos sucessivos ajustes entre as intensidades medidas e as observadas no padrão cristalográfico através do método dos mínimos quadrados. Durante o refinamento de Rietveld diversas variáveis podem ser analisadas, dentre eles, os mais utilizados são o R_{wp} que é um fator de confiança do refinamento, o R_{exp} e o χ^2 conhecido como “*Goodness of Fit*” que delimita valores próximos de 1, ambos podem ser calculados através das equações 2, 3, e 4, respectivamente.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum i W_i (Y_i^{obs} - Y_i^{cal})}{\sum i W_i (Y_i^{obs})}} \quad (2)$$

Onde Y_i^{obs} e Y_i^{cal} são as intensidades observadas e calculadas para cada ponto e W_i é o peso médio (ponderação) para cada ponto.

$$R_{exp} = \frac{\sqrt{N-P}}{\sum i W_i (Y_i^{obs})} \quad (3)$$

Onde N é o número total de pontos observados e P é o número de parâmetros ajustados.

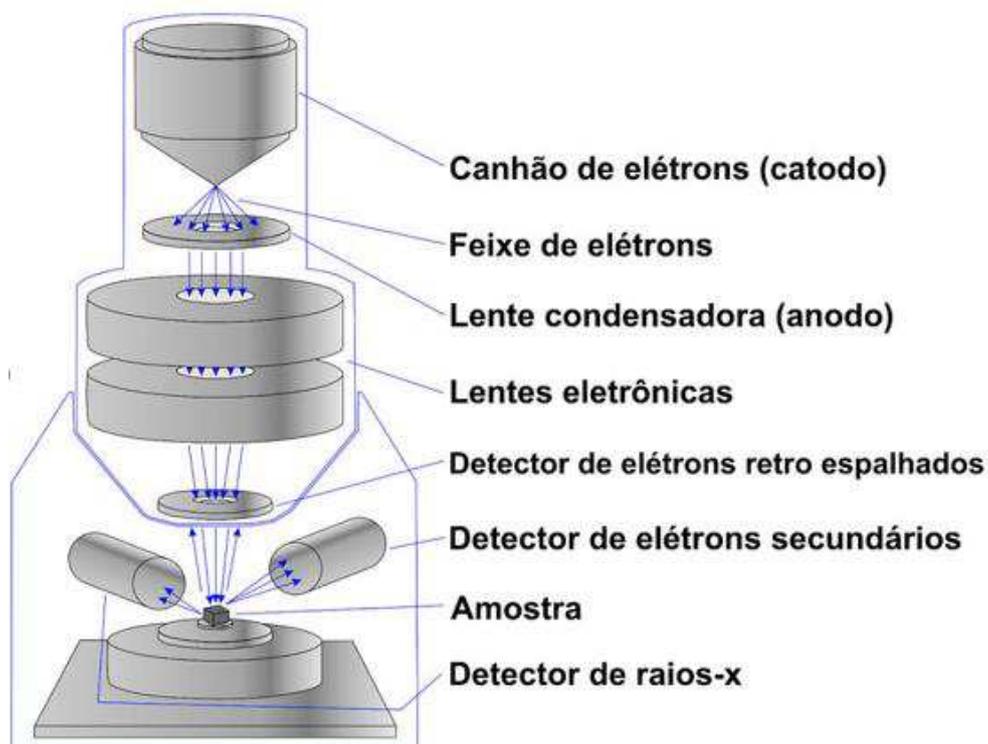
$$X^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (4)$$

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente empregada para observar as superfícies dos materiais. Realizada através de um aparelho microscópico que pode fornecer informações sobre a morfologia, ou seja, características microestruturais, com capacidade de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, cerca de 2 nm (Sharma *et al.*, 2018; SMART, Lesley E.; MOORE, 2012).

A técnica de MEV é baseada na interação entre elétrons e a matéria, onde a emissão de um feixe de elétrons de alta energia que são emitidos a partir de um catodo é disparado continuamente em toda a superfície das amostras durante o ensaio. Esse feixe têm uma energia de 0,5 - 30 keV, onde é focalizada por uma ou duas lentes condensadoras, em um feixe com um ponto focal com tamanho variando de 0,4 a 0,5 nm. Assim, através de um detector presente no equipamento, é possível analisar as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento e geram imagens com alta definição como no exemplo abaixo (Maliska, 2020; WEST, 2014). Um esquema geral do equipamento é mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: (Moreira *et al.*, 2023), adaptado.

3.3 Picnometria

Uma das técnicas utilizadas para medir a densidade de sólidos é o método de picnometria ou método de Arquimedes. Onde consiste, basicamente, num recipiente de vidro. Tal técnica é utilizada para determinar a densidade das cerâmicas e comparar suas densificações com os resultados teóricos.

No método de Arquimedes, pode-se calcular de acordo com as equações 5 e 6, o volume do sólido e a massa da água deslocada, respectivamente.

$$v_s = v'_a \quad (5)$$

Onde v_s = volume do sólido (cm³), v'_a = volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro (cm³).

$$m'_a = m_a + (m_s - m_{p(a+s)}) \quad (6)$$

Onde m'_a = massa de água deslocada (g), m_a = massa de água (g), m_s = massa do sólido (g), $m_{p(a+s)}$ = massa do sistema água e sólido contidos no picnômetro (g).

E finalmente na equação 7 teremos a equação para o cálculo da densidade das amostras:

$$\rho_s = \frac{m_s \times \rho_a}{m_a + (m_s - m_{p(a+s)})} \quad (7)$$

Onde ρ_s = densidade do sólido (g/cm^3), ρ_a = densidade da água a 25°C (g/cm^3).

3.4 Estudo das propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas

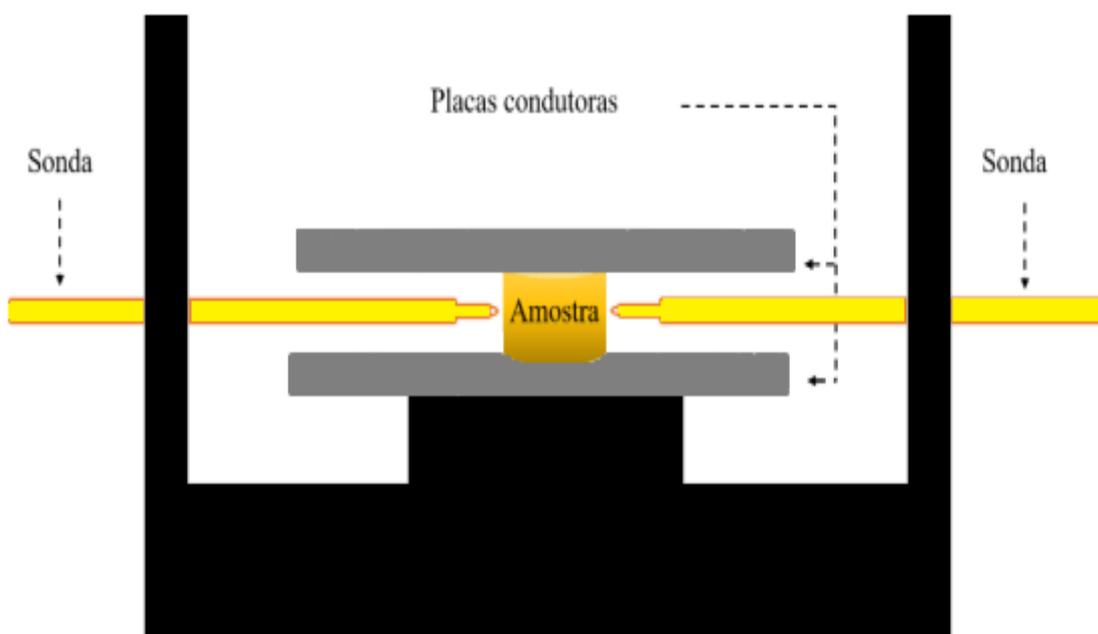
O estudo das propriedades dielétricas na região de micro-ondas de materiais cerâmicos é de grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias, pois tal conhecimento permite o surgimento de novos dispositivos eletrônicos a partir de materiais cerâmicos. Diversas técnicas podem ser utilizadas para medir as propriedades elétricas de um material, estas técnicas consistem em métodos ressoantes e não ressoantes, que apresentam características distintas que se completam (Courtney e Motil, 1999).

Neste trabalho é abordado as propriedades elétricas e dielétricas na faixa de micro-ondas a partir de métodos ressonantes. Em geral, os métodos ressonantes são preferíveis aos métodos não ressonantes devido à sua capacidade intrínseca de proporcionar precisão e sensibilidade superiores, tornando-os particularmente adequados para a análise de amostras com baixa perda (Chen *et al.*, 2004; Courtney e Motil, 1999). O método de medição da ressonância de Hakki-Colleman é um dos mais utilizado para medir as propriedades dielétricas de materiais cerâmicos.

3.4.1 O método Hakki-Coleman

As características dielétricas na faixa de micro-ondas são obtidas utilizando o método da análise de modos ressonantes transversais elétricos (TE) e magnéticos (TM) e híbridos (HEM) por *Hakki-Coleman*. Para esse método a amostra a ser analisada deve possuir formato cilíndrico e durante a análise, será posicionada entre duas placas metálicas, como mostra a Figura 4, o que permite a análise da propagação de vários modos TE, TM e HEM, onde geralmente o modo $TE_{11\delta}$ é o mais utilizado pela sua fácil visualização (Courtney, W.E., 1970).

Figura 4 - Estrutura para medidas das propriedades dielétricas pelo método Hakki e Coleman



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao analisar as amostras o sinal de micro-ondas é produzido, pois as frequências produzidas pelo analisador se igualam as frequências de ressonância naturais da amostra. O analisador de rede interpreta os sinais detectados pelas sondas receptora e, com auxílio de um software, é analisado o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância do ressonador, a permissividade dielétrica (ϵ), a tangente de perda dielétrica ($tg \delta$) e o fator de qualidade do material (Q) (Courtney, W.E., 1970; OLIVEIRA, 2019).

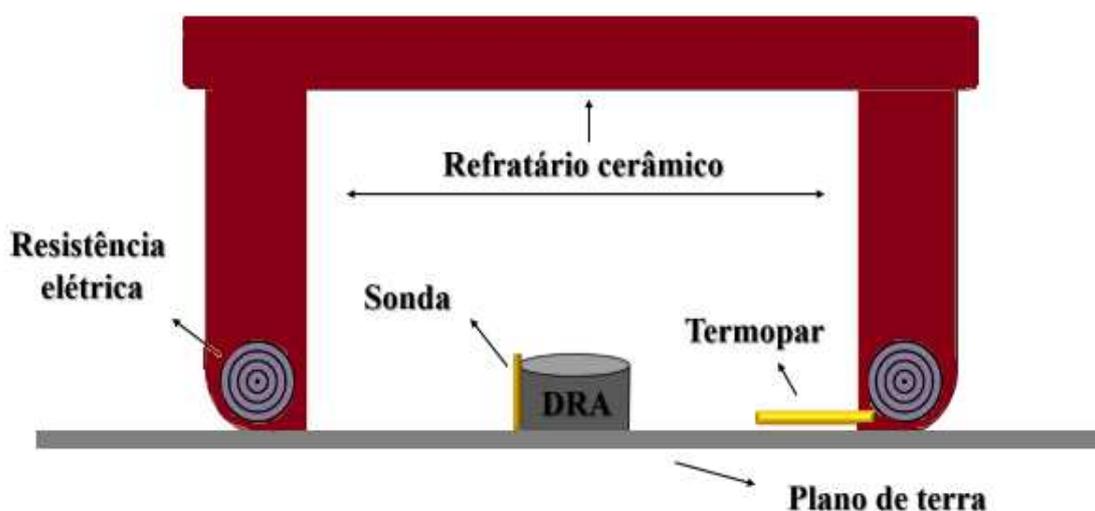
3.4.2 Coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f)

O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) indica o quanto a frequência de ressonância varia com a mudança da temperatura e, portanto, determina a estabilidade térmica de um ressonador dielétrico (RD). A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear αL , a qual afeta as dimensões do ressonador e sua constante dielétrica com a temperatura (Sebastian, 2010; Sebastian, Silva e Sombra, 2017). Estes ressoadores têm uma melhor eficiência quando os valores de τ_f estão mais próximos de zero no intervalo entre ± 10 já que a frequência de operação da DRA não se alterará com as variações de temperatura. A expressão matemática que representa o parâmetro τ_f é dada pela equação 8.

$$\tau_f = -\alpha L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (8)$$

Onde τ_ϵ é o coeficiente de temperatura da constante dielétrica e αL é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico. Quando a temperatura varia lentamente, pode-se experimentalmente medir o τ_f através do deslocamento do pico referente a frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do τ_f deve-se manter o ressonador sob temperatura controlada. Desta forma a variação da frequência de ressonância é plotada em função da temperatura (Sebastian, 2010). A Figura 5 demonstra a configuração experimental para obtenção do valor do τ_f .

Figura 5 - Configuração para a medição do τ_f .



Fonte: Elaborada pelo autor.

O deslocamento ou não da frequência com o aquecimento no modo de reflexão HE_{11} é observado usando um analisador de rede quando a temperatura está estável. A variação da frequência de ressonância é traçada como uma função da temperatura. τ_f é calculado a partir da inclinação da curva usando a equação 9.

$$\tau_f = \frac{1}{f} \times \frac{\Delta f}{\Delta T} \times 10^6 \text{ ppm.}^\circ\text{C}^{-1} \quad (9)$$

De modo geral, f é sempre tomada como sendo a frequência de ressonância em temperatura ambiente. O valor de τ_f , nesse caso, é dado em $\text{ppm}/^\circ\text{C}^{-1}$. Para aplicações em dispositivos de micro-ondas, onde a estabilidade térmica é característica fundamental, é relevante que o módulo de seja próximo de zero (A. J. Moulson, 2003).

3.4.3 Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRA)

O estudo de ressoadores dielétricos como elemento de irradiação de ondas eletromagnéticas tem se intensificado ao longo dos anos, onde tem sido principalmente aplicado em circuitos de micro-ondas, como filtros e osciladores, onde o ressoador dielétrico (RD) é normalmente feito com material de elevada permissividade dielétrica, $\epsilon > 20$. Por conta da alta constante dielétrica existe a possibilidade de miniaturização, baixo custo de produção, baixas perdas e estabilidade térmica para aplicações tradicionais, o RD é geralmente tratado como um dispositivo armazenador de energia, em vez de um radiador (OLIVEIRA, 2019).

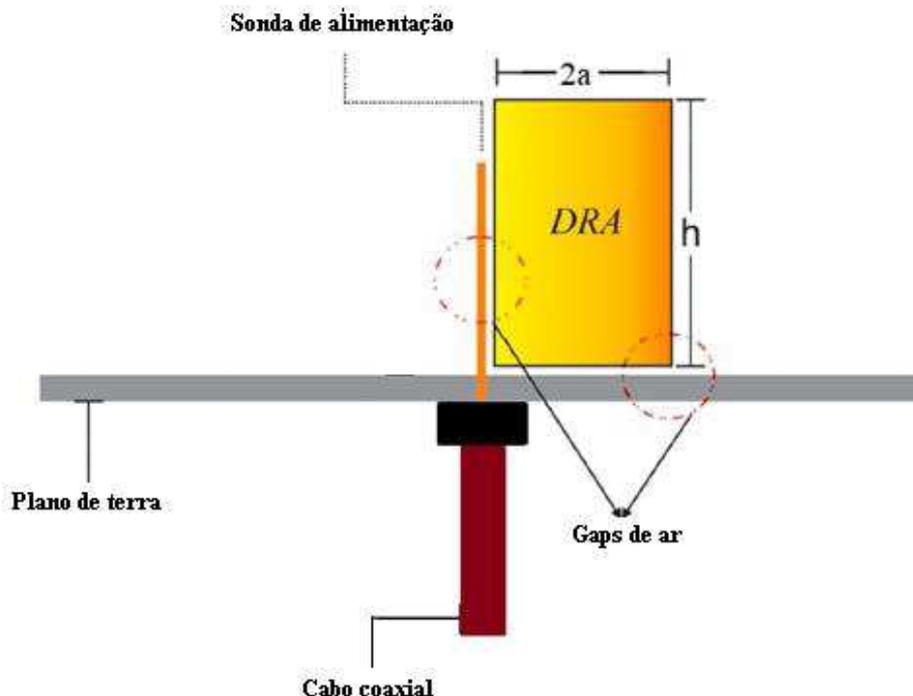
O estudo das DRs como antenas foi dissolvido inicialmente por (Sebastian, 2010), onde fez o uso de uma DRA de formato cilíndrico. Contudo as DRAs podem serem encontradas em diferentes geometrias como cilíndricas, triangular, retangulares, trapezoidal, etc. Das geometrias estudadas a cilíndrica oferece maior flexibilidade de configurações, onde a razão raio/ altura controla a frequência de ressonância (f) e o fator de qualidade (Q) (Sebastian, 2010).

3.4.3.1 Análise de uma DRA cilíndrica

Para a análise de DRAs cilíndricas, o ressonador dielétrico é representado por uma cavidade cilíndrica com o seu volume preenchido por material dielétrico, onde o cilindro de raio a e altura h é alimentado por uma sonda. Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos: TE (transversal elétrico na direção z), TM (transversal magnético na direção z) e o modo híbrido (HEM).

Os modos TE e TM são aqueles modos cujas componentes de campo elétrico e magnético é nula, respectivamente. O modo HEM com relação a um eixo de propagação é um modo híbrido que possui os campos elétrico e magnético transversais ao eixo de propagação. Os modos utilizados para aplicações em que o ressonador é o elemento radiante são os modos $TM_{01\delta}$, $TE_{01\delta}$ e $HEM_{01\delta}$. Os modos de excitação da DRA são alterados dependendo da maneira de como a sonda de alimentação é inserida no sistema. Quando a sonda é colocada no centro da DRA, o modo $TM_{11\delta}$ é excitado. Se posicionarmos o cabo lateralmente, teremos a excitação do modo $HEM_{11\delta}$ (Petosa, 2007).

Figura 6 - Geometria de uma DRA cilíndrica sobre um plano de terra.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4.3.2 Simulações Numéricas

Nas simulações numéricas a DRA opera no modo híbrido $HE_{11\delta}$, com isso os parâmetros S são relações entre ondas que saem e entram nos portos do dispositivo. Uma antena possui um circuito de uma porta e é descrita por um único parâmetro de dispersão S_{11} que, além de fornecer o sinal refletido, quantifica a incompatibilidade de impedância entre a antena e a fonte. Assim, o S_{11} chamado de Gamma, é dado pela equação 10:

$$|\Gamma|^2 = \frac{p_r}{p_{in}} \quad (10)$$

Onde P_r e P_{in} são a energia refletida e a energia incidente na porta da antena respectivamente. Os valores obtidos para Γ ficarão entre $0 \leq \Gamma \leq 1$, quando o valor de Γ estiver mais próximo de zero, melhor será o comportamento como uma antena, quando Γ estiver perto do valor máximo de 1 indicará que toda energia incidida foi refletida. A interferência entre as ondas incidentes e refletidas acabam por produzir um padrão de onda estacionária (*VSWR*) ao longo da linha. Esse padrão pode ser representado pela relação entre a tensão máxima e a tensão mínima presentes na linha através da equação 11:

$$VSWR = \frac{|V_{max}|}{|V_{min}|} \rightarrow VSWR = \frac{1+|\Gamma_L|}{1-|\Gamma_L|} \quad (11)$$

Além do coeficiente de reflexão e *VSWR*, existem outros fatores que avaliam o desempenho de uma DRA. Parâmetros como Ganho (G) que é a razão entre a intensidade de irradiação, em uma dada direção, e a intensidade de irradiação que seria obtida se a potência aceita pela antena fosse irradiada isotropicamente (equação 12), Largura de Banda (BW) que é faixa de frequência na qual o desempenho da antena, referido a algumas características, atende um padrão especificado (equação 13), Diretividade (D) que é a razão entre a intensidade de radiação em uma dada direção da antena e a intensidade de radiação média, e eficiência de radiação (e_0) que é a relação da potência entregue à antena em relação à potência irradiada por esta antena (equação 14), definem os principais fatores de antena (Balanis, 2009).

$$G = e_r \times D \quad (12)$$

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} \times 100 \quad (13)$$

$$e_0 = e_r e_c e_d \quad (14)$$

Onde D é a diretividade, e_0 é a eficiência total, e_r de reflexão, e_c de condução, e_d dielétrica,

3.5 Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância (EI) é uma técnica amplamente empregada no estudo do comportamento dielétrico de materiais cerâmicos. Sua base reside na interação entre um campo elétrico variável externo e os momentos de dipolos elétricos presentes na amostra em estudo. Para investigar essa interação, são aplicadas tensões ou correntes alternadas (Nascimento, 2019). A utilização da corrente alternada (CA) é essencial, pois permite a obtenção de informações cruciais sobre os mecanismos de condução, polarização dielétrica e mecanismos de relaxação.

Quando um campo elétrico é aplicado a um material dielétrico, a polarização não ocorre instantaneamente devido à inércia das cargas elétricas presentes no material. Assim, existem diversos mecanismos que ajudam a explicar como ocorre a polarização em tais situações. Esses mecanismos podem ser categorizados como polarização eletrônica, iônica, de orientação ou interfacial. A polarização total é a soma das contribuições desses diferentes mecanismos, levando em conta que cada tipo de polarização atua de forma independente (Filho *et al.*, 2017).

Os resultados obtidos por meio da Espectroscopia de Impedância são representados por diversas grandezas físicas que se mostram eficazes na caracterização das respostas elétricas. Tais formalismos incluem, por exemplo, a capacitância (C), a impedância (Z), o módulo elétrico (M), a permissividade (ϵ) e outras grandezas, proporcionando uma ampla gama de possibilidades para a análise e estudo das

propriedades elétricas de materiais dielétricos. Além disso, quando se utiliza a notação complexa, é possível expressar a parte real (') e a parte imaginária (") em cada um desses formalismos (OLIVEIRA, 2019).

Para o estudo da EI em materiais cerâmicos é necessário transformar o sistema de estudo em um capacitor de placas paralelas submetendo o sistema a tensões ou correntes. Em um circuito de corrente alternada (AC) com uma frequência angular ω (onde $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência) diferente de zero, a impedância complexa pode ser expressa de duas maneiras: pela razão entre as amplitudes de tensão ($V^*(t)$) e a amplitude da corrente elétrica ($I^*(t)$), conforme a equação 15, ou pelo seu módulo, como demonstrado na equação 16 (Macdonald e Barsoukov, 2018; Nascimento, 2019).

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} = Z' + jZ'' \quad (15)$$

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (16)$$

A capacitância (C) é uma grandeza definida como a quantidade de energia que pode ser armazenada em determinado volume e pode ser correlacionada com a impedância (Z) conforme demonstrado nas equações 17 e 18, para as partes reais e imaginárias, respectivamente.

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{|Z^*|^2} \quad (17)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'}{|Z^*|^2} \quad (18)$$

A partir do cálculo da capacitância (C) é possível determinar as partes real e imaginária da permissividade (ϵ). Dessa forma, considerando o caso de um capacitor de

placas paralelas de área A e a separação entre os eletrodos d , pode-se calcular a parte real e imaginária da permissividade de acordo com as equações 19 e 20.

$$\varepsilon' = \frac{d}{A} C' \quad (19)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{A} C'' \quad (20)$$

Através do cálculo das permissividades, é possível obter a tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$). Através da $\text{tg } \delta$ é possível obter informações quanto à energia dissipada pela amostra em cada ciclo da tensão elétrica, sendo que quanto maior o seu valor maior será a dissipação de energia. A expressão que caracteriza a $\text{tg } \delta$ é dada pela equação 21 (OLIVEIRA, 2019).

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (21)$$

Quando um campo elétrico variável é aplicado a um material, os dipolos presentes nele tendem a seguir as flutuações desse campo. No entanto, acima de uma determinada frequência, os dipolos podem não ser capazes de se alinhar mais com o campo externo aplicado. Esse fenômeno é conhecido como relaxação dielétrica e uma de suas características essenciais é a dissipação de energia devido à reorientação dos dipolos que acabam ficando fora de fase (Macdonald e Barsoukov, 2018; Nascimento, 2019).

Os processos de relaxação dielétrica em matérias cerâmicos podem ser observados por meio do pico de máximo ocorrido nos espectros da permissividade imaginária (ε'') ou do módulo elétrico imaginário (M'') em relação à frequência. O módulo elétrico complexo (M^*) pode ser obtido como o inverso da permissividade complexa (ε^*) de acordo com a equação 22 (Macdonald e Barsoukov, 2018).

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + jM'' \quad (22)$$

Diversos modelos empíricos são utilizados para descrever os processos de relaxação em materiais dielétricos. Por exemplo, o modelo de Debye é considerado o mais simples, uma vez que envolve apenas um tempo de relaxação para o material e não leva em conta perdas dielétricas. Além do modelo de Debye, há outros modelos conhecidos como modelo não Debye, como o modelo de Cole-Cole (Cole e Cole, 1941), o modelo de Cole-Davidson (Davidson e Cole, 1951) e o modelo mais amplamente empregado na atualidade, que descreve de forma abrangente os fenômenos de relaxação em dielétricos, o modelo de Havriliak-Nagami (Havriliak e Negami, 1967; Macdonald e Barsoukov, 2018; OLIVEIRA, 2019).

3.5.1 Modelo de Debye

Em 1929, Peter Debye apresentou o primeiro e mais simples modelo de relaxação, em que tem em seu processo um único tempo de relaxação (Nascimento, 2019). O modelo de Debye é expresso matematicamente, a permissividade complexa (ε^*), bem como as suas partes real (ε') e imaginária (ε'') através das equações 23, 24 e 25:

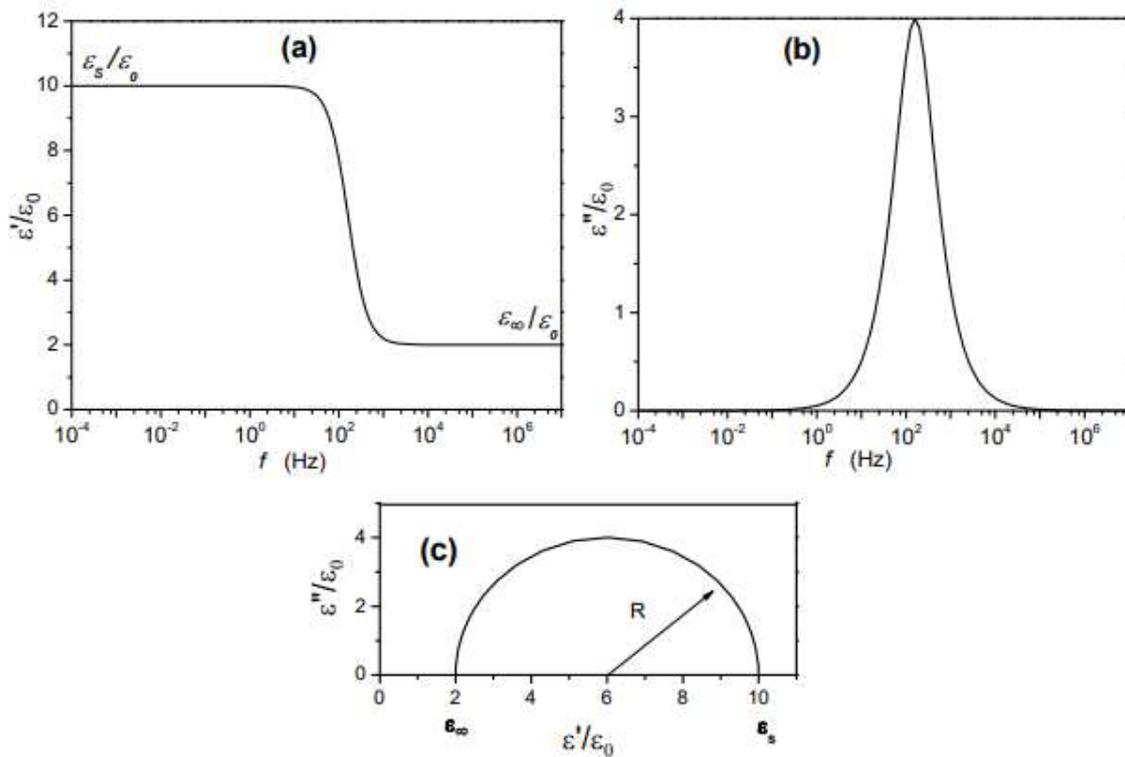
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (23)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (24)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (25)$$

Onde, τ se refere ao tempo de relaxação, enquanto que ε_s e ε_∞ são a permissividade dielétrica estática em que $\omega \rightarrow 0$ e $\omega \rightarrow \infty$, respectivamente. Através das equações 24 e 25 podem ser obtidas as curvas de ε' e ε'' em função da frequência associada ao modelo de Debye. A Figura 7 mostra as componentes real (a) e imaginária (b) em função da frequência e o plano complexo ε'' vs ε' para o modelo de Debye (c).

Figura 7- Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo (ϵ'' vs ϵ') para o modelo de Debye.



Fonte: Adaptada de (Teruya, 2008).

Ao analisar os resultados da Figura 7, é observado que a permissividade real tem um valor mais alto em baixa frequência e decresce para valores de alta frequência. Na Figura 7.b a curva relacionada a permissividade imaginária apresenta um pico de relaxação simétrico em relação ao seu pico máximo e sua relação é dada por $\omega\tau = 1$. Ao eliminar ω das equações 24 e 25 é obtida a seguinte relação:

$$\left(\epsilon' - \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 = R \quad (26)$$

A equação 26 representa a equação para o raio do semicírculo mostrado na Figura 7.c, com o centro localizado nas coordenadas $\epsilon' = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$ e $\epsilon'' = 0$.

3.5.2 Modelos não Debye

3.5.2.1 Modelo de Cole-Cole

Com o intuito de interpretar resultados experimentais que não podiam ser adequadamente descritos pelo modelo de Debye, Cole-Cole introduziram uma modificação na equação de Debye. Eles incorporaram o termo $(1 - \alpha)$ ao fator $j\omega\tau$, onde $0 \leq \alpha < 1$ (Cole e Cole, 1941; Nascimento, 2019). Esse ajuste resultou em uma equação empírica para representar a constante dielétrica complexa. Para o modelo de Cole – Cole, a permissividade complexa e partes real e imaginária seriam expressas de acordo com as equações 27, 28 e 29, respectivamente:

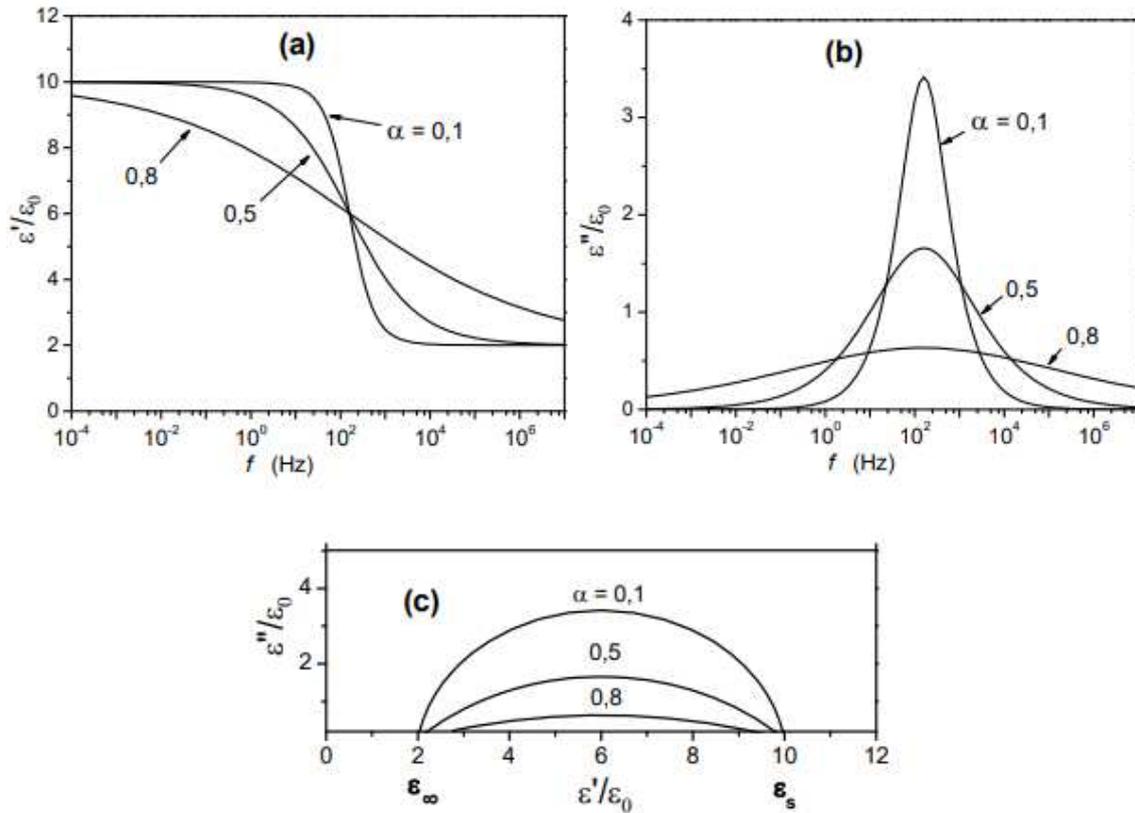
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (27)$$

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2} \quad (28)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2} \quad (29)$$

A Figura 8 mostra o resultado encontrado pelo método de Cole-Cole. Onde na Figura 8.a e 8.b, são mostradas as curvas das componentes real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência, respectivamente. As diferenças entre as curvas de Cole-Cole e de Debye são que o pico da curva de ε'' versus a frequência se alarga quando α aumenta e a curva de ε' real decresce com a frequência.

Figura 8- Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo (ϵ'' vs ϵ') para o modelo de Cole-Cole.



Fonte: Adaptada de (Teruya, 2008).

Na Figura 4-(c) é mostrado um arco de círculo para ϵ' vs ϵ'' onde o centro do círculo está localizado e que pode ser expresso pelas equações 30, 31 e 31:

$$\epsilon' = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right) \quad (30)$$

$$\epsilon'' = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right) \operatorname{tg} \left(\frac{\pi\alpha}{2} \right) \quad (31)$$

$$R = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right) \operatorname{sec} \left(\frac{\pi\alpha}{2} \right) \quad (32)$$

3.5.2.2 Modelo de Cole-Davidson

O modelo de Cole-Davidson foi desenvolvido para abordar a interpretação de curvas assimétricas de ε'' em relação à frequência, semelhantes aos casos anteriores. Esse modelo propõe uma nova alteração na equação de Debye, onde o termo $(1 + j\omega\tau)$ é elevado a um expoente β ($0 < \beta \leq 1$) (Davidson e Cole, 1951; OLIVEIRA, 2019). Assim, a permissividade complexa, bem como suas partes real e imaginária seriam definidas como mostram as equações 33, 34 e 35, respectivamente:

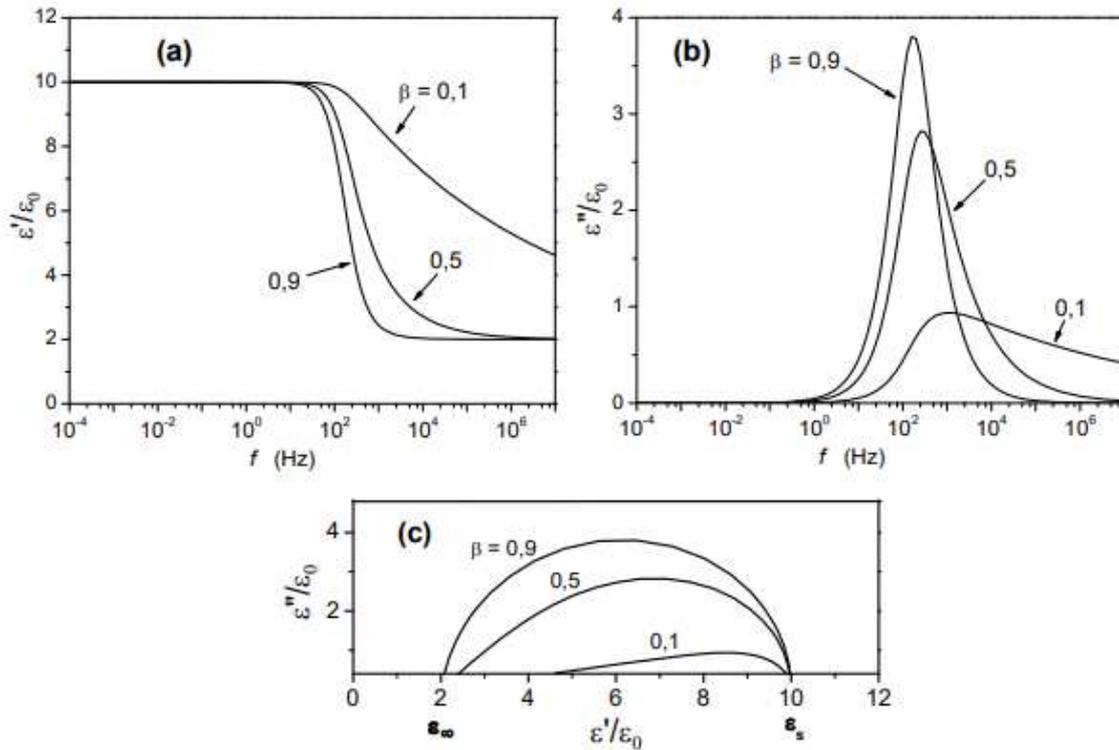
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (33)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi \beta \quad (34)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \sin \varphi \beta \quad (35)$$

A Figura 9, mostra as curvas das componentes real (a), imaginária (b) e plano complexo de ε' vs ε'' (c). Neste modelo, se $\beta=1$, teremos uma relaxação representada pelo modelo de Debye e quando $\beta=0$, temos o modelo de Cole-Davidson. Na Figura 5.c que apresenta a relação do plano complexo, nota-se a não formação de um semicírculo perfeito em baixos valores de β , sofrendo assim um achatamento no plano complexo (OLIVEIRA, 2019).

Figura 9- Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo (ϵ'' vs ϵ'') para o modelo de Cole-Davidson.



Fonte: Adaptada de (Teruya, 2008).

3.5.2.3 Modelo de Havriliak-Negami

Havriliak-Negami propôs uma equação empírica que incorpora todas as equações propostas anteriormente por Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson (Havriliak e Negami, 1967). Portanto, as equações gerais para a permissividade complexa, assim como suas componentes real e imaginária, são expressas nas equações 36, 37 e 38, respectivamente.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_\infty}{[(1+j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (36)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_\infty}{M\beta} \cos \beta\phi \quad (37)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_\infty}{M\beta} \sin \beta\phi \quad (38)$$

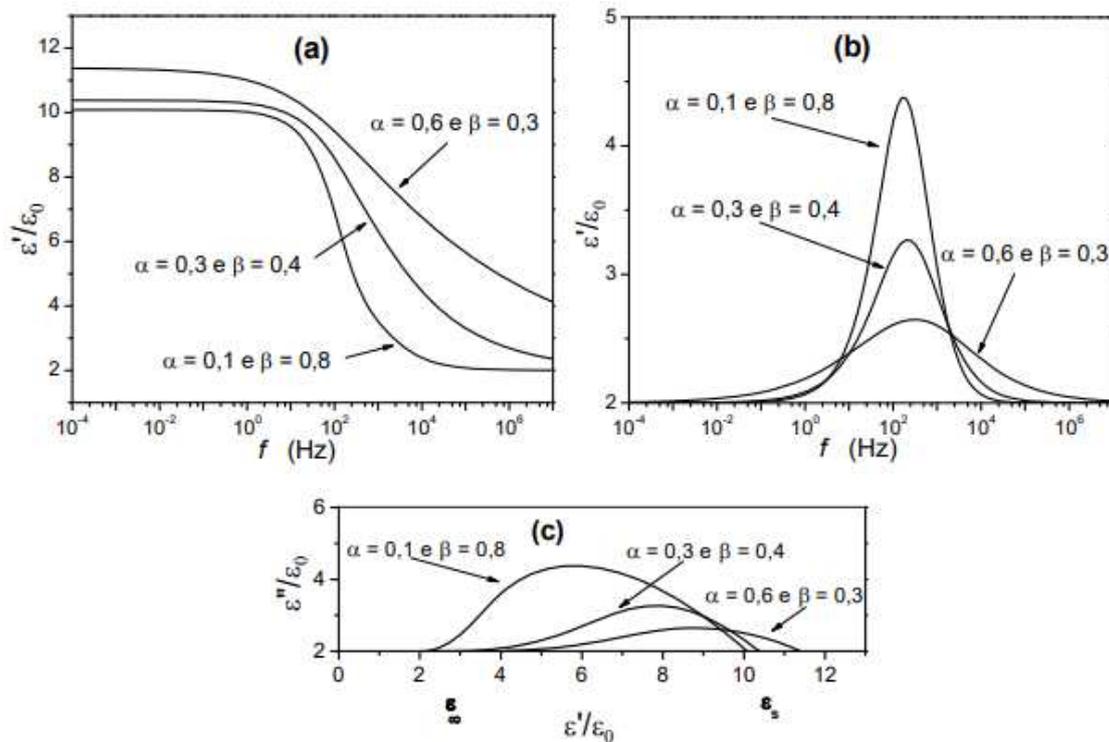
Nas equações 37 e 38, os termos ϕ e M podem ser obtidos a partir das seguintes equações:

$$\phi = \operatorname{arctg} \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \quad (49)$$

$$M = \left[\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2 \right]^{1/2} \quad (40)$$

A Figura 10 mostra os resultados encontrados pelo método de Havriliak-Negami, onde a Figura 10.a e 10.b mostra respectivamente as curvas de permissividade real e imaginária em função da frequência. Já a Figura 10.c mostra a curva de ϵ'' versus ϵ' , onde é visto que são dependentes dos valores dos expoentes α e β .

Figura 10 - Parte real (a) e imaginária (b) da permissividade em função da frequência e plano complexo (ϵ'' vs ϵ') para o modelo de Havriliak-Negami.



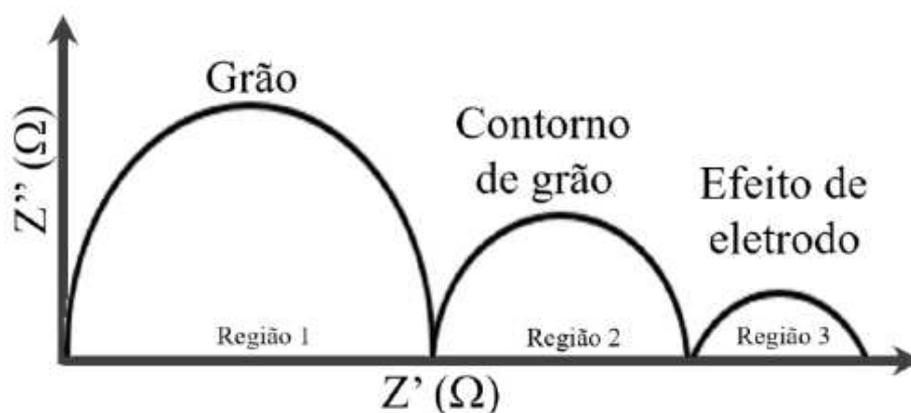
Fonte: Adaptada de (Teruya, 2008).

3.5.3 Circuitos Equivalentes em Espectroscopia de Impedância

A utilização de circuitos equivalentes é amplamente empregada para análise dos fenômenos elétricos encontrados na espectroscopia de impedância. Um circuito equivalente é composto por elementos ativos, ou seja, que forneçam energia ao sistema, como por exemplo, tensão (V), e elementos passivos, isto é, que consumam energia tais como: resistor (R), capacitor (C), elementos de fase constante (CPE) e indutores (L) (OLIVEIRA, 2019). Os dados de impedância obtidos para o sistema de estudo são traçados no plano complexo da impedância (Z' vs Z'') e o gráfico obtido é chamado de diagrama de *Nyquist*.

O diagrama de Nyquist é comumente identificado por exibir um perfil de semicírculo, onde a quantidade de semicírculos observados está relacionada a resposta elétricas do grão, contorno de grão e efeito de eletrodo. Assim, é possível observar a aparição de até três semicírculo nos diagramas. Quando apenas um semicírculo é identificado no diagrama, este está relacionado ao efeito de polarização que ocorre na região do grão. Se, por outro lado, forem observados dois semicírculos, eles estarão associados aos efeitos de polarização que estão ocorrendo tanto no grão e contorno de grão. Por fim, a presença de três semicírculos está correlacionada aos efeitos de polarização resultantes das influências do grão, do contorno de grão e do efeito de eletrodo conforme mostrado na Figura 11 (Macdonald e Barsoukov, 2018; Nascimento, 2019; OLIVEIRA, 2019).

Figura 11 - Diagrama Nyquist complexa com três semicírculos

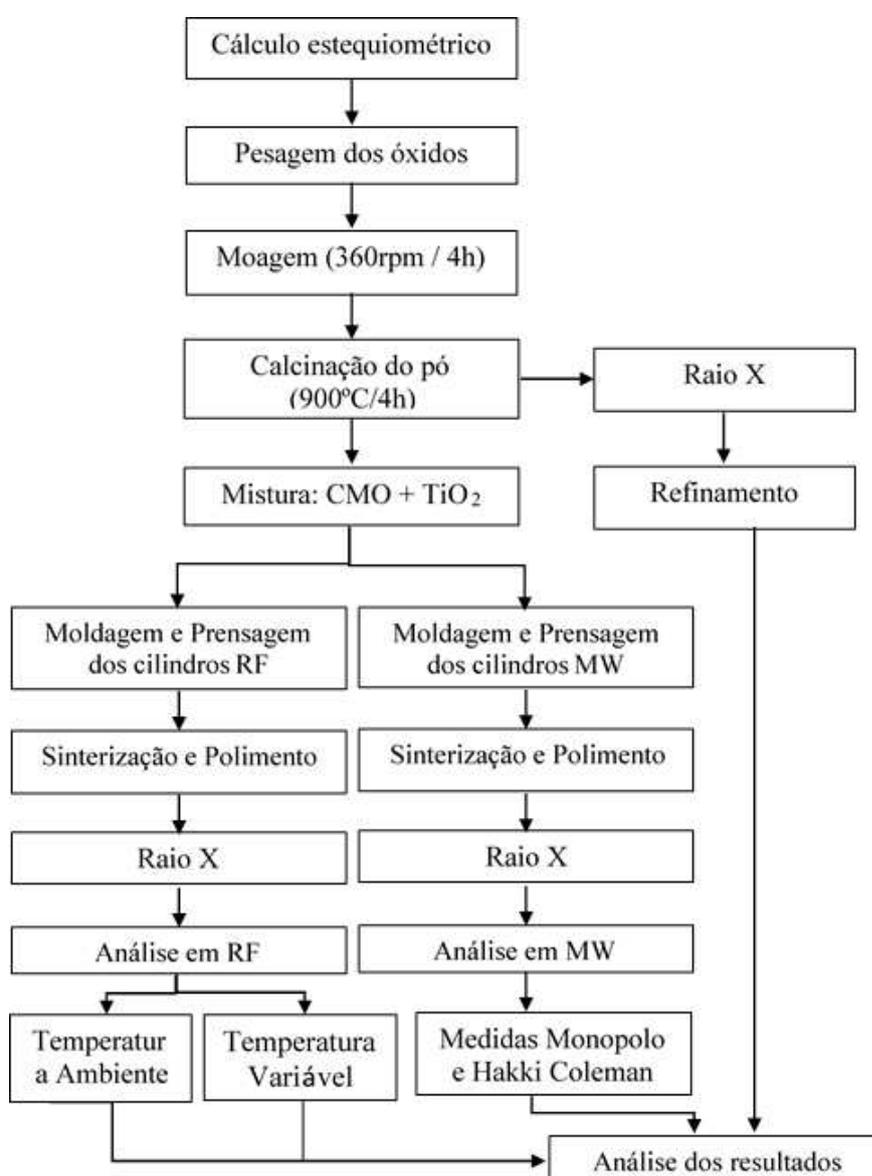


Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, 2019).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais realizados neste trabalho, onde são descritos os materiais, equipamentos e a metodologia empregados para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos estudados. A Figura 12 mostra o fluxograma das etapas da metodologia experimental utilizada nesta tese para produção do material, caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico em radiofrequência e micro-ondas.

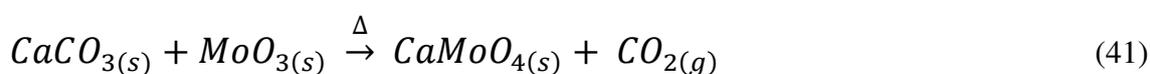
Figura 12- Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1 Preparação do CaMoO₄

O molibdato de cálcio foi sintetizado pelo método de reação em estado sólido através da mistura estequiométrica dos óxidos precursores carbonato de cálcio (CaCO₃ – Vetec 99%) e do óxido de molibdênio (MoO₃ – Sigma 99,5%). A reação química que descreve o processo é dada pela equação (41). Posteriormente os óxidos foram pesados utilizando uma balança analítica de precisão. Logo em seguida, o material foi misturado em reatores de poliacetal, juntamente com 97,8 g de esferas de zircônia (ZrO₂), onde foram submetidos ao processo de moagem de alta energia por 4 horas a 360 rpm em moinho planetário” Fristsch *Pulverisette 5*” para homogeneizar e reduzir o tamanho do grão.



Após a moagem, o pó resultante foi levado para o forno resistivo para calcinação à temperatura de 900 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, durante um período de 4 horas. A confirmação da fase pura obtida foi feita analisando a amostra por difração de raios-X.

4.2 Obtenção das Peças Cerâmicas

O CMO foi misturado com o óxido de titânio comercial (TiO₂-Dinâmica 99%) para obter os compósitos do sistema CaMoO_{4(1-x)} - TiO_{2(x)}. A mistura foi feita em composições de, 0, 8, 12, 20% em massa de TiO₂ denominada CMO, CMO8, CMO12 e CMO20, respectivamente, conforme representado na Tabela 2.

Tabela 2- Identificação da série cerâmica CMO produzida.

Amostras	Nomenclatura
CaMoO ₄	CMO
CaMoO ₄ + 8% TiO ₂	CMO8
CaMoO ₄ + 12% TiO ₂	CMO12
CaMoO ₄ + 20% TiO ₂	CMO20

Fonte: Elaborada pelo autor

As fases foram homogeneizadas manualmente em almofariz em seguida, as amostras foram prensadas em um molde cilíndrico usando uma prensa uniaxial com pressão exercida de 98 MPa durante 5 minutos para formar peças pequenas (discos) e peças maiores (cilindros) representados na Figura 13. Logo após, os corpos verdes foram sinterizados em um forno resistivo a temperatura de 1200 °C por 4 horas com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Figura 13- Peças cerâmicas sintetizadas a 1200 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Caracterização estrutural e morfológica

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise estrutural dos materiais preparados foi realizada por medidas de DRX usando um modelo de difratômetro (Rigaku D/max-B) que pertence ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. Os padrões de difração foram obtidos na faixa de 20 –100° com comprimento de onda incidente (Cu-K α 1) igual a 1,5443 Å, trabalhando a 40 kV e 40 mA, com passo de varredura de 0,013°. (Rietveld, 1969)

Posteriormente, as fases cristalinas obtidas no DRX foram analisadas com o auxílio do software Philips X'Pert HighScore usando o banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) para obtenção das microfichas e comparação dos picos obtidos. O refinamento de Rietveld foi realizado utilizando o software General Structure

Analysis System (GSAS) para extrair os parâmetros estruturais das amostras, bem como confirmar a obtenção das fases cristalinas estudadas nesse trabalho.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das superfícies da matrix CMO e compósitos sinterizados foram realizadas na Central Analítica, localizado no Departamento de Física – UFC. As amostras foram recobertas por uma leve camada de ouro. O microscópio eletrônico, Quanta – FEG FEI, operou com um feixe de elétrons primários a 30 keV utilizando o detector para elétrons secundários.

4.3.3 Picnometria

O estudo de picnometria ou método de Arquimedes foi realizado a fim de se obter os valores das densidades experimentais para a matriz CMO e os compósitos estudados. Para a análise foi utilizado um picnômetro com volume de 25 mL com água destilada na temperatura ambiente de 26°C, $\rho_{H_2O} = 0,9968 \text{ g.cm}^{-3}$.

A densidade teórica do composto CMO-TiO₂ foi obtida por meio de uma média ponderada das densidades de todas as fases presentes nos compósitos e a densidade monoclinica obtida usando o refinamento de Rietveld. De acordo com a equação 42, onde (% massa) é referente a fração em massa de cada fase presente em cada compósito e $d_{\text{monocristal}}$ é a densidade do monocristal pode-se calcular a densidade teórica dos compósitos.

$$d_{\text{teórica}} = \frac{100}{\frac{\%massa(x)}{d_{\text{monocristal}(x)}} + \frac{\%massa(y)}{d_{\text{monocristal}(y)}}} \quad (42)$$

A comparação entre os valores da densidade experimental e teórica podem ser utilizados para se calcular as densidades relativas e a porcentagem de porosidade na matriz cerâmica dos compósitos de acordo com a equação 43.

$$d_{\text{relativa}} = \frac{d_{\text{experimental}}}{d_{\text{teórica}}} \times 100\% \quad (43)$$

4.4 Caracterização Dielétrica

4.4.1 Medidas em Micro-ondas

O estudo das propriedades dielétricas na região de micro-ondas das cerâmicas fabricadas foi realizado com uso da técnica de Hakki-Coleman, com o auxílio de um analisador de rede N5230C da Agilent com faixa de frequência que vai de 50 MHz a 13,5 GHz, munido de dois cabos coaxiais conectados às ondas de transmissão e recepção (Courtney, William E., 1970; Hakki e Coleman, 1960). Com base na identificação da frequência do modo TE_{011} , para cada amostra em temperatura ambiente foi encontrado os valores de permissividade dielétrica (ϵ), da tangente de perda dielétrica ($tg \delta$) e do fator de qualidade (Q).

4.4.2 Simulação numérica das Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)

As DRA cilíndricas fabricadas foram excitadas por uma antena monopolo sobre um plano de terra (Pozar, 2011). Este plano é composto de cobre, com as dimensões de (355 x 300 x 2,14) mm. Com o auxílio de um analisador de rede da Agilent, modelo N5230C e a aquisição do modo $HE_{11\delta}$ por uma sonda proveniente de um cabo coaxial foi realizado as medidas do coeficiente de reflexão (S_{11}) usado na simulação numérica para extração das principais características do ressonador.

As simulações numéricas das DRA, foram realizadas com o auxílio do programa Ansoft's High Frequency Structure Simulator (HFSS). Os dados experimentais obtidos da ϵ e $tg \delta$, obtidos pelo método Hakki-Coleman e o S_{11} obtido pelo teste de monopolo, foram utilizados como ponto de partida para simulação no HFSS.

4.4.3 Coeficiente de Temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

O estudo dos coeficientes de temperatura, analisa o comportamento do material sob a ação de um gradiente de temperatura. O τ_f mede a variação da frequência de ressonância do ressonador dielétrico com a variação de temperatura (Silva, M. A. S., Fernandes e Sombra, 2012).

As amostras produzidas foram analisadas com o auxílio de um analisador de rede da Agilent, modelo N5230A e a aquisição do modo o modo $HE_{01\delta}$. As peças foram submetidas à variação de temperatura de 30 a 80°C, observando a alteração de sua frequência de ressonância.

4.4.4 Medidas em radiofrequência

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em temperatura ambiente (30°C) e variável (de 30 a 460°C) para verificar como o TiO₂ influenciaria no comportamento das propriedades dielétricas da matriz CMO. Foi utilizado um analisador de impedância (AI) Solartron® modelo SI1260 na faixa de 1 Hz a 1 MHz. Para realização das medidas foram usadas amostras cerâmicas na forma de discos que tiveram suas superfícies pintadas por tinta condutora de prata para permitir o contato elétrico.

Deste modo, foi realizado medidas de impedâncias real (Z') e imaginária (Z''), condutividade do tipo *ac* (σ_{ac}), perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$), permissividade dielétrica (ϵ), módulo elétrico imaginário (M''), energia de ativação (Ea), e coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC).

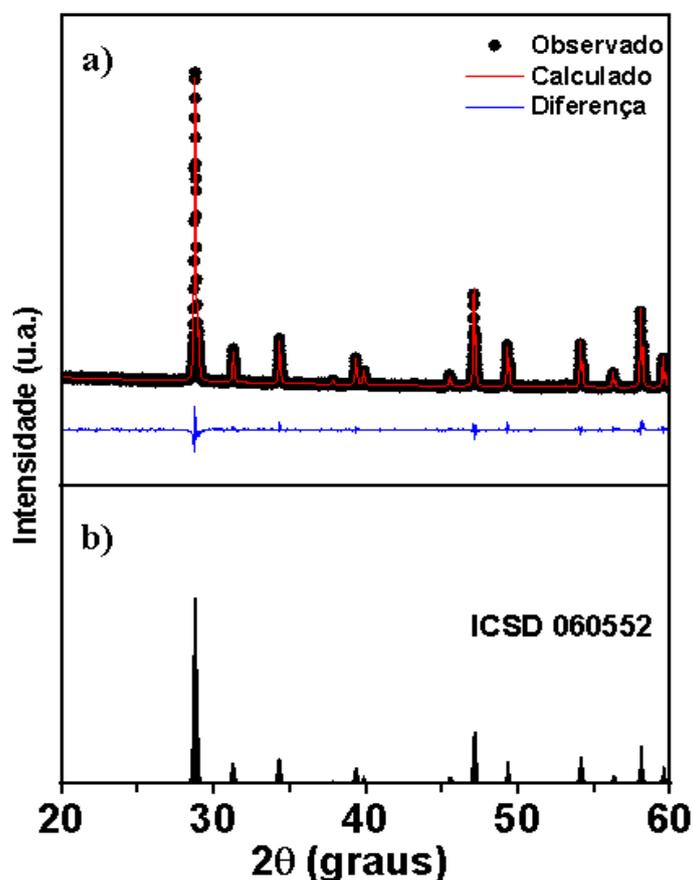
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios-X

5.1.1 Síntese da matriz cerâmica CaMoO_4

Na Figura 14 é mostrado o difratograma de Raio-X e o refinamento realizado pelo método de Rietveld para síntese da fase CaMoO_4 para auxiliar na compreensão da caracterização estrutural ocorrida pela mistura dos reagentes. O produto obtido após o processo de moagem e calcinação dos reagentes por 4 horas, foi analisado e comparado com o banco de dados de estruturas cristalinas ICSD (Figura.14-b), para comprovação da estrutura. O difratograma refinado para o CMO (Figura. 14-a) exibe picos de difração que foram indexados adequadamente e com isso, demonstra-se condizente com os parâmetros reportados na literatura para a fase monoclinica pura CaMoO_4 (ICSD No.060552), que apresenta um grupo espacial I 41/a. Através do refinamento não foram observadas fases espúrias na obtenção da matriz, evidenciando a eficiência da reação de estado sólido.

Figura 14 - Refinamento Rietveld do produto obtido para o CMO



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 3 mostra os parâmetros estruturais e estatísticos obtidos pelo refinamento Rietveld para a matriz CMO. É observado que os valores de χ^2 e R_{WP} (%) que avaliam a qualidade do modelo pelo perfil do difratograma apresentam valores aceitáveis para a amostra CMO calcinada a 900 °C com $\chi^2 = 2,236$ e R_{WP} (%) = 4,81 (Rietveld, 1967; Toby, 2006).

Tabela 3 - Parâmetros estruturais e estatísticos obtidos através do refinamento de Rietveld para a matriz CMO.

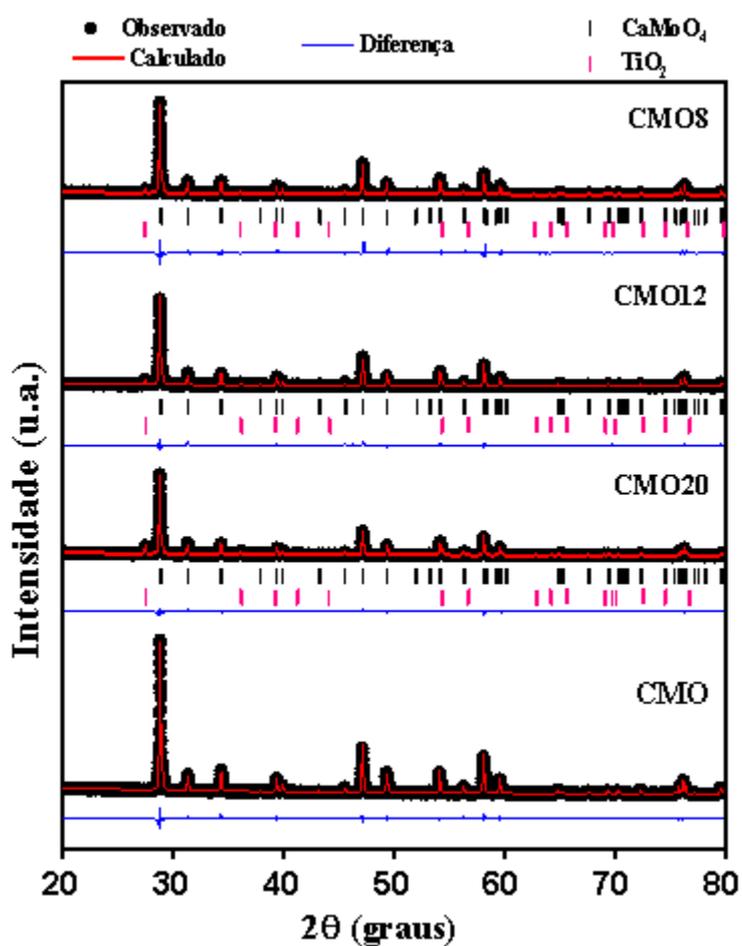
Parâmetros		Parâmetros de rede			
χ^2	2,236	a (Å)	5,225459	α (°)	90
R_{WP} (%)	4,81	b (Å)	5,225459	β (°)	90
R_{bragg}	6,45	c (Å)	11,437767	γ (°)	90

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.2 Síntese da matriz cerâmica $CaMoO_4$ adicionada de TiO_2

O refinamento de Rietveld foi utilizado para determinar as fases presentes nos compósitos da série $CMO_{(1-x)} - (TiO_2)_x$ e são observados na Figura 15. Através da análise dos difratogramas refinados, podemos observar a presença de duas fases em todos os compósitos, identificadas como sendo a própria matriz $CaMoO_4$ (ICSD No. 060552), e a segunda o TiO_2 (ICSD No. 024277), demonstrando que não houve reação química entre as duas fases. Além disso não há mudanças nos perfis dos picos relacionados a matriz CMO, corroborando para a não reação entre esses materiais.

Figura 15-Refinamento Rietveld para compósitos CMO8, CMO12 e CMO20.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O refinamento para os compósitos da série $\text{CMO}_{(1-x)} - (\text{TiO}_2)_x$ demonstram uma boa concordância entre os picos observados e calculados, além de apresentar bons parâmetros estatísticos, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Difração de raio-X dos compósitos CMO, CMO8, CMO10 e CMO20

amostras	Parâmetros			Massa (%)	
	χ^2	RWP (%)	R _{Bragg}	CMO	TiO ₂
CMO8	1,45	10,18	9,18	94,23	5,77
CMO12	1,80	5,55	8,12	89,65	10,35
CMO20	1,59	5,63	9,23	83,14	16,85

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Picnometria

O estudo de picnometria ou método de Arquimedes foi realizado para obtenção dos valores de densidade experimental, e os resultados são mostrados na Tabela 5. O cálculo de densidade teórica e relativa (porcentagem de densificação dos compósitos), para os compósitos $\text{CMO}_{(1-x)} - (\text{TiO}_2)_x$ são realizados utilizando os dados de densidade monocristalina obtida através do refinamento de Rietveld, com os respectivos dados TiO_2 (ICSD 024277) $\sigma = 4,25 \text{ g.cm}^{-3}$ e CaMoO_4 (ICSD No. 060552) $\sigma = 4,25 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tabela 5 - Valores de densidade para todas as amostras.

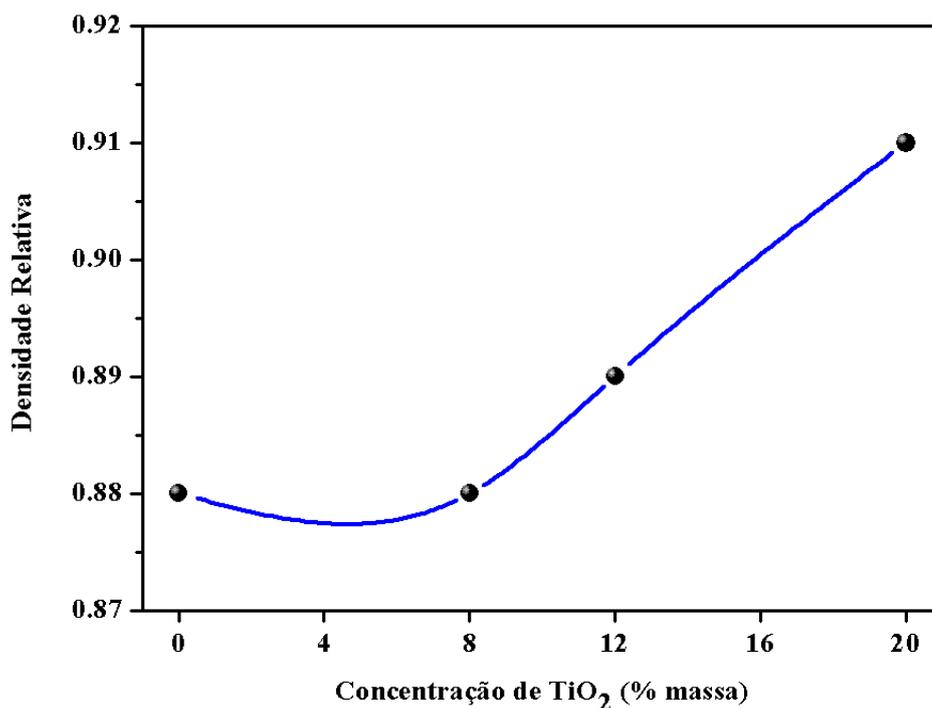
Grandezas	CMO	CMO8	CMO12	CMO20
d _{Experimental} (g.cm ⁻³)	3,76	3,76	3,81	3,88
d _{Teórica} (g.cm ⁻³)	4,25	4,25	4,25	4,25
d _{Relativa} (%)	88	88	89	91

Fonte: Elaborada pelo autor.

As densidades relativas dos compósitos foram calculadas para verificação da efetividade do processo de sinterização. Através da análise da Tabela 5 e Figura 16 é possível observar que à adição de TiO_2 , favorece o aumento da densidade relativa dos

compósitos, isso se dá pelo fato da densidade teórica das fases permanecerem iguais e ocorrer um leve aumento da densidade experimental com a adição do TiO_2 . Outro fato que pode ter contribuído para esta melhora é o alto valor de temperatura de sinterização do TiO_2 (1200°C), pois muitos trabalhos científicos reportam o uso do óxido de titânio como agente sinterizante (Campos *et al.*, 2015; Silva, Oliveira e Sombra, 2019).

Figura 16- Densidades relativa para todos os compósitos

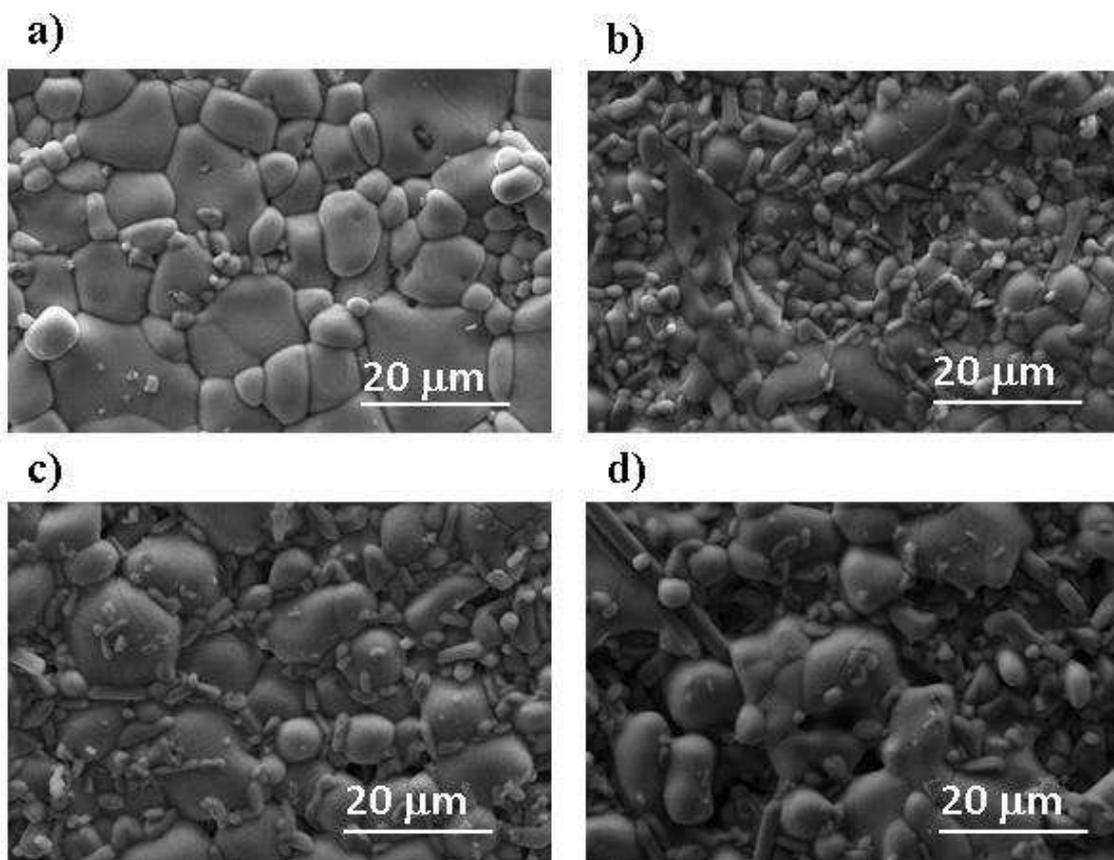


Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em temperatura ambiente para as amostras sinterizadas. A Figura 17a-d mostra as micrografias das microestruturas de superfície da fase pura (Figura 17a) e dos compósitos CMO- TiO_2 (Figuras 17b-d) com uma ampliação de 1000 X. As micrografias revelaram grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, o que indica a natureza policristalina desses materiais.

Figura 17 - Microscopia das fases: a) CMO, b) CMO8, c) CMO12, e d) CMO20



Fonte: Elaborada pelo autor.

É observado que com o aumento da adição de TiO_2 resultou em uma morfologia mais irregular dos compósitos, onde pode ser observado um aumento no número de grãos bastões. Além disso, não se observa variação significativa na porosidade dos materiais após a adição de TiO_2 , o que está de acordo com os resultados de densificação apresentados na Tabela 5.

5.4 Propriedades Dielétricas em Micro-ondas (MW)

O estudo na região de micro-ondas foi inicialmente realizado através da técnica de Hakki-Coleman (1960), para analisar o comportamento da matriz CMO e os compósitos adicionados de TiO_2 . Foram fabricadas peças cilíndricas seguindo proporção diâmetro e alturas 2:1 em suas dimensões respectivamente, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura. Essa razão é seguida para que se tenha uma melhor visualização do modo TE_{011} , pois influencia diretamente no fator de qualidade ($Q \times f$) das amostras.

Os resultados obtidos pela técnica de Hakki-Coleman na região de micro-ondas para todas as amostras são mostrados na Tabela 6, onde r/a é a relação entre raio e altura, $f_{TE_{011}}$ é a frequência de ressonância do modo TE, ϵ é a permissividade dielétrica ou permissividade dielétrica, $\text{tg } \delta$ é a tangente de perda dielétrica e $Q_x f$ é o fator de qualidade.

Tabela 6- Resultados obtidos pela técnica de Hakki Coleman

DRA	r/a	ϵ	$\text{tg } \delta$	$f_{TE_{011}}$	$Q_x f$ (GHz)
CMO	1,03	9,34	$5,21 \times 10^{-4}$	11,26	21612,28
CMO8	0,99	12,81	$7,83 \times 10^{-4}$	9,77	12477,65
CMO12	1,00	13,43	$6,87 \times 10^{-4}$	9,28	13508,00
CMO20	0,99	19,02	$7,30 \times 10^{-4}$	8,03	11000,00

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Tabela 6 é mostrado o estudo das amostras na região de MW, onde é possível observar o efeito que a adição do TiO_2 ocasionou na matriz cerâmica CMO. Observa-se que a frequência de ressonância do modo TE_{011} diminuiu, com valores de 11,26 GHz para o CMO e 8,03 GHz para o CMO20, tal fato é explicado pelo aumento da concentração de TiO_2 na estrutura da matriz CMO, já que o TiO_2 possui permissividade dielétrica maior do que o CMO o que influencia diretamente na diminuição da frequência de ressonância do material (George e Sebastian, 2010).

É visível que os compósitos apresentaram um aumento da permissividade com o aumento da adição de TiO_2 , fato esse que pode ser explicado pelo alto valor de permissividade dielétrica do TiO_2 ($\epsilon = 100$) (Morais, de *et al.*, 2017; SEBASTIAN, 2008). Para a amostra CMO foi encontrado $\epsilon = 9,34$, e para a amostra CMO20 que possui maior concentração de TiO_2 obteve $\epsilon = 19,02$. Vale ressaltar que a permissividade e a frequência de ressonância são inversamente proporcionais, o que pode ser observado nas amostras estudadas a partir da adição do TiO_2 . Com relação as perdas dielétricas todas as amostras estudadas apresentaram perda dielétrica na ordem de 10^{-4} , a matriz CMO apresentou a menor perda entre as amostras com $\text{tg } \delta = 5,21 \times 10^{-4}$. Para os compósitos, é observado um leve crescimento da perda dielétrica chegando a $\text{tg } \delta = 7,30 \times 10^{-4}$ para o CMO20.

Para o fator de qualidade é observado que a adição do TiO_2 ocasionou uma diminuição nos seus valores, onde para a amostra CMO foi encontrado um Q_{xf} de 21612,28. A amostra que apresentou um menor valor de fator de qualidade em relação a frequência foi o CMO20 com Q_{xf} de 11000,00. Essa diminuição do fator de qualidade pode ser explicada pelo fato de ter ocorrido um aumento da perda dielétrica. Pois, baixos valores de perda dielétrica favorecem altos valores de fator de qualidade e com isso, melhorias na eficiência de operação do material.

5.4.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

A dependência do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância τ_f com as adições de TiO_2 para os compósitos, está ilustrada na Figura 18 e seus respectivos valores expressos na Tabela 7. Pode-se observar os valores obtidos experimentalmente segundo a técnica Silva–Fernandes–Sombra (SFS), onde o τ_f para a matriz pura CMO é de $-29,52 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Isso significa que a matriz CMO não é termicamente estável, já que seu valor de τ_f fica fora da faixa estabelecida pela literatura para cerâmicas termicamente estáveis ($\pm 10 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) (Sebastian, 2010; Silva, Oliveira e Sombra, 2019).

Tabela 7 - Valores de τ_f para as amostras CMO- TiO_2

DRA	τ_f (ppm.$^\circ\text{C}^{-1}$)
CMO	-29,52
CMO8	-5,90
CMO12	+27,45
CMO20	+166,44

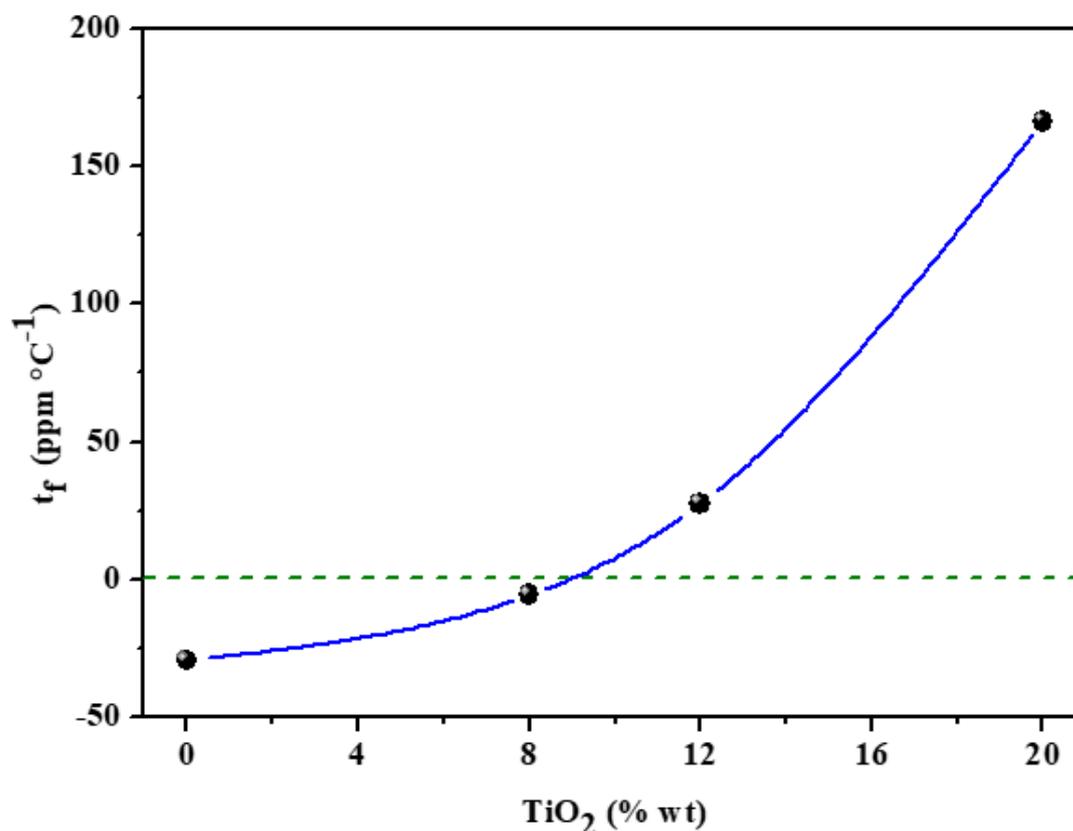
Fonte: Elaborada pelo autor

Como observado na Tabela 7, a matriz CMO não é termicamente estável com a variação de temperatura, o que a dificulta para possíveis aplicações eletrônicas. Com isso,

uma maneira de se chegar a um material termicamente estável é adicionando outro material em sua estrutura que possua o τ_f positivo em relação ao CMO, com isso, foi realizado a adição de TiO_2 que possui o $\tau_f = +364,97 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (Silva, Oliveira e Sombra, 2019) a fim de se chegar um material termicamente estável.

Na Figura 18 é observado um aumento gradativo dos valores τ_f com a adição de TiO_2 , percebe-se que claramente os valores de τ_f tendem a aumentar passando pelo zero na porcentagem calculada de 8%, sendo este valor $-5,90 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, e chegando a $+166,44 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ para a amostra CMO20.

Figura 18- τ_f das amostras com a variação da % em massa de TiO_2



Fonte: Elaborada pelo autor

5.4.2 Simulações numéricas utilizando o HFSS

Com o objetivo de validar os resultados experimentais das DRAs fabricadas, foram realizadas simulações numéricas utilizando o software HFSS, que permitiram estimar parâmetros importantes de antenas. Os parâmetros como coeficiente de reflexão

(S_{11}), impedância real, impedância imaginária, ganho, diretividade, e eficiência de radiação foram analisados, tendo como ponto de partida para as simulações os dados como permissividade dielétrica e tangente de perda, além das dimensões geométricas dos cilindros como altura e diâmetro, como está descrito na Tabela 8. Para melhor simulação, levou-se em consideração os espaços de ar (gap) existentes entre a DRA, sonda e o plano terra. Portanto, faz-se necessário trabalhar o modelo no HFSS com valores iniciais de gap-lateral (e_1) e gap-inferior (e_2) de forma a ajustar-se as impedâncias experimentais aos valores simulados.

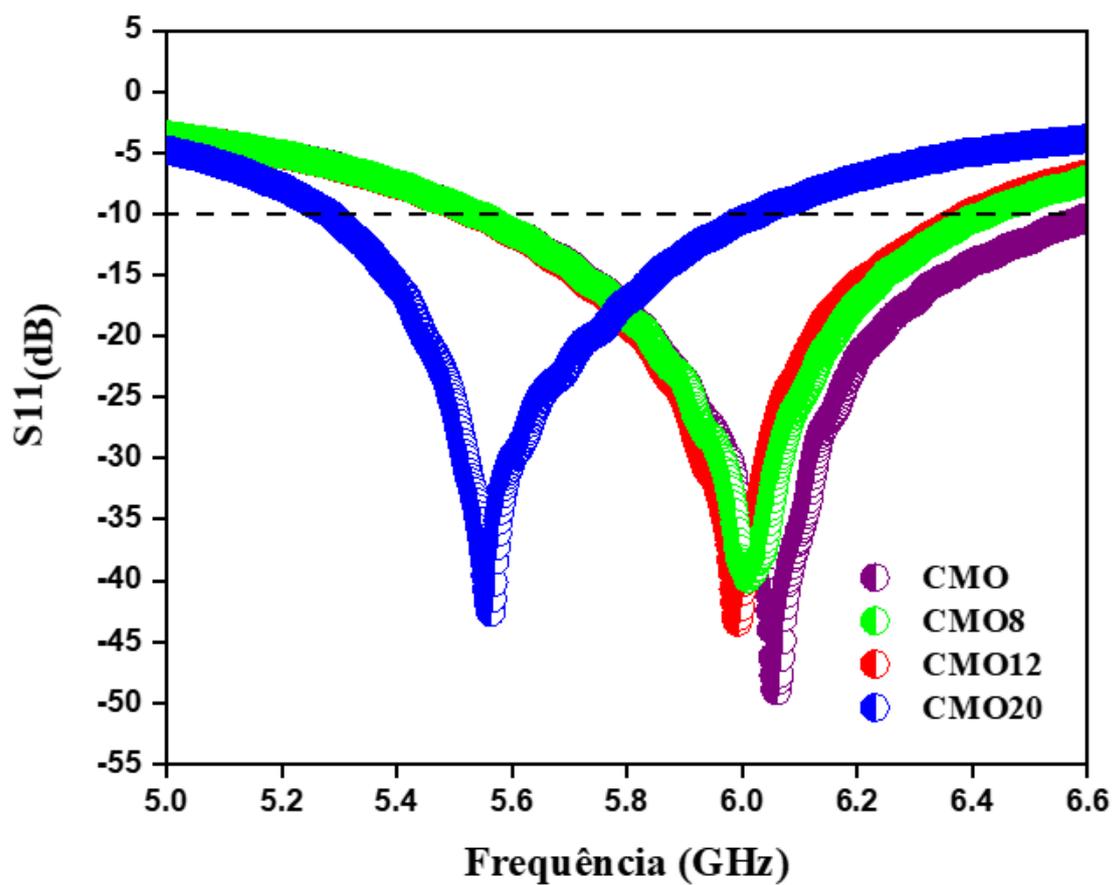
Tabela 8- Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS

DRA	A (mm)	D (mm)	ϵ'	tg δ	$f_{HE_{011}}$ (GHz)
CMO	5,92	12,22	9,34	$5,21 \times 10^{-4}$	6,05
CMO8	6,08	12,06	12,81	$7,83 \times 10^{-4}$	6,00
CMO12	5,96	12,00	13,43	$6,87 \times 10^{-4}$	5,99
CMO20	6,00	11,96	19,02	$7,30 \times 10^{-4}$	5,56

Fonte: Elaborada pelo autor

Através da análise das medidas de monopolo, foram estudados os parâmetros de antena na região de campo distante para os compósitos. Constatou-se que todos os compósitos apresentam coeficiente de reflexão abaixo de -10 dB, demonstrando que podem atuar como DRA (PETOSA, 2007), e atuam em diferentes frequências como mostra a Figura 19.

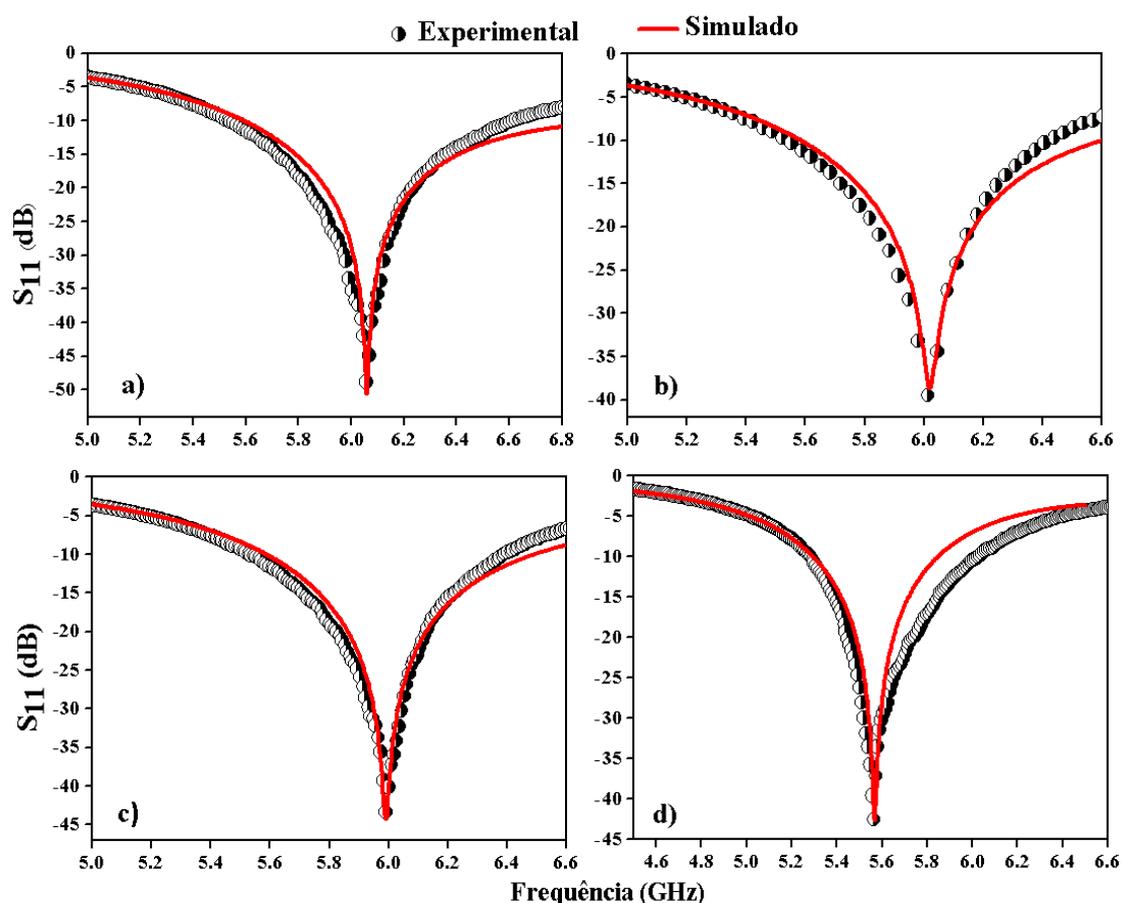
Figura 19- Parâmetro S11 experimental de todas as amostras



Fonte: Elaborada pelo autor

Para as medidas de monopolo realizadas com as DRAs foram utilizadas um plano de terra onde foram colocadas e acopladas a uma sonda de alimentação com impedância característica próxima de 50Ω . O acoplamento depende de um bom ajuste entre linha de transmissão e a antena, conhecida como casamento de impedância. Através dos resultados mostrados na Figura 20, é possível observar o bom ajuste entre os dados experimentais e simulados para o S_{11} . Nos resultados simulados é observado que o CMO e CMO-TiO₂ apresentam ressonâncias na faixa de frequência de 6,05 a 5,56 GHz, que é a faixa de frequência de operação da banda C (4-8 GHz) (Dash, Khan e De, 2017), como também é observado um leve decréscimo da frequência de ressonância causado pela adição do TiO₂.

Figura 20 - S_{11} experimental e simulado para a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20



Fonte: Elaborada pelo autor

Através dos resultados obtidos e a quantidade de informação que as amostras podem transmitir como antena demonstrados na Tabela 9, percebe-se que a largura de banda diminuiu com a diminuição da frequência e há o respectivo aumento da permissividade. A largura de banda calculada para o CMO em -10 dB foi de 1079 MHz, enquanto para os compósitos estudados, o valor da largura de banda diminuiu, apresentado um menor valor para CMO20 com 741 MHz.

O bom ajuste entre os dados experimentais e simulados mostrados na Figura 20, é possível observar que a influência do TiO_2 na matriz cerâmica CMO proporcionou melhorias nos parâmetros de antena, onde na amostra CMO20 obteve os melhores resultados em relação a amostra CMO e os demais compósitos, com um ganho de 4,92 dBi e uma eficiência de radiação de 99,7%. Esses valores estão diretamente ligados ao bom ajuste entre os dados experimentais e simulados, como também pelo baixo valor de perda dielétricas das DRAs.

Tabela 9 - Parâmetros de antena obtidos através da simulação.

DRA	CMO	CMO8	CMO12	CMO20
Diretividade (dBi)	5,06	4,85	4,79	4,94
Ganho (dBi)	4,40	4,77	4,82	4,92
BW (MHz)	1079	891	860	741
Eficiência (%)	86,10	99,50	99,50	99,70

Fonte: Elaborada pelo autor

Com os resultados obtidos nas simulações numéricas pode-se calcular o percentual de erro entre os dados experimentais e simulados através da equação 44. Onde na Tabela 10 é mostrado os valores de erro encontrado para S_{11} e frequência de ressonâncias das antenas.

$$e = \frac{|V_{Exp} - V_{Sim}|}{V_{Exp}} \times 100 \% \quad (44)$$

Onde, e é o erro percentual, V_{Exp} é o valor medido experimentalmente e V_{sim} é o valor obtido através da simulação numérica.

Tabela 10- Valores de Erro para o S_{11} e frequência das antenas

DRA	S_{11} (dB)			f (GHz)		
	Exp	Sim	Erro (%)	Exp	Sim	Erro (%)
CMO	- 49,02	- 50,58	3,10	6,05	6,05	0
CMO8	-39,81	-38,02	4,59	6,00	6,02	0.33
CMO12	- 43,38	- 44,23	1,95	5,99	5,99	0
CMO20	- 42,56	- 42,38	0,42	5,56	5,56	0

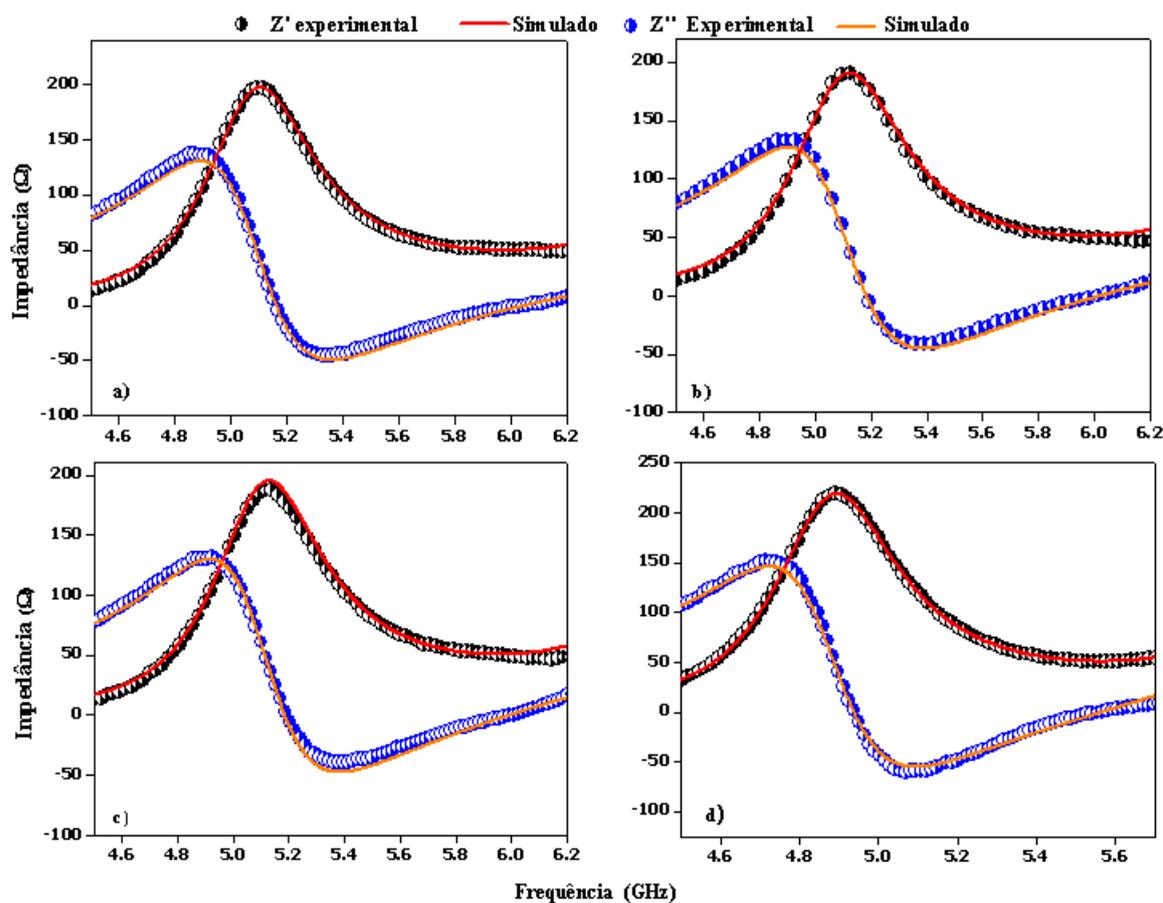
Fonte: Elaborada pelo autor

Através da porcentagem de erro obtida entre valores experimentais e simulados, podemos observar pequenos erros entre os parâmetros analisados, com erro abaixo de 5

%, para o S_{11} , onde o maior percentual de erro foi na fase CMO8 com $e = 4,59\%$ e o menor erro foi na CMO20 com $e = 0,42\%$. Para as frequências foram encontrados erros apenas para a fase CMO8 com $e = 0,33\%$, onde para o restante das fases o $e = 0\%$, corroborando assim com os bons ajustes realizados nas simulações numéricas.

A Figura 21 mostra os componentes das impedâncias real e imaginária, onde se pode ver que as diferenças entre a curva experimental e simulada são pequenas, mostrando um ótimo ajuste. Além disso, observa-se um pequeno deslocamento na frequência de pico de ressonância entre os compósitos, permitindo uma pequena variação na intensidade da perda de retorno, proporcionando assim, um bom funcionamento dos materiais como antena (Oliveira *et al.*, 2016; Sebastian, Silva e Sombra, 2017).

Figura 21 - Impedâncias Z' e Z'' para a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20.



Fonte: Elaborada pelo autor

Com os resultados obtidos, foi possível compararmos os parâmetros de antena do sistema CMO-TiO₂ com outros sistemas já reportados na literatura que utilizaram o

TiO₂ para formação de compósitos, onde é observado que CMO20 possui valores próximos ou superiores aos apresentados por muitos materiais relatados na literatura, o que torna viável a utilização da matriz CMO para a aplicação em circuitos de micro-ondas. A Tabela 11 mostra uma comparação entre dois sistemas diferentes com adições de TiO₂. Ao comparar os sistemas de Sr₂CoNbO₆ + TiO₂ (Morais, de *et al.*, 2017) e YNbO₄ + TiO₂ (Abreu *et al.*, 2021), buscou-se as composições com melhores resultados disponíveis de parâmetros de antena.

Ao analisarmos os resultados da Tabela 11, podemos observar que sistema apresentado nesse trabalho, CMO20 apresenta melhores resultados que sistema SRNO18 para todos os parâmetros analisados, em relação ao sistema YNO63, a fase CMO20 apresenta melhores resultados de eficiência de radiação e BW, e o sistema YNO63 apresenta melhores resultados de diretividade e ganho.

Tabela 11- Comparação dos parâmetros de antena obtidos para esse trabalho com a literatura.

DRA	Parâmetros de Antena		
	CaMoO ₄ -TiO ₂	YNbO ₄ + TiO ₂	Sr ₂ CoNbO ₆ +TiO ₂
	CMO20	YNO63	SRNO18
Referência	Este trabalho	(Abreu <i>et al.</i> , 2021)	(Morais, de <i>et al.</i> , 2017)
Diretividade (dBi)	4,94	5,80	3,49
Ganho (dBi)	4,92	5,77	3,46
BW (MHz)	741	709	44,35
Eficiência (%)	99,70	99,36	99,00

Fonte: Elaborada pelo autor

5.4.3 Sensor de temperatura.

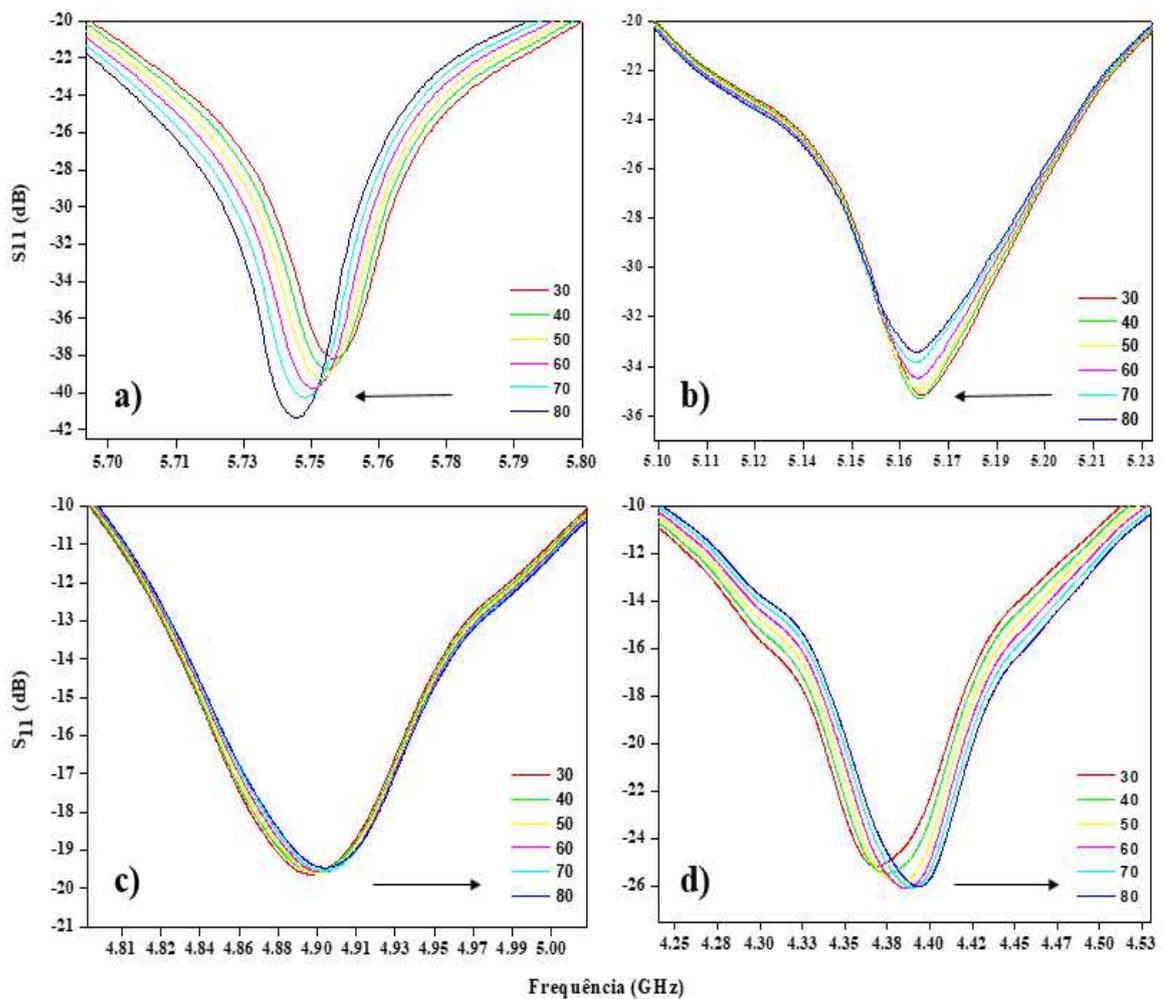
Com as DRAs fabricadas também foi avaliada a possibilidade de utilização da cerâmica CMO-TiO₂ como sensor de temperatura e, para isso, foi analisado o quanto a frequência de operação do DRA baseado em CMO varia com a temperatura. O sinal da

curva é extraído para mostrar claramente a mudança na frequência de ressonância com o aumento da temperatura, conforme mostrado na Figura 22. É observado uma variação da frequência com o aumento da temperatura e a sensibilidade pode ser definida pela equação 45. Com a obtenção do parâmetro de sensibilidade (S), permite-se avaliar a possibilidade de aplicações práticas de um material como sensor de temperatura (Yan *et al.*, 2017a).

$$|S| = \frac{\Delta f}{\Delta T} \quad (45)$$

onde Δf é a variação de frequência de ressonância (GHz), e ΔT é a variação de temperatura (°C).

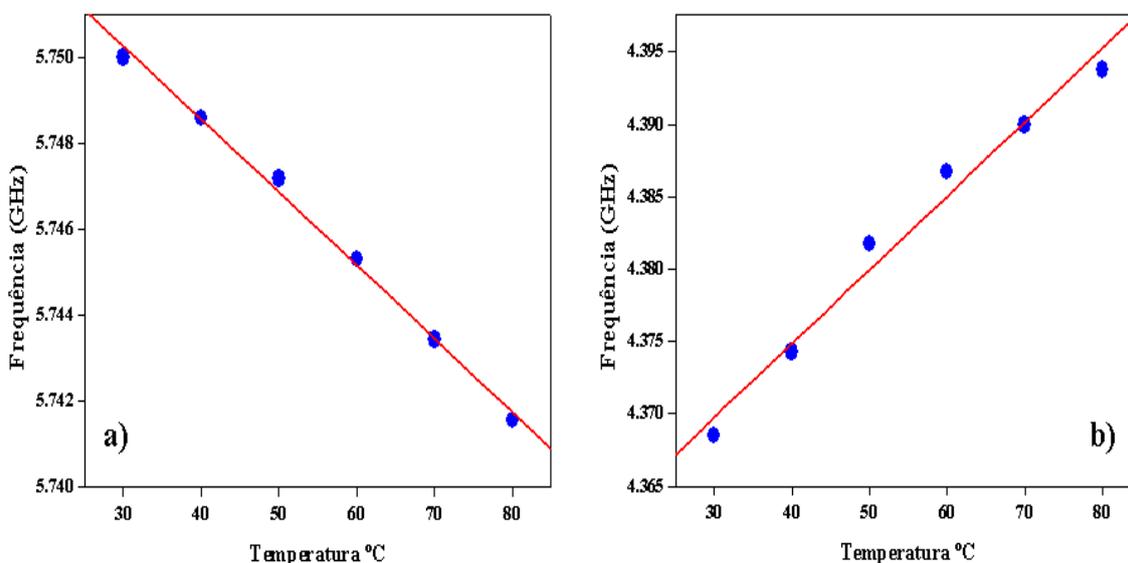
Figura 22- Variação da frequência de ressonância com a temperatura para a) CMO, b) CMO8, c) CMO12, e d) CMO20



Fonte: Elaborada pelo autor.

Através dos dados obtidos na Figura 22 foi possível analisar com mais detalhes o deslocamento da frequência ressonante dos sensores com a variação de temperatura como demonstrado na Figura 23. Foram escolhidos para análise dos resultados os sensores CMO e CMO20 pois apresentaram melhores valores de sensibilidades. Para o CMO é observado que a frequência do sensor diminui gradualmente 5,750 para 5,741 GHz com o aumento da temperatura, ou seja, uma variação de 8,44 MHz e corresponde a uma sensibilidade de $0,17\text{MHz}^{\circ\text{C}^{-1}}$. No sensor CMO20 ocorreu o inverso, a frequência se desloca gradualmente para a direita e a frequência de ressonância do sensor aumenta gradualmente 4,368 para 4,393 GHz com o aumento da temperatura, ou seja, uma variação de 25,25 MHz e corresponde a uma sensibilidade de $0,51\text{MHz}^{\circ\text{C}^{-1}}$.

Figura 23 - Variação da frequência de ressonância com a temperatura para a) CMO, e b) CMO20



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de sensibilidade para todos os sensores estudados são mostrados na Tabela 12, onde vale destacar uma baixa sensibilidade para o sensor CMO8, este fato está atrelado ao material ser termicamente estável a variação de temperatura, pois apresenta seu τ_f próximo de zero como já mencionado neste trabalho. O sensor de maior sensibilidade foi observado para a amostra CMO20.

Tabela 12- Resultados dos sensores de temperatura

DRA	S (MHz.°C⁻¹)
CMO	0,17
CMO8	0,03
CMO12	0,13
CMO20	0,51

Fonte: Elaborada pelo autor

Um estudo comparativo dos resultados de sensibilidades encontrados neste trabalho foi realizado com outros trabalhos que utilizam materiais cerâmicos empregados como sensor de temperatura. Na Tabela 13 é mostrado os resultados de sensibilidade do CMO20, em comparativo como os resultados de AIN (Yan *et al.*, 2017b), LTO (Silva, da *et al.*, 2024), e (Mg_{0.93}Ni_{0.07})₂SnO₄ (Li *et al.*, 2020). Onde é possível observar que o CMO20 apresenta valores próximos de sensibilidade aos apresentados por muitos materiais publicados na literatura.

Tabela 13 – Comparativo de sensibilidades

Sensor	Referencia	 S (MHz.°C⁻¹)
AIN	(Yan <i>et al.</i> , 2017b)	0,10
LTO	Silva, da <i>et al.</i> , 2024	0,06
(Mg_{0.93}Ni_{0.07})₂SnO₄	(Li <i>et al.</i> , 2020)	0,99
CMO20	Este trabalho	0,51

Fonte: Elaborada pelo autor

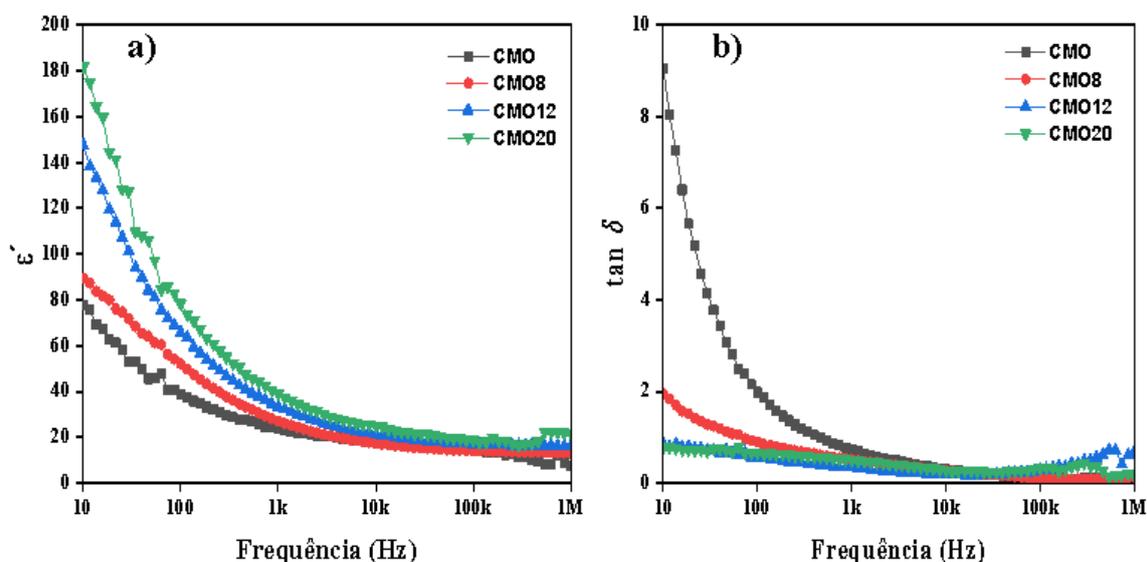
5.5 Propriedades Dielétricas em Radiofrequência (RF)

A espectroscopia de impedância elétrica foi realizada para analisar o efeito da adição de TiO_2 nas propriedades dielétricas da matriz CMO em radiofrequência. O estudo foi separado em duas etapas: inicialmente foi realizado medidas em temperatura ambiente ($30\text{ }^\circ\text{C}$) para determinação da permissividade (ϵ'), perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$), impedância (Z'), e condutividade (σ'). Em seguida, foram realizados estudo com variação de temperatura entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para analisar o comportamento da impedância real (Z'), imaginária (Z''), módulo elétrico imaginário (M'') em função da frequência, bem como determinar a energia de ativação (E_a) para os processos termo ativados, calcular a variação da capacitância com a temperatura (TCC) e fenômenos elétricos de grão, contorno de grão e efeito de eletrodo.

5.5.1 RF à temperatura ambiente

Os espectros de permissividade real (ϵ') e tangente de perda elétrica ($\text{tg } \delta$) em temperatura ambiente são apresentados na Figura 24a-b respectivamente, onde é possível observar a diferença entre a fase CMO e os compósitos. A espectroscopia de impedância foi realizada na faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz , onde é possível caracterizar as propriedades elétricas dos materiais.

Figura 24 – a) Espectro de ϵ' e b) $\text{tg } \delta$ em função da frequência a temperatura ambiente



Fonte: Elaborada pelo autor.

Através dos resultados demonstrados na Figura 24 e Tabela 14, é possível observar que a ϵ' diminui gradualmente com o aumento da frequência, sendo que esse fato pode ser explicado pelo fenômeno da relaxação (Acharya e Choudhary, 2016; Barsoukov e Macdonald, 2018; Nascimento, do *et al.*, 2020), onde, em altas frequências não ocorre a polarização dos dipolos dos materiais, já que os mesmos não possuem tempo de relaxação suficiente para se rearranjarem quando submetidos ao campo elétrico aplicado (Filho *et al.*, 2017).

Os valores de ϵ' e $\text{tg } \delta$ para todas as amostras, nas frequências de 10 Hz, 100 Hz e 1 kHz, à 30 °C, são apresentadas na Tabela 14. Analisando as amostras, percebe-se que na frequência de 10 Hz que todas as amostras apresentam maiores valores de permissividade dielétrica, chegando a $\epsilon' = 181,79$ para a amostra CMO20, para as perdas dielétricas, os materiais apresentaram altos valores de perda variando de 9 até 0,78 medidas em 10 Hz.

Tabela 14 - Valores de ϵ' e $\text{tg } \delta$ em Radiofrequência.

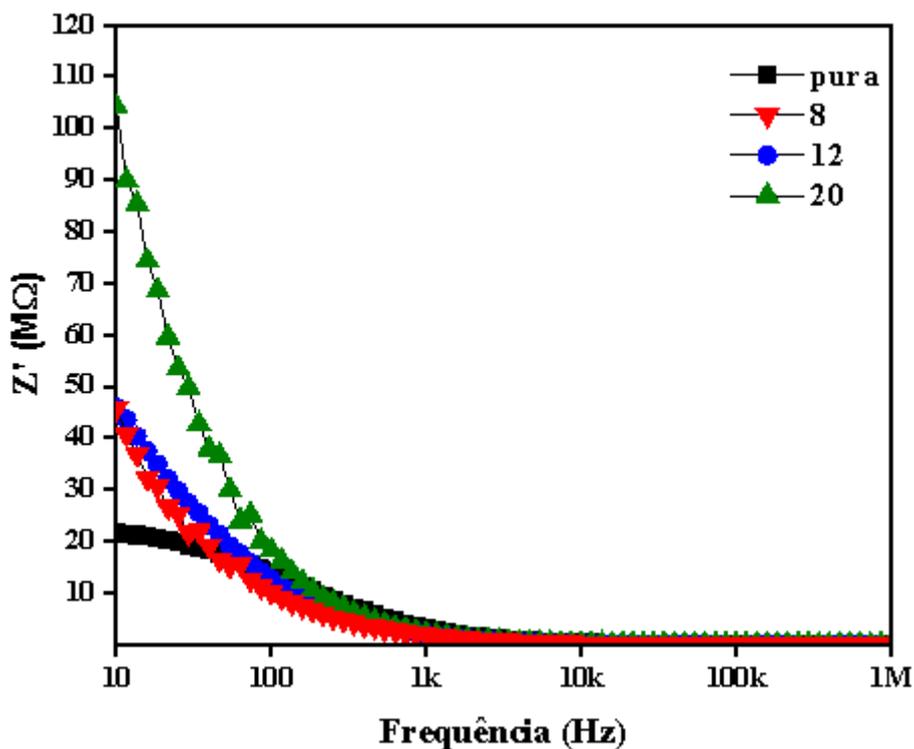
DRA	10 Hz		100 Hz		1 KHz	
	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$	ϵ'	$\text{tg } \delta$
CMO	77,47	9,05	38,67	1,98	23,88	0,73
CMO8	89,49	1,95	51,93	0,90	27,07	0,52
CMO12	147,56	0,87	65,68	0,57	33,53	0,35
CMO20	181,79	0,78	78,43	0,67	39,08	0,50

Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de impedância Z' em temperatura ambiente é mostrado na Figura 25, onde observa-se uma diminuição de Z' com o aumento da frequência para todas as amostras estudadas, característica já esperada, pois o aumento da frequência favorece o aumento da condutividade AC promovida pelo campo elétrico aplicado, como pode ser observado na Figura 26. É observado que na frequência de 10 Hz as amostras apresentam maiores valores de impedância apresentando características mais resistivas, pois estão

diretamente ligadas aos baixos valores de condutividade em baixas frequências. Onde, para a amostra CMO é encontrado uma impedância de $20\text{M}\Omega$ e para o CMO20 uma impedância em torno de $110\text{M}\Omega$.

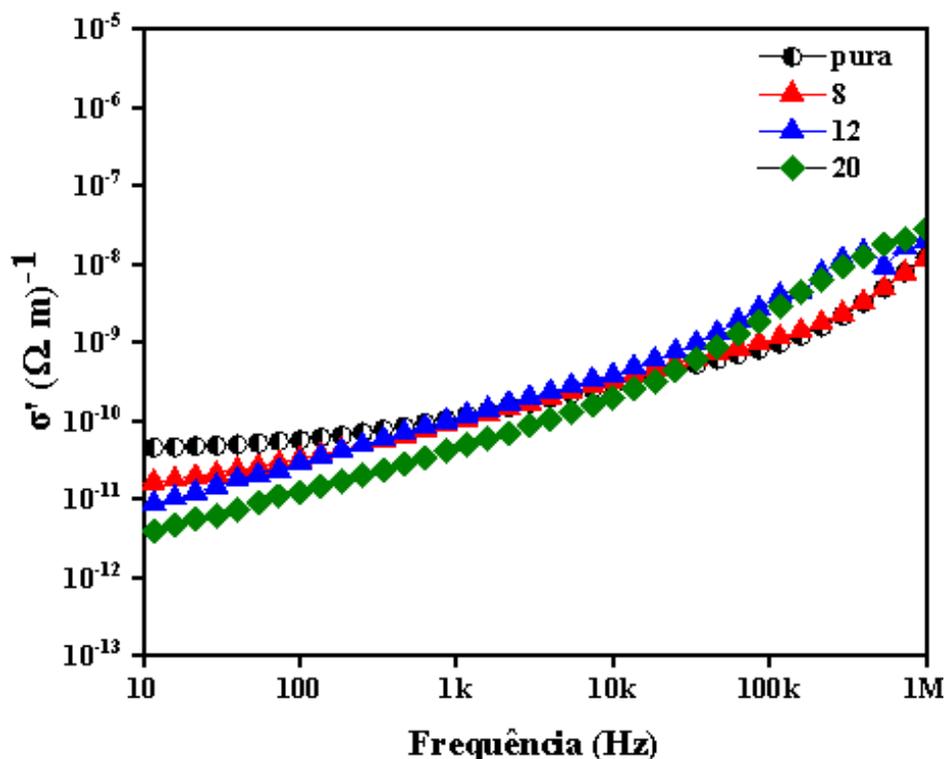
Figura 25- Impedância Z' em temperatura ambiente



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 26 mostra o espectro da condutividade pela frequência, onde os resultados das amostras apresentam um aumento no valor da σ' com o aumento da frequência, comportamento esse já esperado no regime AC, pois em altas frequências à uma maior mobilidade dos portadores de cargas. É observado que na frequência de 10 Hz, as amostras apresentam menores valores de condutividade, o que já era esperado pois em baixas frequências as amostras apresentam uma maior impedância como visto anteriormente.

Figura 26 - Espectro de condutividade em temperatura ambiente



Fonte: Elaborada pelo autor.

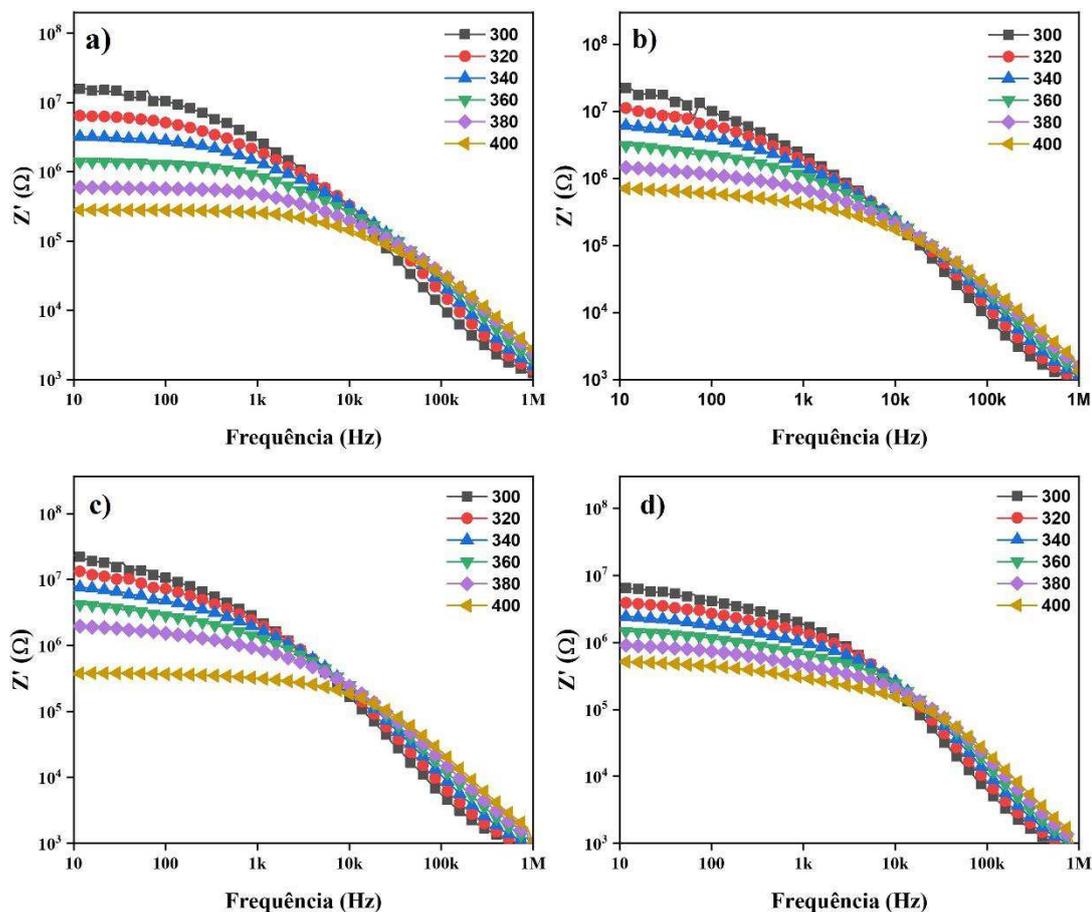
5.5.2 RF com variação de temperatura

O estudo com variação de temperatura na faixa de RF é de suma importância, pois a variação da temperatura imposta sobre o material contribui para uma maior polarização e uma melhor resposta do material analisado. Com isso, foi escolhido a faixa de temperatura entre 300°C a 400°C, pois nesta faixa se obtém uma maior resposta do material.

A parte real da impedância (Z') em função da frequência foi analisada em diferentes temperaturas para o CMO e das amostras adicionadas de TiO_2 e podem ser observadas na Figura 27. Os processos de relaxação destas amostras como foi visto nos gráficos de ϵ' também podem ser compreendidos através dos espectros de impedância Z' , onde ocorre uma diminuição dos valores de Z' com o aumento da frequência para todas as amostras analisadas. Observa-se que a impedância Z' diminui com o aumento da temperatura para todas as amostras estudadas, fato este pode ser associado ao aumento da condutividade AC promovido pelo campo elétrico aplicado. Também é observado uma convergência nos espectros de Z' em altas frequências, que acontece devido à liberação

de possíveis cargas espaciais, ou a diminuição da barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais (Oliveira *et al.*, 2020; Snini *et al.*, 2021).

Figura 27 – Espectro de Z' com variação de temperatura a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20.



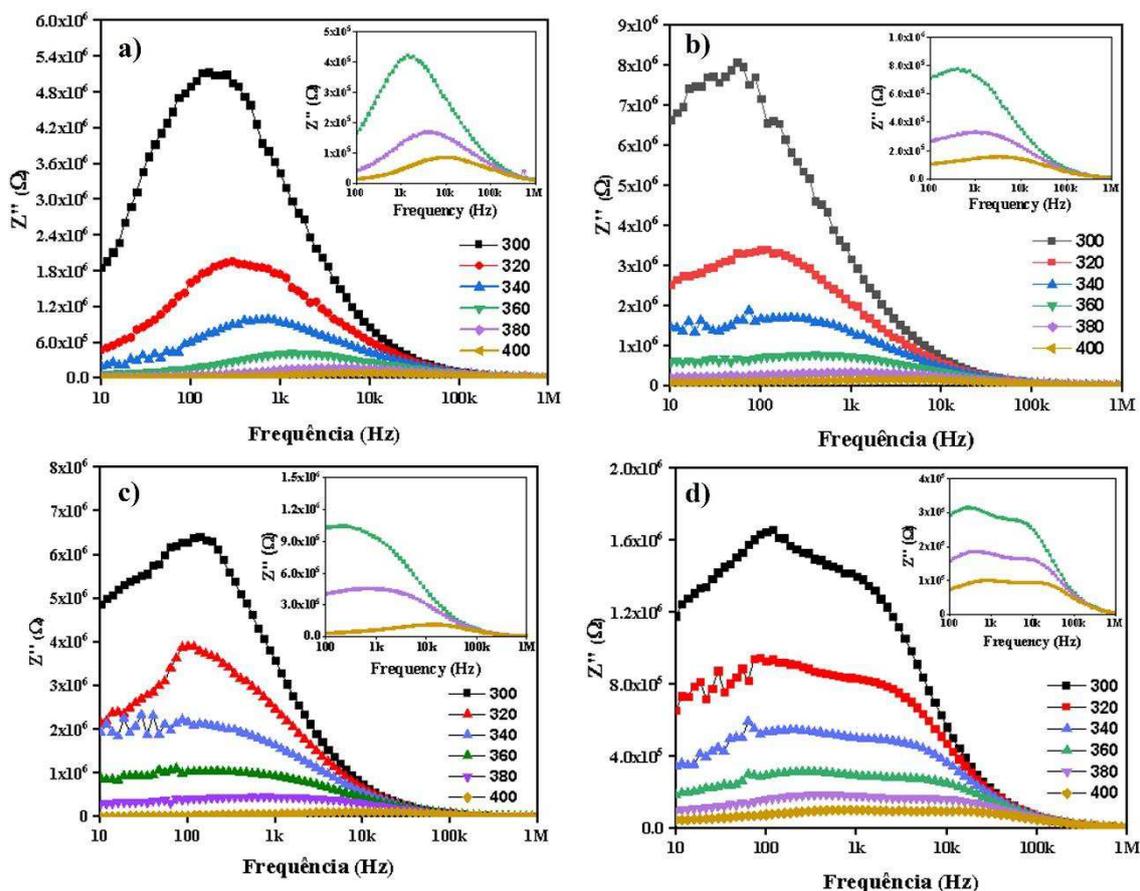
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 28a-d são apresentados os espectros de impedância imaginária (Z'') com variação de temperatura para o sistema CMO-TiO₂. É observado nos gráficos que as amostras CMO, CMO8, e CMO12 apresentam um pico máximo de relaxação em torno de 100 Hz, e para a amostra CMO20 é identificado a presença de dois picos de máximo um em torno de 100 Hz e outro em torno de 10KHz, que indica que existe dois processos de relaxação associado ao material. Onde estes picos podem ser associados ao grão e contorno de grão que serão discutidos posteriormente no diagrama de Nyquist.

Todas as amostras sofrem variações nos seus valores de impedância com o aumento da temperatura e da frequência. Pode-se notar que Z'' atinge seu pico máximo de frequência (f_{max}) em torno de 100Hz com um valor de impedância de $10^6 \Omega$, onde com

o aumento da frequência e da temperatura esses picos máximos de frequências tendem a deslocarem para valores de frequências mais altas o que indica que os processos de relaxação são termicamente ativados. (Nascimento, do *et al.*, 2020; Purohit, Padhee e Choudhary, 2018) e ao processo não-Debye termicamente ativado (Benyoussef *et al.*, 2020).

Figura 28 - Espectro de Z'' com variação de temperatura a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20



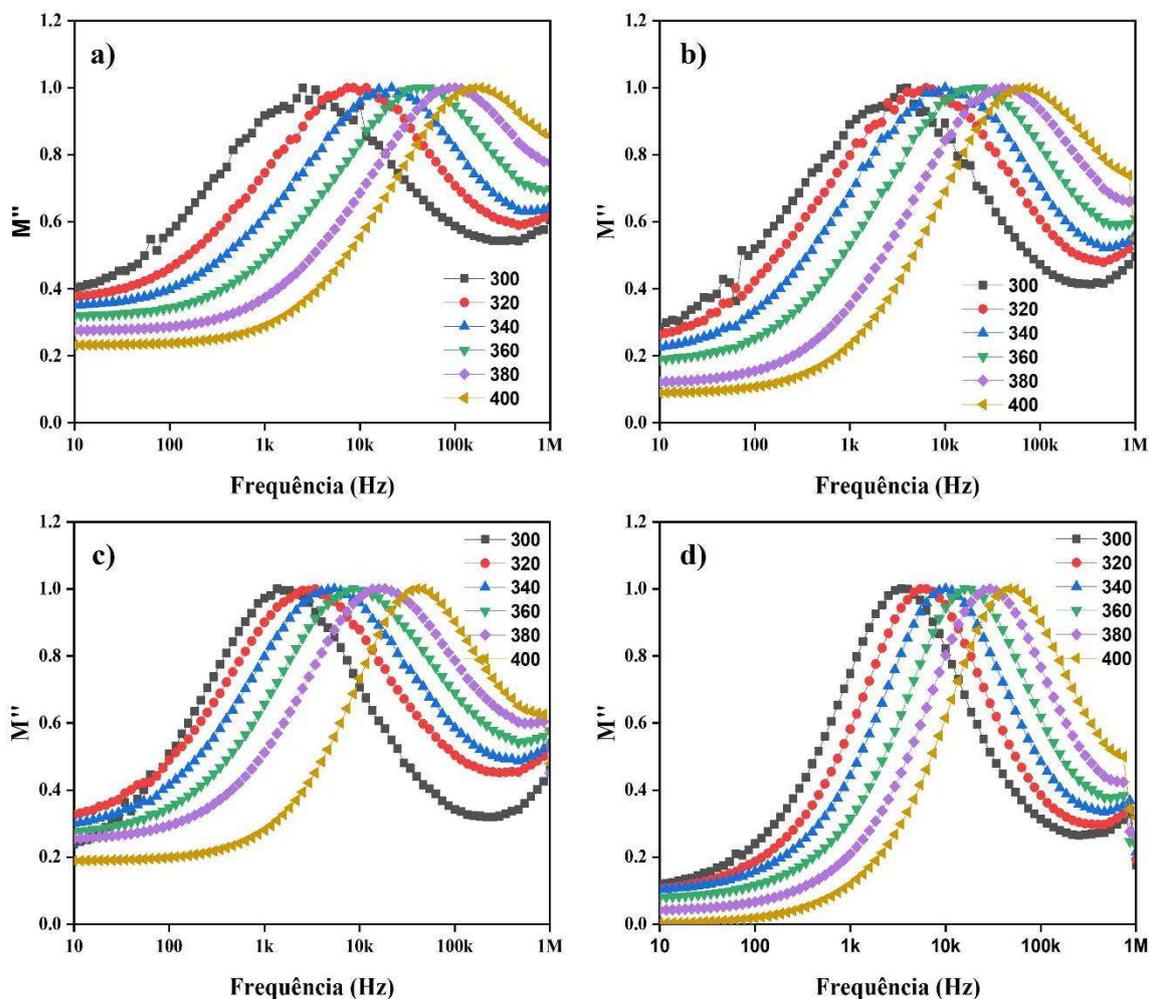
Fonte: Elaborada pelo autor.

Também foi realizado estudo dos espectros do módulo imaginário complexo (M''). Na Figura 29.a-d mostra os espectros normalizados do M'' para todas as amostras. Observado que o M'' segue um comportamento similar com Z'' , onde os picos máximo de frequência de relaxação deslocam-se para valores de maiores frequências indicando um processo termicamente ativado (Dash *et al.*, 2014; Xing *et al.*, 2020).

Os picos de frequência máxima dividem duas regiões distintas no espectro, onde na região a esquerda do pico os portadores de carga são moveis por longas distancias e representam o contorno de grão, já a região a direita representa o interior do grão, onde

os portadores de cargas estão espacialmente confinados em poços de potenciais podendo move-se apenas em curtas distâncias (Abdel-karim *et al.*, 2023; Padmasree e Fuentes, 2019).

Figura 29 - Espectro de M'' com variação de temperatura a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20



Fonte: Elaborada pelo autor.

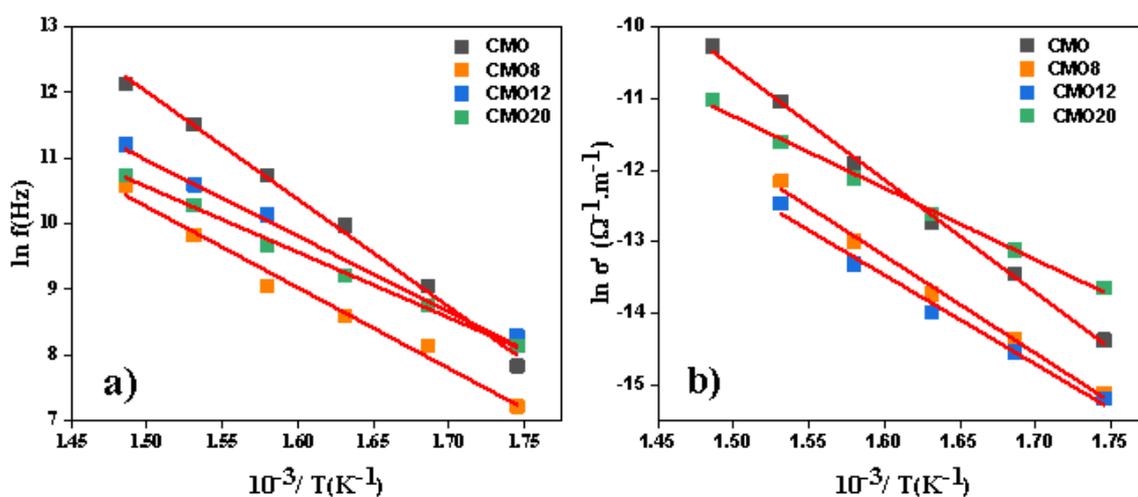
Como os resultados observado de M'' apresenta processo termicamente ativados, é possível calcular o valor da energia de ativação necessária para que esse processo possa ocorrer seguindo a equação de Arrhenius. Esse valor pode ser encontrado pela variação da frequência máxima de pico para M'' e σ' pela temperatura, de acordo com as equações 46 e 47. A energia de ativação foi calculada para todas as amostras entre as temperaturas de 300°C a 400°C.

$$f_{máx} = f_0 e^{\frac{-Ea}{kT}} \quad (46)$$

$$\sigma' = \sigma'_0 e^{\frac{-Ea}{kT}} \quad (47)$$

onde $f_{máx}$ é a frequência de pico para M'' ; σ'_0 e f_0 são fatores pré-exponencial; Ea é a energia de ativação para o processo termicamente ativado; k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. A Figura 30a-b. apresenta o gráfico da Ea obtidos pela σ' e $f_{máx} \times 10^{-3}/T$ para todas as amostras mostrando uma boa linearidade entre os pontos de cada medida.

Figura 30 - Energia de ativação obtido através do a) M'' e b) σ'



Fonte: Elaborada pelo autor.

A matriz CMO apresentou energia de ativação de 1,41 eV e 1,35 eV através do M'' e σ' , respectivamente. Para todas as adições ocorreu uma diminuição da Ea em relação a matriz CMO, o que indica que os compósitos apresentam características mais condutoras. Esse resultado pode ser explicado pelo fato do TiO_2 apresentar $Ea = 0,72$, bem menor do que a matriz CMO (Silva, Oliveira e Sombra, 2019). A Tabela 15 mostra os resultados da Ea obtidos para todas as amostras.

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

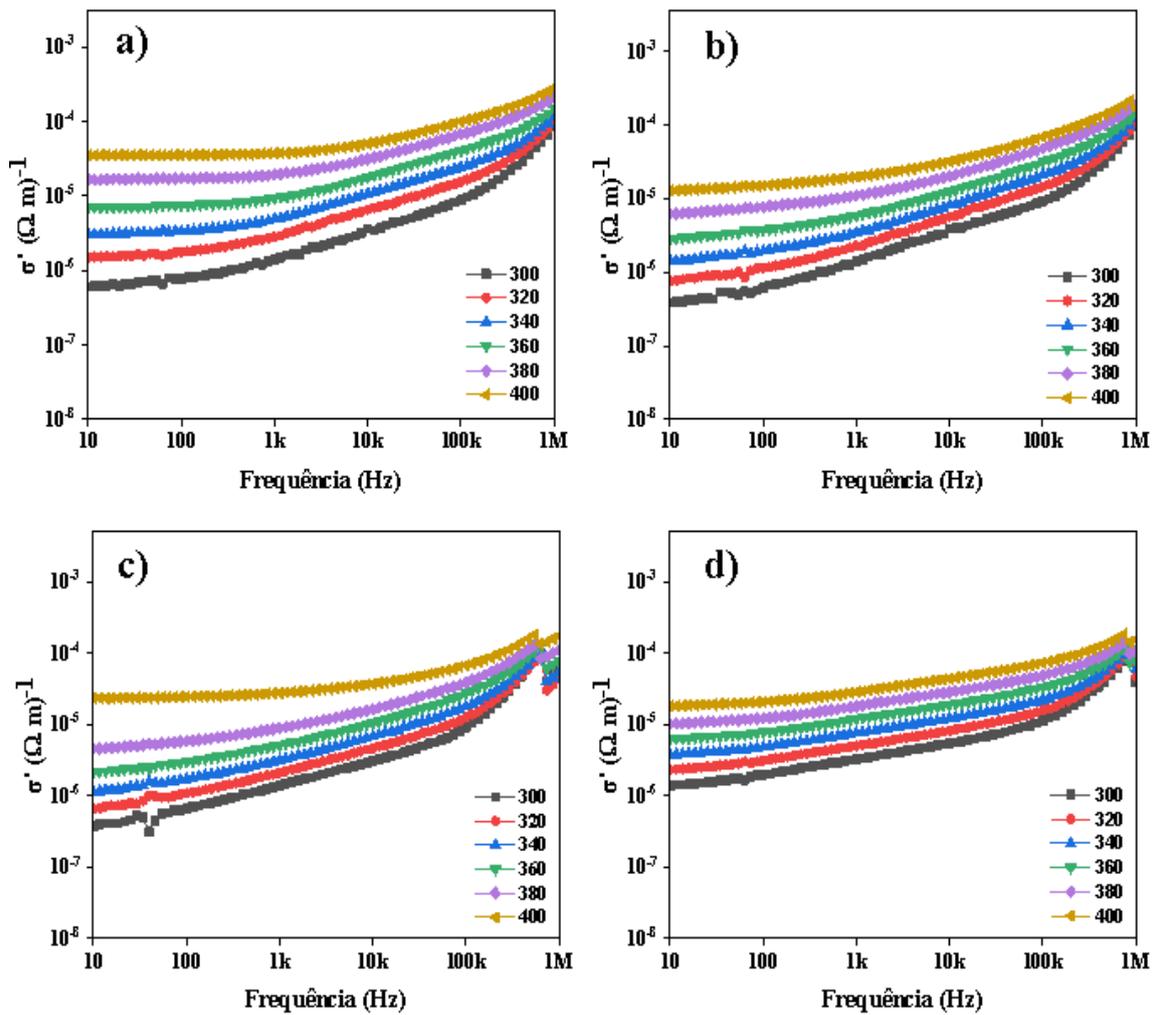
Amostras	Energia de ativação (eV)	
	M''	$\sigma'(1 \text{ Hz})$
CMO	1,41	1,35
CMO8	1,10	1,17
CMO12	0,99	1,07
CMO20	0,85	0,86

Fonte: Elaborada pelo autor.

O estudo da condutividade (σ') é de suma importância para o entendimento das propriedades dielétricas dos materiais, pois este está correlacionada ao movimento dos portadores de carga e muitas aplicações dependem dela. A Figura 31 apresenta espectros de condutividade para as amostras estudadas, onde é identificado duas regiões distintas. A primeira região da condutividade permanece dominada pela contribuição de corrente contínua (DC) e é virtualmente independente da frequência. A segunda região, em alta frequência, representa uma condutividade dependente da frequência, onde σ_{ac} aumenta muito rapidamente com o aumento da frequência. Esta resposta característica observada nos materiais pode ser definida como uma contribuição dos portadores de carga que seguem a lei de potência de Jonscher (Rabha e Dobbidi, 2021; Samanta, Paramanik e Das, 2022).

Na Figura 31 a-d é observado uma variação da condutividade elétrica com o aumento da temperatura e da frequência, este aumento da condutividade com o aumento da temperatura é um indicativo que a condução elétrica é um processo termicamente ativado. Porém à medida que a frequência aumenta as curvas de condutividade mostram um caráter ascendente indicando um comportamento típico de condução de corrente alternada AC (Khouaja, Koubaa e Daly, Ben, 2021; Radhika, Samuel e Dobbidi, 2022).

Figura 31 - Espectro de σ' com variação de temperatura a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.5.2.1 Coeficiente de Temperatura da Capacitância

Estudo do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) foram realizados com temperatura de 30°C e 100°C, com o intuito de analisar as propriedades dielétricas do material diante das variações térmicas com o objetivo de demonstrar a possibilidade de utilização dos materiais em uma aplicação real em dispositivos eletrônicos. O TCC pode ser calculado através da equação 48.

$$TCC = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta T} \cdot 10^6 \text{ ppm. } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (48)$$

Onde C_0 é a capacitância inicial, ΔC é a diferença entre as capacitâncias final e inicial e ΔT a diferença entre as temperaturas final e inicial.

A Tabela 16 apresenta os valores de TCC encontrados na faixa de frequência entre 100 Hz - 1 MHz, para a matriz CMO e os compósitos estudados.

Tabela 16 - TCC em função da frequência e temperatura

Amostras	TCC (ppm C ⁻¹) x 10 ³				
	100 Hz	1 KHz	10 KHz	100 KHz	1 MHz
CMO	-8,62	-5,83	-2,45	-0,39	0,70
CMO8	-8,68	-5,86	-2,59	-0,44	0,37
CMO12	-6,88	-3,03	0	3,01	19,90
CMO20	-9,25	-5,37	-1,08	2,91	0,43

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para uso em aplicações de sistemas eletrônicos, o TCC igual a zero é considerado ideal, pois dessa forma o material não sofre oscilações em suas propriedades dielétricas com a variação de temperatura (Oliveira *et al.*, 2020). De acordo com a Tabela 16, as amostras apresentam valores negativos de TCC para frequência de 100 Hz. É observado que com o aumento da frequência os valores tendem a aumentarem tornando-se positivos, ou seja, pode-se chegar ao TCC igual a zero em maiores frequências. A amostra CMO12 em 10 KHz apresentou TCC igual a zero o que indica que este material seria um candidato interessante para uso em dispositivos eletrônicos.

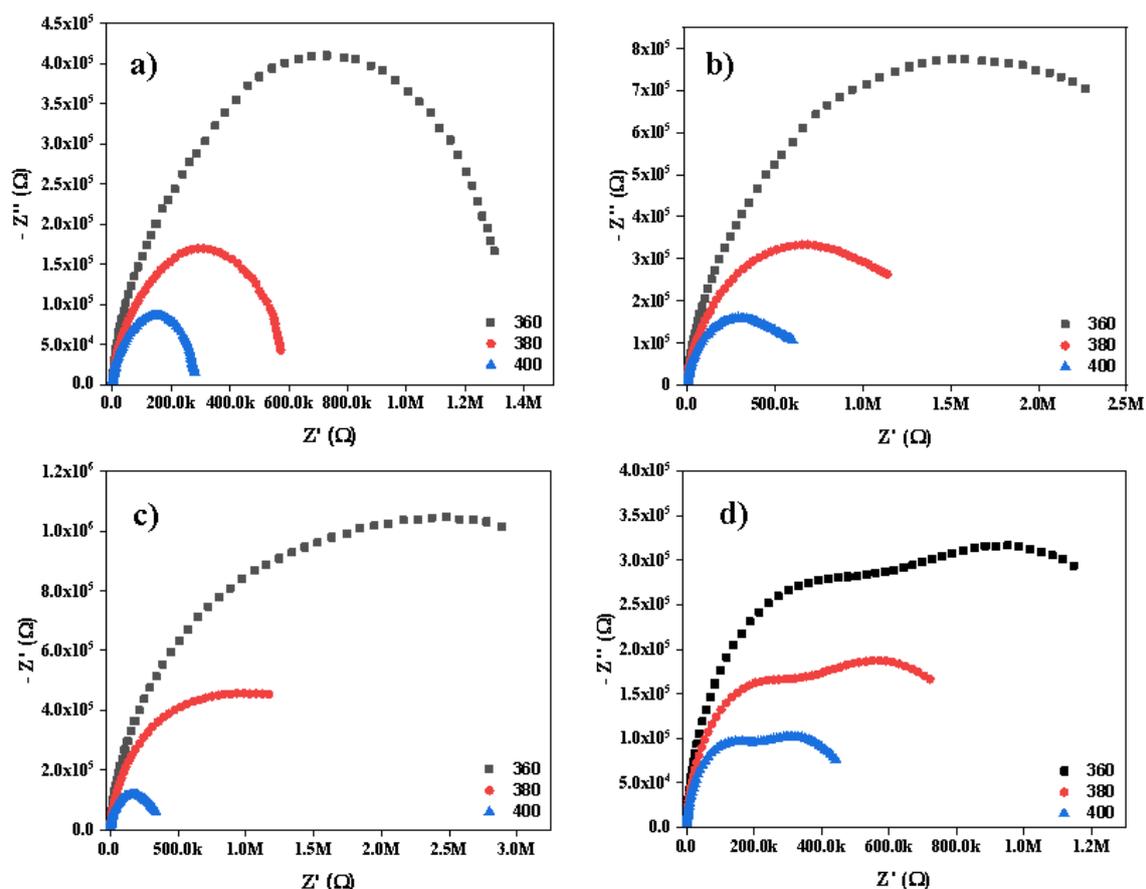
5.5.2.2 Diagramas de Nyquist

Através dos espectros de Z' e Z'' estudados anteriormente, é possível realizar o estudo dos diagramas de Nyquist, onde pode-se observar melhor o efeito do grão, contorno de grão, e efeito de eletrodo nas respostas elétrica dos materiais (Naveed *et al.*, 2017). A Figura 32 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para todos os sistemas estudados na faixa de temperatura de 360°C a 400°C.

As contribuições de grão, contorno de grão, e efeito de eletrodo é perceptível quando existem três semicírculos, resultantes das curvas $Z' \times Z''$, em temperaturas distintas, onde seguem o modelo Debye ideal. O Primeiro semicírculo, na região de alta frequência, representa a contribuição do grão, o segundo semicírculo, em frequências intermediárias, representa o contorno do grão e o terceiro semicírculo em baixas frequências, representa a interferência do efeito de eletrodo (Ncib *et al.*, 2018).

Com isso, ao analisar os diagramas de Nyquist mostrados na Figura 32, é observado a presença apenas de um semicírculo para as amostras CMO, CMO8, e CMO12, para a amostra CMO20 é perceptível a aparição de dois semicírculos relacionados ao grão e contorno de grão. Assim, para as amostras analisadas concluiu-se que os diagramas de Nyquist estudados apresentam perfil do tipo não-Debye, já que não foi obtido um semicírculo ideal (Castro, de *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2016). Sobre o efeito da temperatura nas amostras, nota-se uma diminuição nos valores de impedância dos semicírculos com o aumento da temperatura, o que é explicado pelo fato da temperatura levar a um aumento da condutividade e conseqüentemente a diminuição da resistência dos sistemas analisados.

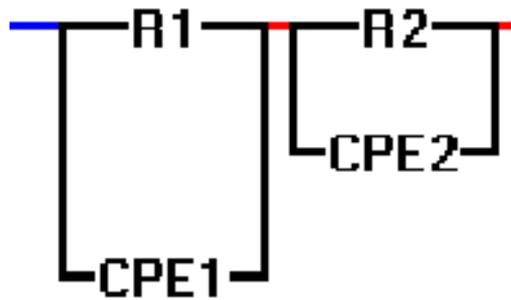
Figura 32 – Daigramas de Nyquist para a) CMO, b) CMO8, c) CMO12 e d) CMO20



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com os diagramas de Nyquist traçados e a identificação do modelo de relaxação do tipo não-Debye, é possível montar um circuito equivalente com o auxílio do *software EISSA (Electrochemical Impedance Spectroscopy Spectrum Analyser)* que possui resistências em série, paralelas a um elemento que substitui um capacitor, um elemento de fase constante (CPE), onde pode-se obter informações mais detalhadas das contribuições de grão, contorno de grão, e tempo de relaxação das amostras estudadas.

Figura 33- Circuito equivalente



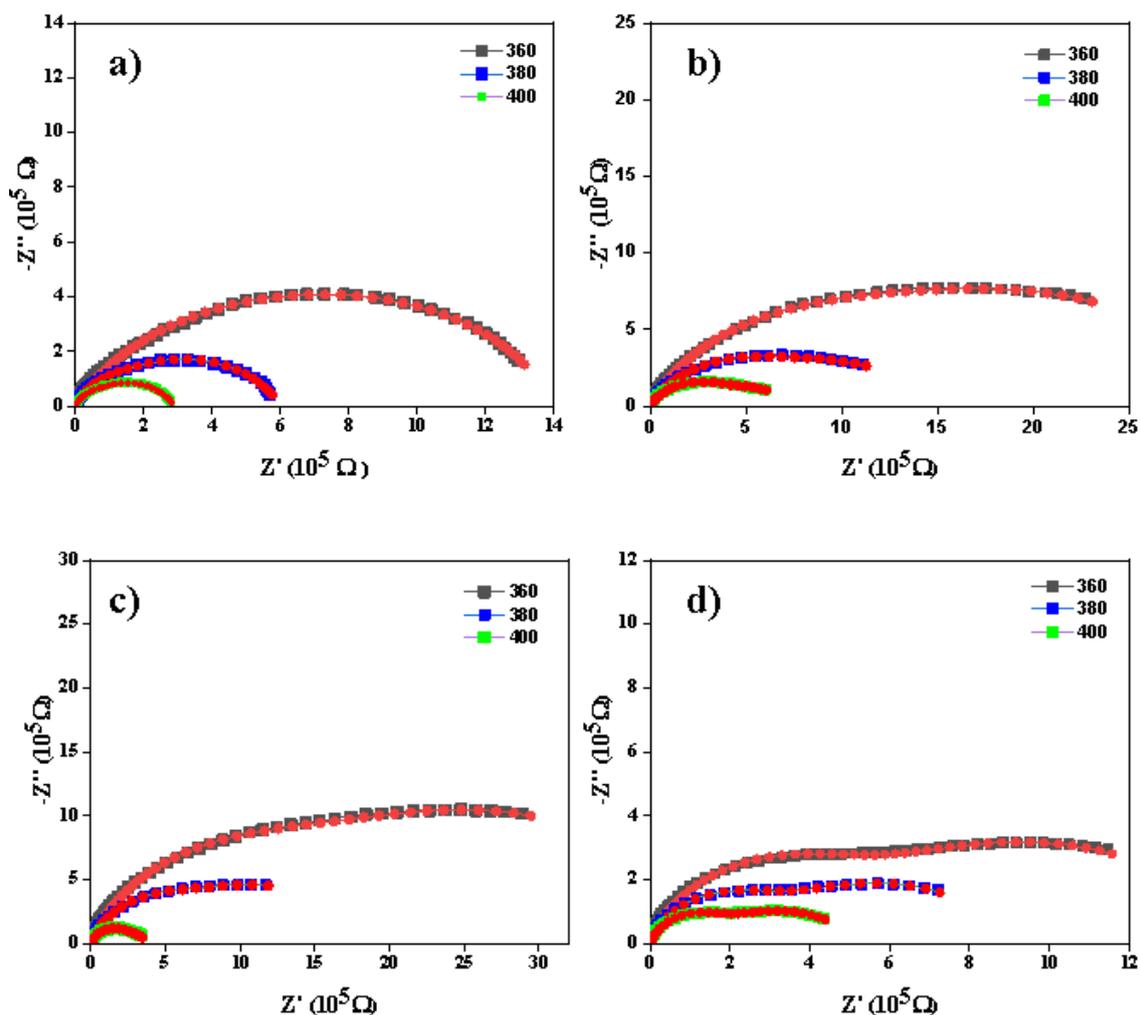
Fonte: Elaborada pelo autor.

O circuito equivalente utilizado neste trabalho é composto por duas associações de R - CPE em paralelo para o melhor ajuste como está demonstrado na Figura 33. Nesse caso, o semicírculo nas maiores frequências está associado ao grão (R_1 - CPE_1), o segundo arco está associado ao limite dos grãos (R_2 - CPE_2). O cálculo da impedância de um elemento CPE pode ser obtido através da equação 49:

$$Z_{CPE}(\omega) = P^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (49)$$

Onde P é o fator de proporcionalidade e n é expoente do CPE que caracteriza o deslocamento de fase, sendo que n igual a 1,0 representa capacitor (C); enquanto que se for 0,0 indica resistor (R) e se for igual a -1,0 se refere a indutor (L). Outro resultado possível de encontrar através do circuito equivalente é o tempo de relaxamento que é expresso por $\tau = R \times C$, onde R representa uma resistência e C uma capacitância. Os resultados obtidos pelas simulações no software *EISSA*, são mostrados na Figura 34, onde é observado uma boa concordância entre os dados experimentais e os simulados.

Figura 34- Diagrama de Nyquist experimental e simulados para a) CMO, b) CMO8, c) CMO12, e d) CMO20.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores obtidos através do ajuste para o par (R1-CPE1) e (R2-CPE2), foram atribuídos a resistência do grão (R_g), e contorno de grão (R_{cg}), respectivamente. Os valores relacionados à capacitância, foram substituídos pela constante P, relacionada a constante de proporcionalidade do CPE. A Tabela 17, demonstra os valores obtidos para o circuito equivalente para a matriz CMO.

Como mencionado anteriormente a região do grão é formado em altas frequências, logo pode ser identificada pelo tempo de relaxação correspondente. Como tempo é o inverso da frequência, logo o tempo de relaxação do grão será sempre menor que do contorno de grão já que esse encontra em frequências mais baixas. O CMO

apresenta tempo de relaxação entre $10^{-4} - 10^{-6}$ s corresponde ao grão, enquanto ao tempo referente ao contorno de grão apresentaram valores entre 10^{-4} s.

Tabela 17- Parâmetros obtidos do circuito equivalente para matriz CMO

T(°C)	Grão				Contorno de Grão			
	R _g (Ω)	P _g	n _g	τ (s)	R _{cg} (Ω)	P _{cg}	n _{cg}	τ (s)
360	1,44x10 ⁵	1,08x10 ⁻⁹	0,75	1,51x10 ⁻⁴	1,25x10 ⁶	6,95x10 ⁻¹⁰	0,70	8,69x10 ⁻⁴
380	90,47x 10 ³	2,21x10 ⁻¹⁰	0,88	1,99x10 ⁻⁵	409x10 ³	1,68x10 ⁻⁹	0,71	8,55x10 ⁻⁴
400	27,64 x 10 ³	7,52x10 ⁻¹¹	0,95	2,07x10 ⁻⁶	260,94x10 ³	1,71x10 ⁻⁹	0,71	4,46x10 ⁻⁴

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a análise da Figura 34-a e Tabela 17, observa-se as contribuições de grão e contorno de grão para a matriz CMO, onde percebe-se a alta resistência característica do material na região do grão na ordem de $10^5 \Omega$ para temperatura de 360°C, com o aumento de temperatura é perceptível a redução da resistência para 10^3 . Na região de contorno de grão é observado o mesmo comportamento das impedâncias, onde ocorre uma queda das impedâncias com o aumento da temperatura, permanecendo na ordem de 10^3 . A análise do CPE tanto na região de grão, quanto na região de contorno de grão age como um capacitor, pois se apresenta entre a faixa de valores de $0,7 < n < 1,0$ indicando que o CPE corresponde a distorção da capacitância devido à rugosidade da superfície do eletrodo ou distribuição/ acumulação de transportadores de carga (Yuan *et al.*, 2010).

Tabela 18 - Parâmetros obtidos do circuito equivalente para matriz CMO8

T(°C)	Grão				Contorno de Grão			
	R _g (Ω)	P _g	n _g	τ (s)	R _{cg} (Ω)	P _{cg}	n _{cg}	τ (s)
360	1,09x10 ⁶	6,37x10 ⁻¹⁰	0,76	6,94x10 ⁻⁴	2,08x10 ⁶	4,41x10 ⁻⁹	0,67	9,17x10 ⁻³
380	683,00x10 ³	9,92x10 ⁻¹⁰	0,73	6,77x10 ⁻⁴	808,00x10 ³	1,45x10 ⁻⁸	0,64	1,17x10 ⁻²
400	388,00x10 ³	1,19x10 ⁻⁹	0,72	4,61x10 ⁻⁴	370,00x10 ³	4,24x10 ⁻⁸	0,58	1,57x10 ⁻²

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 18 mostra os resultados referentes a matriz CMO8 (Figura 34-b), onde observa-se tanto para a região de grão quanto para a região de contorno de grão uma diminuição das impedâncias, onde em ambas as regiões apresentam valores na ordem de 10⁶ para temperatura de 360 °C sofrendo uma queda com o aumento de temperatura para 10³. Na região referente ao grão, o CPE apresenta características capacitivas com valores de $1 > n > 0,7$, o CPE para o contorno de grão sofre uma diminuição com o aumento da temperatura demonstrando características mais resistivas. Onde em 400°C o n_{gc} tem valores de $0,6 > n > 0,4$ demonstrando que o CPE poderia ser correlacionado ao processo de difusão com os desvios da segunda lei de Fick que descreve o processo de difusão em estado não-estacionário (Yuan *et al.*, 2010).O tempo de relaxação encontrado para o grão na ordem de 10⁻⁴ s, enquanto ao tempo referente ao contorno de grão apresentaram valores entre 10⁻³ – 10⁻²s.

Tabela 19 - Parâmetros obtidos do circuito equivalente para matriz CMO12

T(°C)	Grão				Contorno de Grão			
	R _g (Ω)	P _g	n _g	τ (s)	R _{cg} (Ω)	P _{cg}	n _{cg}	τ (s)
360	1,30x10 ⁶	2,99x10 ⁻¹⁰	0,82	3,88x10 ⁻⁴	3,00x10 ⁶	3,09x10 ⁻⁹	0,70	9,27x10 ⁻³
380	750,74x10 ³	2,96x10 ⁻¹⁰	0,81	2,22x10 ⁻⁴	1,00x10 ⁶	2,01x10 ⁻⁹	0,80	2,01x10 ⁻³
400	306,00x10 ³	3,12x10 ⁻¹⁰	0,81	9,54x10 ⁻⁵	59,67x10 ³	2,38x10 ⁻⁹	0,97	1,42x10 ⁻⁴

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a matriz CMO12 o resultado do circuito equivalente é mostrado na Tabela 19. Assim como foi observado para as matrizes CMO e CMO8 as impedâncias para o CMO12 decrescem com o aumento da temperatura, com valores na ordem de 10⁶ tanto para a região de grão quanto para a região de contorno de grão, sofrendo uma queda com o aumento de temperatura para 10³. O CPE apresenta características capacitivas com valores de $1 > n > 0,7$ para ambas as regiões de análise. O tempo de relaxação encontrado para o grão está entre de 10⁻⁴ – 10⁻⁵s, enquanto ao tempo referente ao contorno de grão apresentaram valores entre 10⁻³ – 10⁻⁴s.

Tabela 20- Parâmetros obtidos do circuito equivalente para matriz CMO20

T(°C)	Grão				Contorno de Grão			
	R _g (Ω)	P _g	n _g	τ (s)	R _{cg} (Ω)	P _{cg}	n _{cg}	τ (s)
360	494,89x10 ³	1,99x10 ⁻¹⁰	0,85	9,84x10 ⁻⁵	1,00x10 ⁶	7,75x10 ⁻⁹	0,67	7,75x10 ⁻³
380	262,96x10 ³	1,74x10 ⁻¹⁰	0,88	4,57x10 ⁻⁵	670,00x10 ³	1,32x10 ⁻⁸	0,61	8,84x10 ⁻³
400	154,92x10 ³	1,84x10 ⁻¹⁰	0,88	2,85x10 ⁻⁵	371,00x10 ³	1,98x10 ⁻⁸	0,60	6,28x10 ⁻³

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados para a matriz CMO20 mostrados na Tabela 20, demonstram que as impedâncias sofrem uma diminuição com o aumento da temperatura, assim como foram encontradas nas demais matrizes estudadas. O CPE na região de grão está entre $0,8 < n < 1,0$, apresentando características capacitivas, para a região de contorno de grão o CPE diminui com o aumento da temperatura apresentando características mais resistivas. O tempo de relaxação encontrado para o grão está na ordem de 10^{-5} s, para o contorno de grão apresentaram valores na ordem de 10^{-3} s.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, a síntese da matriz cerâmica CaMoO_4 (CMO) e seus compósitos com TiO_2 foram realizadas com sucesso pelo método de reação de estado sólido. Através dos resultados de difração de raios X e do refinamento de Rietveld foi possível confirmar que não houve a aparição de fases secundárias. Através do estudo de picnometria, observou-se que os compósitos sofreram influências com as adições de TiO_2 , pois ocasionou um aumento na densificação dos mesmos, onde para a amostra CMO foi obtido uma densificação de 88 %, chegando a 91 % para o CMO20.

Através do estudo das propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas, observou-se uma variação da constante dielétrica desses materiais de 9,34 para o CMO e 19,02 para o CMO20, além de apresentarem baixas perdas dielétricas da ordem de 10^{-4} para todas as amostras. Quanto a estabilidade térmica, o CMO apresentou um $\tau_f = -29,52$ ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ e, com a adição de TiO_2 para a composição CMO8 foi possível atingir a estabilidade térmica com $\tau_f = -5,90$ ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ o que indica a possível aplicação deste material em sistemas ou dispositivos de micro-ondas e antenas. Com relação a utilização desses materiais como uma DRA, todas as antenas obtiveram resultados satisfatórios relacionados aos parâmetros de antena, com destaque para o CMO20 que possui os melhores valores de ganho (4,92 dB) e eficiência (99,70 %).

Através da espectroscopia de impedância, foi detectado que, em temperatura ambiente a permissividade dielétrica diminui à medida que a frequência aumenta, o que é explicado pelo fenômeno da relaxação, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado. Para as perdas dielétricas, os materiais apresentaram altos valores de perda variando de 9 até 0,78 medidas em 10 Hz. Contudo, com o aumento da frequência os valores de $\text{tg } \delta$ tendem a diminuir assim como a constante dielétrica. No espectro de impedância real é observado que a influência do TiO_2 ocasionou em um aumento da resistência das amostras, assim como é observado uma diminuição no espectro de condutividade.

A análise da espectroscopia de impedância para todas as amostras também foi realizada com variação de temperatura, onde as análises de espectroscopia de impedância revelam que o aumento da temperatura promove uma maior mobilidade aos portadores de carga no interior das amostras, fenômeno esse, podendo ser observado através dos

picos de relaxação obtidos através de Z'' e M'' o que comprova a existência de processos termicamente ativados.

O espectro de condutividade mostrou um aumento da condutividade com o aumento da temperatura ao longo da faixa de frequência analisada, indicando processos termicamente ativados e tendo seus valores mais elevados em temperaturas mais altas, sendo que nas regiões de baixa frequência, a condutividade DC torna-se quase independente da frequência para todas as amostras. Os valores de energia de ativação, obtidos através da condutividade e do módulo elétrico mostram que a adição de TiO_2 proporcionou um aumento da condutividade dos materiais.

O estudo de TCC mostrou que a matriz cerâmica CMO12 é termicamente estável em 10 KHz, com $TCC = 0$, sendo assim um possível candidato para aplicações em circuitos de radiofrequência.

Os diagramas de Nyquist demonstram que as amostras seguem um comportamento do tipo não-Debye, pois as amostras não formam um semicírculo perfeito. Com o auxílio das simulações numéricas realizadas, foi detectado que o circuito com duas associações R-CPE em paralelo forneceu o melhor ajuste para todas as amostras analisadas. Um fenômeno observado foi a diminuição do valor da componente de impedância real de todas as amostras quando há um aumento da temperatura. Isto indica uma diminuição do comportamento resistivo do material.

7. PERSPECTIVAS

As perspectivas para a continuação do estudo da matriz CMO são amplas. Através das sugestões abaixo será possível ampliar a compreensão das propriedades estruturais e dielétricas, além de expandir o portfólio de aplicações onde ele possa ser empregado.

O estudo pode ser ampliado seguindo algumas sugestões:

- Produzir compósitos com outros materiais;
- Realizar estudo de luminescência usando o CMO como matriz, visando usá-lo como sensor de temperatura;
- Identificar e determinar as aplicações ópticas do CMO a partir dos resultados obtidos para luminescência *upconversion*.

REFERÊNCIAS

- A. J. MOULSON, J. M. H. **Electroceramics Materials, Properties, Applications, Second Edition.** : Wiley, 2003.
- ABDEL-KARIM, A. M.; FAYAD, A. M.; EL-KASHEF, I. M.; SALEH, H. A. Influence of Vanadium Oxide on the Optical and Electrical Properties of Li (Oxide or Fluoride) Borate Glasses. **Journal of Electronic Materials**, 13 jan. 2023.
- ABREU, T. O. *et al.* A novel ceramic matrix composite based on YNbO₄–TiO₂ for microwave applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 11, p. 15424–15432, 2021.
- ABREU, T. O. ET AL. INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ ORTONIOBATO DE ÍTRIO (YNbO₄) SOB EFEITOS DA ADIÇÃO DE TiO₂. [115] Universidade Federal do Ceará, 2021.
- 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.
- ALVES, F. J. L. Cerâmicos : Materiais em que vale a pena pensar. **7as Jornadas de Fractura da SPM**, p. 204–218, 2000.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory: Analysis and Design**. Arizona: Wiley, 2009.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. (EDS.). **Impedance Spectroscopy**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- BENYOUSSEF, M.; ZANNEN, M.; BELHADI, J.; MANOUN, B.; DELLIS, J. L.; LAHMAR, A.; MARSSI, M. EL. Complex impedance and Raman spectroscopy of Na_{0.5}(Bi_{1-x}Dy_x)_{0.5}TiO₃ ceramics. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 10979–10991, 2020.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 1 ago. 2000.
- BOUZIDI, C.; HORCHANI-NAIFER, K.; KHADRAOUI, Z.; ELHOUCHEH, H.; FERID, M. Synthesis, characterization and DFT calculations of electronic and optical properties of CaMoO₄. **Physica B: Condensed Matter**, v. 497, p. 34–38, 2016.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Arizona: Wiley, 2012.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach**. 5. ed. Arizona: Wiley, 2018.

CAMPOS, R. V. B.; BEZERRA, C. L.; OLIVEIRA, L. N. L.; GOUVEIA, D. X.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. A Study of the Dielectric Properties of Al₂O₃-TiO₂ Composite in the Microwave and RF Regions. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 11, p. 4220–4226, 2015.

CARLOS MAURÍCIO F. VIEIRA, JOSÉ NILSON F. DE HOLANDA, D. G. P. PLACAS CERÂMICAS - UMA INTRODUÇÃO. p. 22–26, 1997.

CASTRO, A. J. N. DE; BESSA, V. L.; MORAIS, J. E. V. DE; SILVA, L. P.; OLIVEIRA, R. G. M.; NASCIMENTO, J. P. C. DO; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; GOUVEIA, D. X.; SOMBRA, A. S. B. A study of the dielectric and electrical properties of the matrix composite [Ba₂CoNbO₆ (BCNO) 1-X - CaTiO₃ (CTO) X]. **Materials Research Bulletin**, v. 113, n. January, p. 169–174, 2019.

CHEN, L.-F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V; VARADAN, V. K. **Microwave electronics: measurement and materials characterization**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004.

CHEN, Y.; XU, J.; CUI, Y.; SHANG, G.; QIAN, J.; YAO, J. E. Improvements of dielectric properties of Cu doped LaTiO₃+ δ . **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 26, n. 2, p. 158–162, 2016.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 4, p. 341–351, 1 abr. 1941.

COSTA, G. C. C. DA. **Síntese, Caracterização Estrutural, Termoquímica E Elétrica Para Células a Combustível De Óxido Sólido**. [s.l.] Instituto de pesquisa energéticas e nucleares, Autarquia associada à universidade de são paulo, 2008.

COURTNEY, C. C.; MOTIL, W. One-port time-domain measurement of the approximate permittivity and permeability of materials. **IEEE Transactions on microwave theory and techniques**, v. 47, n. 5, p. 551–555, 1999.

COURTNEY, WILLIAM E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 18, n. 8, p. 476–485, 1970.

COURTNEY, W.E. Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the Complex Permittivity and Permeability Microwave Insulators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 18, n. 8, p. 476–485, ago. 1970.

DASH, S. K. K.; KHAN, T.; DE, A. Dielectric resonator antennas: An application oriented survey. **International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering**, v. 27, n. 3, p. e21069, 2017.

DASH, U.; SAHOO, S.; PARASHAR, S. K. S.; CHAUDHURI, P. Effect of Li⁺ ion mobility on the grain boundary conductivity of Li₂TiO₃ nanoceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 3, n. 2, p. 98–108, 1 jun. 2014.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 12, p. 1484–1490, 1 dez. 1951.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. Overview and principles of powder diffraction. *In*: [Berlin, Boston: De Gruyter, 2018.]. p. 2–23.

FILHO, J. M. S.; RODRIGUES JUNIOR, C. A.; SOUSA, D. G.; OLIVEIRA, R. G. M.; COSTA, M. M.; BARROSO, G. C.; SOMBRA, A. S. B. Impedance Spectroscopy Analysis of 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.

GEORGE, S.; SEBASTIAN, M. T. Synthesis and Microwave Dielectric Properties of Novel Temperature Stable High Q, Li₂ATi₃O₈ (A=Mg, Zn) Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 8, p. 2164–2166, ago. 2010.

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

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v. 8, p. 161–210, jan. 1967.

HUANG, F.; GAO, Y.; ZHOU, J.; XU, J.; WANG, Y. Yb³⁺/Er³⁺ co-doped CaMoO₄: A promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 325–329, 2015.

JILES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. Broken Sound Parkway: CRC press, 2015.

JIN, Y.; ZHANG, J.; HAO, Z.; ZHANG, X.; WANG, X. J. Synthesis and luminescence properties of clew-like CaMoO₄:Sm³⁺, Eu³⁺. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 38, p. L348–L351, 2011.

KHOUAJA, A.; KOUBAA, A.; DALY, H. BEN. Dielectric properties and thermal stability of cellulose high-density polyethylene bio-based composites. **Industrial Crops and Products**, v. 171, n. August, p. 113928, 2021.

LI, C.-H.; CHEN, Y.-C.; LIN, T.-L.; KUOA, C.-C. A high-quality factor dielectric resonator antenna for use in a wireless high-temperature sensor. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 47, n. 1–3, p. 40–49, jan. 2020.

LOBERTO, AMAURI; GENOVA, L. A.; SILVA, M. C. **A Metalurgia do Pó– alternativa econômica com menor impacto ambiental**. Grupo Setorial de Metalurgia do Pó., 2009.

LVOVICH, V. F. Impedance-Spectroscopy Modifications. *In: Impedance Spectroscopy*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012 .

MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. Hoboken, NJ, USA, Inc John Wiley & Sons, 2018.

MALISKA, A. M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. SANTA CATARINA: LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ANÁLISE DE IMAGENS – LCMAI, 2020.

MORAIS, J. E. V. DE; OLIVEIRA, R. G. M. DE; CASTRO, A. J. N. DE; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr₂CoNbO₆ and TiO₂ Mixtures. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 8, p. 5193–5200, 2017.

MOREIRA, S.; SILVEIRA, P.; FERREIRA, A.; TAVARES, D.; DORIGAN, A.;

RAMOS, G.; PINHEIRO, I.; SOUZA, L.; ALVES, E. **CAPÍTULO 5 -MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. 2019. p. 94–108.**

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: materials, properties, applications.** Arizona: John Wiley & Sons, 2003.

NASCIMENTO, J. P. C. **ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS E FLUORESCENTES DA MATRIZ CERÂMICA ORTONIOBATO DE LANTÂNIO (LaNbO₄) CO-DOPADA COM ÍONS TERRAS RARAS PRASEODÍMIO E ITÉRBIO.** [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

NASCIMENTO, J. P. C. DO; OLIVEIRA, R. G. M.; CARMO, F. F. DO; MORAIS, J. E. V. DE; SALES, J. C.; SILVA, M. A. S.; GOUVEIA, D. X.; ANDRADE, H. D. DE; QUEIROZ JÚNIOR, I. S.; SOMBRA, A. S. B. Effect of (Pr-Yb) Co-doping on the Luminescence and Dielectric Behaviour of LaNbO₄ Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, v. 49, n. 10, p. 6016–6023, 2020.

NAVEED, M.; MUMTAZ, M.; KHAN, R.; KHAN, A. A.; KHAN, M. N. Conduction mechanism and impedance spectroscopy of (MnFe₂O₄)_x/CuTi-1223 nanoparticles-superconductor composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 712, p. 696–703, 2017.

NCIB, W.; JAZIA KHARRAT, A. BEN; WEDERNI, M. A.; CHNIBA-BOUDJADA, N.; KHIROUNI, K.; BOUJELBEN, W. Investigation of structural, electrical and dielectric properties of sol-gel prepared La_{0.67-x}Eu_xBa_{0.33}Mn_{0.85}Fe_{0.15}O₃ (x=0.0, 0.1) manganites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 768, p. 249–262, 2018.

OLIVEIRA, R. G. M. *et al.* High thermal stability of RF dielectric properties of BiVO₄ matrix with added ZnO. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 16, p. 13078–13087, 2020.

OLIVEIRA, R. G. M. DE. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELETRICAS DA MATRIZ CERÂMICA BiVO₄ E OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE TiO₂ E CaTiO₃ PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS.** [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2019.

OLIVEIRA, R. G. M.; FREITAS, D. B.; ROMEU, M. C.; SILVA, M. A. S.; SALES, A. J. M.; FERREIRA, A. C.; FILHO, J. M. S.; SOMBRA, A. S. B. Design and simulation

of Na₂Nb₄O₁₁ dielectric resonator antenna added with Bi₂O₃ for microwave applications. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 58, n. 5, p. 1211–1217, 2016.

PADMASREE, K. P.; FUENTES, A. F. Dielectric relaxation studies of Ce_{0.9-x}Y_xCa_{0.1}O_{2-δ} solid electrolytes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 223, p. 466–472, 2019.

PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Boston, MA: Artech House, 2007.

POZAR, D. M. **Microwave engineering**. India: John wiley & sons, 2011.

PUROHIT, V.; PADHEE, R.; CHOUDHARY, R. N. P. Dielectric and impedance spectroscopy of Bi(Ca_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramic. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 3993–3999, 2018.

QIN, T.; WANG, Q.; YUE, D.; SHEN, W.; YAN, Y.; HAN, Y.; MA, Y.; GAO, C. High-pressure dielectric behavior of polycrystalline CaMoO₄: The role of grain boundaries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 730, p. 1–6, 2018.

RABHA, S.; DOBBIDI, P. Structural, electrical properties and stability in microwave dielectric properties of (1-x) MgTiO₃-x SrTiO₃ composite ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 872, p. 159726, 2021.

RADHIKA, E.; SAMUEL, T.; DOBBIDI, P. A modified sintering method to prepare phase pure AlN ceramics: Structural and dielectric studies for microwave applications. **Ceramics International**, v. 48, n. 19, p. 29372–29385, 2022.

RAJALINGAM, V. **Synthesis and Characterization of BiVO₄ nanostructured materials: application to photocatalysis**. Université du Maine, 2014.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

_____. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

ROCHA, F. N.; SUAREZ, P. A. Z.; GUIMARÃES, E. M. Clays and their Applications in Pottery and Ceramics Materials. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 1105–1120,

2014.

SAMANTA, S.; PARAMANIK, B.; DAS, D. Structural characteristics, impedance spectroscopy, ac-conductivity and dielectric loss studies on RF-magnetron sputtered F doped ZnO (FZO) thin films. **Ceramics International**, v. 48, n. 21, p. 31370–31380, 2022.

SCZANCOSKI, J. C. *et al.* Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 2, p. 614–624, 2010.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. San Diego - USA: Elsevier, 2008.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. San Diego - USA: Elsevier, 2010.

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

SHARMA, A.; SINGH, J. P.; WON, S. O.; CHAE, K. H.; SHARMA, S. K.; KUMAR, S. Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy and Its Applications in Material Science. *In: **Handbook of Materials Characterization***. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 497–548.

SHIGENO, K.; LI, M.; FUJIMORI, H. Development of novel temperature-stable Al₂O₃–TiO₂-based dielectric ceramics featuring superior thermal conductivity for LTCC applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 376–386, 2021.

SILVA, M. A. S. DA; NOBREGA, F. A. C.; CARMO, F. F. DO; NASCIMENTO, J. P. C. DO; NOGUEIRA, F. E. A.; SALES, A. J. M.; SILVA, R. S. DA; TRUKHANOV, S. V.; ZHOU, D.; SINGH, C.; SOMBRA, A. S. B. Investigation of dielectric properties of a Li₄Ti₅O₁₂ ceramic matrix for microwave temperature sensing applications. **Journal of the Australian Ceramic Society**, 2024.

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

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

SILVA, M. A. S.; OLIVEIRA, R. G. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric and microwave properties of common sintering aids for the manufacture of thermally stable ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 16, p. 20446–20450, 2019.

SINHA, E.; YADAV, P. Study of structural and optical properties of CaMoO_4 ceramic synthesized by solid state reaction route. **Ferroelectrics**, v. 517, n. 1, p. 1–7, 2017.

SMART, LESLEY E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. CRC press, 2012. Boston, MA: Springer US.

SNINI, K.; AKYOL, M.; ELLOUZE, M.; MIR, L. EL; GHRIBI, F.; EKICIBIL, A. Synthesis, structural characterization, electric and dielectric properties of $\text{Pr}_{0.67}\text{Ba}_{0.22}\text{Sr}_{0.11}\text{Mn}_{0.925}\text{Ni}_{0.075}\text{O}_3$ perovskite for thermal energy storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 874, p. 159866, 2021.

TERUYA, M. Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água. **Aleph**, p. 83, 2008.

TILLEY, R. J. D. Crystallography and Crystal Structures. *In: Understanding Solids*. [s.l.] Wiley, 2004. p. 115–147.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . **Powder Diffraction**, 2006.

VK PECHARSKY, P. Z. Powder Diffractometry. *In: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Boston, MA: Springer US, 2008. p. 263–300.

WANG, Z.; LIU, L.; DU, Q.; TANG, R.; AI, J.; CHEN, Y. Enhanced microwave dielectric properties of $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ ceramics by adding Al_2O_3 for microstrip antenna application. **Ceramics International**, v. 48, n. 10, p. 14378–14385, 2022.

WENG, Z.; SONG, C.; XIONG, Z.; XUE, H.; SUN, W.; ZHANG, Y.; YANG, B.; REECE, M. J.; YAN, H. Microstructure and broadband dielectric properties of Zn_2SiO_4 ceramics with nano-sized TiO_2 addition. **Ceramics International**, v. 45, n. 10, p.

13251–13256, 2019.

WEST, A. **Solid State Chemistry and its Applications**. 2nd Editio ed. [s.l.] Jonh Wiley & Sons, LTD, 2014.

WILLIAN D. CALLISTER, J.; DAVID G. RETHWISCH. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 2018.

XIAO, E. C.; REN, Q.; CAO, Z.; DOU, G.; QI, Z. M.; SHI, F. Phonon characteristics and intrinsic properties of phase-pure CaMoO₄ microwave dielectric ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 7, p. 5686–5691, 2020.

XING, Z.; YIN, C.; YU, Z.; KHALIQ, J.; LI, C. Synthesis of LiBGeO₄ using compositional design and its dielectric behaviors at RF and microwave frequencies. **Ceramics International**, v. 46, n. 14, p. 22460–22465, 2020.

YAN, D.; YANG, Y.; HONG, Y.; LIANG, T.; YAO, Z.; CHEN, X.; XIONG, J. ALN-based ceramic patch antenna-typewireless passive high-temperature sensor. **Micromachines**, v. 8, n. 10, p. 1–12, 2017a.

____. AlN-Based Ceramic Patch Antenna-Type Wireless Passive High-Temperature Sensor. **Micromachines**, v. 8, n. 10, p. 301, out. 2017b.

YUAN, X.-Z.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. London: Springer London, 2010.

ANEXO A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICO INTERNACIONAL

Journal of Electronic Materials
<https://doi.org/10.1007/s11664-023-10248-6>

ORIGINAL RESEARCH ARTICLE



Evaluation of the Dielectric Properties of CaMoO₄–TiO₂ Composites for Microwave Applications Under Temperature Variation

Francisco Enilton Alves Nogueira^{1,6} · Tallison Oliveira Abreu^{2,6} · Vitor Carvalho Martins^{2,6} ·
 Roterdan Fernandes Abreu^{1,6} · Felipe Felix do Carmo^{2,6} · João Paulo Costa do Nascimento^{3,6} · Anupama Ghosh⁴ ·
 Antonio Jefferson Manguiera Sales⁵ · Marcelo Antonio Santos da Silva⁵ · Ronaldo Santos da Silva⁵ ·
 Antonio Sérgio Bezerra Sombra⁵

Received: 12 August 2022 / Accepted: 13 January 2023
 © The Minerals, Metals & Materials Society 2023

Abstract

This work presents experimental and numerical investigations of the microwave dielectric properties of the ceramic matrix CaMoO₄ (CMO) with the addition of 8, 12, and 20 wt% TiO₂, obtained through the solid-state reaction method. X-ray diffraction and Rietveld's refinement revealed no evidence of secondary phases, indicating no reaction between the CMO and TiO₂ phases. The dielectric properties presented an improvement with the addition of TiO₂, with the CMO8 sample presenting $\epsilon_r' = 12.8$, $\tan \delta = 7.8 \times 10^{-4}$, and $\tau_f = -6 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$, demonstrating that this material has thermal stability ($\tau_f < 0$). The ceramic was tested as a dielectric resonator antenna (DRA) and numerical simulation results showed that the materials have a realized gain of 4.40–4.92 dBi, a bandwidth of 741–1079 MHz, and a radiation efficiency above 86%. The results indicate that CMO–TiO₂ systems could be employed in devices operating in the S-band.

Keywords Dielectric resonator antenna (DRA) · CMO · TiO₂ · dielectric properties · microwave

Introduction

Mobile communications, satellite communications, the global positioning system, and other communication technologies have made great advances in the field of telecommunications, and microwave dielectric materials have been widely used in microwave components such as substrates, resonators, and filters.^{1–5} Ceramic materials tend to be widely used in electronic devices due to their ability to modify their structure and adjust their dielectric properties. In general, there is a high demand for microwave dielectric ceramics with appropriate permittivity (ϵ_r'), temperature coefficients of resonant frequency close to zero (τ_f), and high-quality factors ($Q \times f$) or low dielectric loss ($\tan \delta$).^{6–9}

The ceramic matrix CaMoO₄ (CMO) is a molybdate with a scheelite-type structure with space group I41/a.^{10,11} In CMO, molybdenum forms a tetrahedron, and calcium is coordinated by eight oxygen atoms.¹² This structure gives the CMO excellent dielectric and luminescent properties, having great potential in applications such as solid-state lasers, white-light emitting diodes, optical fibers, and humidity and microwave sensors.^{13–16}

João Paulo Costa do Nascimento
 jpquimico3@gmail.com

Francisco Enilton Alves Nogueira
 femilton@gmail.com
<http://www.locem.ufc.br>

¹ Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, CE 60755-640, Brazil

² Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

³ Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, CE, Brazil

⁴ LaMFA - Advanced Functional Materials Laboratory, Central Analytical Physics Department, Federal University of Ceará - UFC, Fortaleza, CE 60440-554, Brazil

⁵ Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

⁶ Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus Pici, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE, Brazil



Elevated thermal stability of the dielectric properties of CaMoO₄-TiO₂ composites under temperature variations

Francisco Enilton Alves Nogueira^{1,5,*}, João Paulo Costa do Nascimento^{3,6,*}, Tallison Oliveira Abreu^{2,6,11}, Roterdan Fernandes Abreu^{1,6}, Anupama Ghosh⁴, Felipe Felix do Carmo^{2,6}, Marcelo Antonio Santos da Silva⁶, Ronaldo Santos da Silva⁵, S. V. Trukhanov^{7,8}, Di Zhou⁹, C. Singh¹⁰, and Antonio Sergio Bezerra Sombra⁵

¹ Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, CE 60755-640, Brazil

² Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

³ Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará (IFCE), PPGET, Fortaleza, CE, Brazil

⁴ Department of Chemical and Materials Engineering—DEQM, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

⁵ Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

⁶ Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus PIC, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE, Brazil

⁷ Smart Sensors Systems Laboratory, National University, of Science and Technology MISIS, Moscow 119049, Russia

⁸ Laboratory of Magnetic Films Physics, Scientific Practical Materials Research Centre, NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

⁹ Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

¹⁰ School of Electronics and Electrical Engineering, Lovely Professional University, Phagwara, Punjab 144411, India

¹¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Do Ceará (IFCE), Campus Camocim, Camocim, CE 62400-000, Brazil

Received: 13 March 2024

Accepted: 15 July 2024

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature, 2024

ABSTRACT

In this article, the dielectric properties of the ceramic CaMoO₄ (CMO) with additions of 0, 8, 12, and 20% by mass (wt %) of TiO₂ in the radiofrequency (RF) region were studied. X-ray diffraction analysis showed that no secondary phases formed after the addition of TiO₂. Scanning electron microscopy was used to analyse the effects on the morphology of the CMO. Complex Impedance Spectroscopy (CIS) was performed to evaluate the electrical properties of the materials, while temperature coefficient of capacitance (TCC) analysis showed that at 10 kHz, CMO12 (CMO with 12 wt % TiO₂) presented a TCC equal to zero, demonstrating that this material is thermally stable at this frequency. The activation energy (E_a) was calculated by AC conductivity and imaginary part of the electric modulus (M'') at different temperatures. The E_a values were close, indicating that the thermally activated conduction process is the same. Moreover, the addition of TiO₂ resulted in a decrease in the E_a , implying an increased conductivity of the material. The results obtained show that the materials evaluated would be interesting candidates for application in electronic circuits that operate in the radiofrequency region.

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

<https://doi.org/10.1007/s10854-024-13227-7>

Published online: 26 July 2024

Springer



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Crystal Growth

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

Piezoelectric temperature acoustic sensor of LiNbO_3 crystal fibers operating at radio frequencies

Francisco Enilton Alves Nogueira^{a,c}, Raphael Victor Barros Campos^{a,e}, João Paulo Costa do Nascimento^{b,c,*}, Felipe Felix do Carmo^c, Marcelo Antonio Santos da Silva^c, Sergio Paulo Marcondes^d, Antonio Carlos Hernandez^d, Antonio Sergio Bezerra Sombra^c

^a Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

^b Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, IFCEIT, Fortaleza, CE, Brazil

^c Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), <http://www.locem.ufc.br>, Physics Department - Federal University of Ceará (UFC), Campus Pici P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará, Brazil

^d São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, P.O. Box 369, 13580-970 São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Communicated by Thierry Duffie

Keywords

LiNbO_3
Piezoelectric fibers
Laser Heated Pedestal Growth
Impedance analysis
Temperature sensing

ABSTRACT

This study focuses on the growth and characterization of crystalline LiNbO_3 (LN) piezoelectric fibers pulled by the Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) technique. The electrical properties of the fibers were investigated using an impedance analyzer, which yielded values for resonance frequency, anti-resonance frequency, and phase angle. Subsequently, elastic constants and coupling factor were determined through calculations based on thickness resonance modes. The accuracy of the resonance method was validated through numerical simulations utilizing COMSOL software, demonstrating a close agreement between experimental and simulated results. Additionally, a temperature sensing was conducted, subjecting the fibers to a wide temperature range from 30 °C to 236 °C to assess their sensitivity to temperature variations. The coupling factors of $K = 0.37$ for LN-1 and $K = 0.35$ for LN-2 demonstrated efficient performance of the crystalline fibers. Furthermore, the numerical simulations exhibited strong correlation between simulated and experimental data. The sensitivity analysis revealed the potential of LN fibers for temperature sensor applications, exhibiting a sensitivity of $-87 \text{ Hz}^\circ\text{C}^{-1}$. These findings underscore the promise of LN piezoelectric fibers in advanced sensing technologies.

1. Introduction

Piezoelectric materials play an essential role in the operation of various devices, such as ultrasonic sensors, piezoelectric actuators, and power generators. Their remarkable ability to convert mechanical energy into electrical energy, and vice versa, makes them fundamental [1,2]. These materials exhibit deformations when subjected to an electric field and generate electrical charges in response to applied mechanical stimuli. The use of piezoelectric materials in actuators and sensors is based on these two phenomena [3,4].

There are wide varieties of materials that exhibit piezoelectric behavior, from natural crystals, such as quartz and Rochelle salt, to ceramic materials such as $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT). PZT is a ceramic material widely used due to its remarkable piezoelectric properties. However, a significant disadvantage of PZT is its high concentration of lead

(Pb), which exceeds 60 % by weight. This high proportion of lead poses risks during processing, as lead can become volatile and be released into the atmosphere, in addition to limiting the material's applications (for example, in *in vitro* contexts). Furthermore, lead is potentially toxic to the environment during disposal, which emphasizes the need to consider safer and more environmentally friendly alternatives to PZT in certain applications [5–7].

Lithium niobate (LN (LiNbO_3)) appears as an alternative to PZT, as it has good piezoelectric characteristics and is used extensively in the telecommunications market, e.g. in mobile telephones and optical modulators. Due to its large electro-mechanical coupling, and piezoelectric, ferroelectric, nonlinear optics, and pyroelectric properties, LiNbO_3 crystal has found its wide applications in surface acoustic wave (SAW) devices, optical waveguides, optical modulators, and second-harmonic generators (SHG) [8]. LiNbO_3 crystallized as R3c space

* Corresponding author at: Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), <http://www.locem.ufc.br>, Physics Department - Federal University of Ceará (UFC), Campus Pici P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará, Brazil.

E-mail address: jpcostadn@gmail.com (J. Paulo Costa do Nascimento).

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127799>

Received 25 April 2024; Received in revised form 11 June 2024; Accepted 17 June 2024

Available online 19 June 2024

0022-0248/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Improved Temperature Sensitivity of the Microwave and Radiofrequency Properties of the Ceramic Matrix $\text{Li}_2\text{LaNbTiO}_7$

Kaio Jonathas Alencar Gurgel, Francisco Enilton Alves Nogueira, Daniel Barros de Freitas, João Paulo Costa do Nascimento,* Tallison Oliveira Abreu, Paulo Maria de Oliveira Silva, Felipe Felix do Carmo, Marcelo Antonio Santos da Silva, Ronaldo Santos da Silva, and Antonio Sergio Bezerra Sombra

This study presents experimental investigations and numerical simulations of the microwave (MW) dielectric and evaluation of the electrical properties in the radiofrequency region (RF). The ceramic matrix $\text{Li}_2\text{LaNbTiO}_7$ (LLNT) is obtained through the solid-state reaction method. The synthesis of LLNT is confirmed using the X-ray diffraction technique. In the complex impedance spectroscopy study, permittivity (ϵ') and loss tangent ($\tan\delta$) values are analyzed at room temperature. The study of the conductivity spectrum at different temperatures demonstrates that the conduction process is thermally activated, presenting a value of 0.65 eV for the activation energy. Numerical simulations are employed to evaluate the behavior of the LLNT matrix as dielectric resonator antennas (DRA), whereas this ceramics demonstrated a reflection coefficient of less than -10 dB at the resonant frequency, achieving a gain of 3.71 dBi, a bandwidth of 144 MHz and a radiation efficiency greater than 97%. The results indicate that the LLNT matrix would be a promising candidate for RF and MW operating devices.

1. Introduction

The search for ceramic materials with electrical and dielectric properties has been an area of intense research in the field of materials science and electronic device engineering. These materials play a crucial role in manufacturing a wide variety of components, from high-frequency capacitors to highly sensitive temperature sensors and batteries.^[1–4]

Dielectric ceramics are important components in the development of electronic devices, both for microwave (MW) and radiofrequency (RF) applications. This is due to the electrical properties they offer, such as permittivity (ϵ'), resonant frequency temperature coefficient close to zero (τ_f), and high-quality factors ($Q \times f$), that is, low dielectric loss ($\tan \delta$). These characteristics make dielectric ceramics

promising candidates for a wide range of electronic devices.^[5–8]

K. J. A. Gurgel, F. E. Alves Nogueira
Telecommunication Engineering Department
Federal University of Ceará (UFC)
P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

K. J. A. Gurgel
Federal Institute of Education
Science and Technology of Ceará (IFCE)
Campus Maranguape, Maranguape, Ceará 61940-750, Brazil

K. J. A. Gurgel, F. E. Alves Nogueira, D. B. de Freitas,
J. P. Costa do Nascimento, T. O. Abreu, P. M. de Oliveira Silva,
F. F. do Carmo, M. A. Santos da Silva, A. S. B. Sombra
Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory
(LOCEM)
Physics Department
Federal University of Ceará (UFC)
Campus Pici, Fortaleza 60040-531, Ceará, Brazil
E-mail: jppquimico3@gmail.com

J. P. Costa do Nascimento
Federal Institute of Education
Science and Technology of Ceará (IFCE)
PPGET
Fortaleza 60040-531, Ceará, Brazil

T. O. Abreu, F. F. do Carmo
Department of Organic and Inorganic Chemistry
Federal University of Ceará (UFC)
Fortaleza 60040-531, Ceará, Brazil

T. O. Abreu
Federal Institute of Education
Science and Technology of Ceará (IFCE)
Campus Camocim, Camocim, Ceará 62400-000, Brazil

R. Santos da Silva
Group Functional Nanomaterials
Physics Department
Federal University of Sergipe
Sao Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssa.202400480>.

DOI: 10.1002/pssa.202400480



Enhanced Microwave Dielectric Properties of the $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ Ceramic by the Addition of TiO_2

R. F. Abreu^{1,2} · S. O. Saturno^{1,2} · D. da M. Colares^{1,2} · F. R. Silva³ · F. A. C. Nobrega^{2,4} · F. E. A. Nogueira^{1,2} · J. P. C. do Nascimento^{2,5} · S. J. T. Vasconcelos² · F. F. do Carmo⁴ · T. O. Abreu^{2,4} · A. Ghosh⁶ · J. C. Sales⁷ · R. S. Silva⁸ · A. J. M. Sales² · M. A. S. Silva² · A. S. B. Sombra²

Received: 22 February 2023 / Accepted: 1 September 2023
 © The Minerals, Metals & Materials Society 2023

Abstract

This work studies the dielectric properties in the microwave region (MW) of the $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (BTS) ceramic with TiO_2 additions and its applications as a dielectric resonator antenna (DRA). In this study, structural characterization through x-ray diffraction (XRD) is performed and the Rietveld refinement is used to confirm the phases formed. Analysis of the morphology of the materials is performed using scanning electron microscopy (SEM). The resonant frequency temperature coefficient (τ_f) reveals a variation from $-47.0 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ to $+16.5 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$. The dielectric properties in the MW region reveal an increase in the dielectric permittivity (ϵ_r) and a decrease in the loss tangent ($\tan\delta$) of the samples. Numerical simulation shows good fits of the experimental data, with gain and directivity standing out, ranging from 4 dBi to 6 dBi and radiation efficiency below 80%. The results demonstrate that the samples can operate in C-band electronics, Wi-Fi devices, meteorological radar systems, etc.

Keywords Dielectric properties · microwave · $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ · DRA · numerical simulation

Introduction

The need for technological innovation, miniaturization of electronic components, and the rise of microwave engineering has contributed strongly to a rapid expansion in the search for dielectric resonators (DR). DRs are extremely versatile and can assume different functions, such as oscillators, amplifiers, tuners, and antennas in microwave

communication circuits. They also have advantages over other devices, as they are easily compressed and integrated into electronic circuits, with reduced antenna sizes, and avoiding radiation losses.^{1–3} Ceramic materials are interesting candidates for these applications due to their low loss, moderate dielectric constant (ϵ_r), and other properties.^{4–8}

Initial reports of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (BTS) ceramic dates back to 1960, when it was first observed at Rush Creek.^{9–11} BTS

R. F. Abreu
 rotordan.fernandes@gmail.com

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

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

³ Department of Materials Science and Engineering, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE 60440-554, Brazil

⁴ Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

⁵ Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PIGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

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

⁷ State University of Acaraú Valley, Center for Exact Sciences and Technology, Department of Civil Engineering, Sobral, Ceará, Brazil

⁸ Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil



Study of electrical properties with temperature variation by complex impedance spectroscopy (CIS) and effects on the $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{-TiO}_2$ matrix

R. F. Abreu^{1,2} · S. O. Saturno^{1,2} · F. A. C. Nobrega^{2,3} · D. da M. Colares^{1,2} · J. P. C. do Nascimento⁴ · S. J. T. Vasconcelos² · F. E. A. Nogueira^{1,2} · D. B. de Freitas⁶ · F. F. do Carmo⁵ · A. Ghosh⁵ · T. O. Abreu^{2,3,11} · M. A. S. Silva³ · R. S. Silva⁶ · S. V. Trukhanov^{7,8} · Di Zhou⁹ · C. Singh¹⁰ · A. S. B. Sombra^{1,2}

Received: 27 October 2023 / Accepted: 6 January 2024

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2024

Abstract

The present work shows the dielectric properties of $(100-X)\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8-(X)\text{TiO}_2$ composites (X in wt%) at radio frequency (RF) region (< 300 MHz). X-ray diffraction and Rietveld's refinement showed the presence of $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{10}\text{Si}_{20})_3\text{O}_{20}$ (BTSO) phase in the studied composites. To analyze the relationship between the electrical properties and the microstructure of the matrix and composites, Impedance spectroscopy (IS) was used. The applied model that best describes the behavior found in the samples is the Havriliak–Negami model. From the IS it was observed that the dielectric relative permittivity presented high values in BTS10 ($X = 10\%$) and BTS20 ($X = 20\%$) which allows classifying them as Colossal permittivity materials. This is an important result due to the potential for applications in new storage systems, capacitive devices and microelectronics. Nyquist diagrams were employed to evaluate the contribution of the grain and grain boundary in the electrical response of the samples and fitted employing an equivalent circuit with two associations of R-CPE (constant phase element). Temperature coefficient of capacitance (TCC) was also obtained and it was possible to observe that there was an increase in the TCC value for the compounds in all frequencies. In addition, IS demonstrated that the activation energy decreasing with TiO_2 addition indicating a decrease in the resistive character of the materials.

Keywords Colossal permittivity · $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{-TiO}_2$ composites · Impedance spectroscopy (IS)

J. P. C. do Nascimento
 jpquimico3@gmail.com

R. F. Abreu
 roterlan.fernandes@gmail.com

¹ Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFCE), Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

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

³ Department of Organic and Inorganic Chemistry, Science Center, Federal University of Ceará (UFCE), Fortaleza, Ceará, Brazil

⁴ Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, FPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

⁵ Department of Chemical and Materials Engineering, DEQM, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

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

⁷ Smart Sensors Systems Laboratory, National University of Science and Technology MISIS, Moscow 119049, Russia

⁸ Laboratory of Magnetic Films Physics, Scientific Practical Materials Research Centre, NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

⁹ Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

¹⁰ School of Electronics and Electrical Engineering, Lovely Professional University, Phagwara, Punjab 144411, India

¹¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Campus Camocim, Camocim, CE 62400-000, Brazil



Evaluation of the effect of the addition of TiO₂ on the dielectric behaviour of YNbO₄ ceramic using impedance spectroscopy

T. O. Abreu^{1,6,7,*}, K. J. A. Gurge^{3,8}, J. P. C. do Nascimento^{2,6,*} , F. E. A. Nogueira^{3,6}, M. A. S. Silva⁶, F. F. do Carmo^{1,8}, R. F. Abreu^{3,5}, A. Ghosh⁴, and A. S. B. Sombra⁶

¹ Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, Brazil

² Federal Institute of Education, Science and Technology of Ceará, PPGET, Fortaleza, Ceará, Brazil

³ Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

⁴ Department of Chemical and Materials Engineering – DEQM, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

⁵ Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, Sergipe 49100-000, Brazil

⁶ Telecommunication and Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), <http://www.locem.ufc.br>, Physics Department, Federal University of Ceará (UFC), Campus PICI, Fortaleza, Ceará, Brazil

⁷ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Campus Camocim, Camocim, Ceará 62400-000, Brazil

⁸ Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), Campus Maranguape, Maranguape, Ceará 61940-750, Brazil

Received: 24 December 2023

Accepted: 3 March 2024

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature, 2024

ABSTRACT

The present article evaluates the effect of the addition of TiO₂ on the dielectric properties in the radiofrequency region of the YNbO₄ ceramic matrix. X-ray diffraction (XRD) showed that the YNT (Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})₂O₆) phase formed from the reaction between YNbO₄ (YNO) and TiO₂ in the investigated composites. Complex impedance spectroscopy (CIS) analysis was utilized and it was observed that the activation energy (E_a) values of the materials varied between 1.13 and 2.31 eV. Nyquist diagrams were fitted for the materials using three associations of resistor-constant phase element (R-CPE), with an exception for the YNO40 composite that used only two associations. All compositions presented values of n in the range of $0.6 \leq n \leq 1$ for grain resistance (R_g) and grain boundary resistance (R_{gb}), indicating a capacitive character. Temperature capacitance coefficient (TCC) values were also calculated. At many frequencies, it was observed that the composites presented values in the range of ± 1500 ppm °C⁻¹, indicating that the evaluated systems could be employed as Class 1 capacitors according to EIA RS-198.

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

<https://doi.org/10.1007/s10854-024-12315-y>

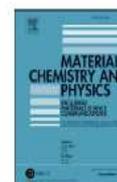
Published online: 13 March 2024

 Springer



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

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

High thermal stability of the $\text{YNbO}_4 - \text{CaYTiNbO}_7$ composites for radio frequency and microwave applications

F.F. do Carmo^{a,d,*,**}, J.P.C. do Nascimento^{c,d,*}, J.E.V. de Moraes^d, V.C. Martins^{a,d}, J.C. Sales^{b,d}, M.A.S. Silva^d, R.S. Silva^c, A.S.B. Sombra^d

^a Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

^b Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Campus da Cidaó, Sobral, CE, Brazil

^c Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, PPGET, Fortaleza, CE, Brazil

^d Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

^e Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, 49100-000, Sao Cristóvão, SE, Brazil

HIGHLIGHTS

- TCC demonstrated a change of signal with the increment of CYNTO phase.
- $\text{YNbO}_4 - \text{CaYTiNbO}_7$ composite presented thermal-stability in the microwave region.
- Resonators can be used in S and C-band applications.

ARTICLE INFO

Keywords:
Composite
Dielectric properties
Numerical simulation

ABSTRACT

The present work shows present the dielectric properties of YNO – CYNTO ceramic composites at Radio Frequency (RF) and Microwave (MW) regions. X-ray diffraction showed that the addition of CaTiO_3 (CTO) on YNbO_4 (YNO) caused the formation of the CaYTiNbO_7 (CYNTO) phase. In the RF analysis, a typical universal dielectric response in the frequency of the temperature-dependent conductivity was found; the frequency-dependent AC conductivity at different temperatures indicates that the conduction process is thermally activated. Regarding the values of the temperature coefficient of capacitance (TCC) was observed a change of signal with the increment of CTO. Besides, the activation energies of composites were calculated and demonstrated an increase with addition of the CTO. In the MW range, it was observed that permittivity and dielectric loss enhance with the addition of CTO. Moreover, the addition caused the improvement of the thermal-stability of YNO where τ_f value for YCT5% was equal to $+0.64 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. The composites were analyzed as antennas presenting a reflection coefficient below -10 dB at the resonant frequency, realized gain of 5.10–5.45 dBi, bandwidth of 129–355 MHz and radiation efficiency above 95%. The results obtained indicate that YNO – CYNTO system would be interesting candidates in microwave operating devices.



Investigation of dielectric properties of a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ceramic matrix for microwave temperature sensing applications

Marcelo Antonio Santos da Silva³ · Francisco Alekson Chaves Nobrega^{1,3} · Felipe Felix do Carmo³ · João Paulo Costa do Nascimento^{2,3} · Francisco Enilton Alves Nogueira^{3,4} · Antonio Jefferson Mangueira Sales³ · Ronaldo Santos da Silva⁵ · Sergei V. Trukhanov^{6,7} · Di Zhou⁸ · Charanjeet Singh⁹ · Antonio Sergio Bezerra Sombra³

Received: 2 October 2023 / Revised: 19 February 2024 / Accepted: 3 March 2024
 © The Author(s) under exclusive licence to Australian Ceramic Society 2024

Abstract

In this article, the dielectric properties of a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ceramic at the radio frequency (RF) and microwave (MW) regions were evaluated. X-ray diffraction showed that LTO was obtained without the presence of spurious and/or secondary phases. Complex impedance spectroscopy (CIS) analysis was conducted, whereas an activation energy (E_a) of 0.88 eV was observed. The temperature capacitance coefficient (TCC) was also calculated and demonstrated that LTO could be employed as a Class 1 ceramic capacitor. In the MW region, LTO presented $\epsilon'_r = 25.4$, $\tan \delta = 5.7 \times 10^{-4}$, and $\tau_f = -14.5 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$, values that are interesting for devices that operate in the MW region. Numerical simulation demonstrated values of a realized gain of 4.78 dBi, a bandwidth of 227 MHz, and a radiation efficiency of 98%. Moreover, LTO was evaluated as a temperature sensor operating in the MW region and demonstrated a sensitivity of $-0.06 \text{ MHz } ^\circ\text{C}^{-1}$. The values presented demonstrate that LTO could be employed in devices that operate in RF and MW regions.

Keywords $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ceramic · Dielectric properties · Numerical simulation · Temperature sensor

Introduction

For applications in the telecommunications area, such as wireless communication systems or 5G/6G; among others, there is a search for materials with high performance microwave dielectrics [1–4]. In this sense, dielectric ceramics with moderate relative permittivity (ϵ_r), an elevated quality factor (Qxf) and near-zero temperature coefficients of

resonant frequency ($-10 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1} \leq \tau_f \leq 10 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$) are interesting candidates [5–8].

In this sense, Li-based spinels have been demonstrated as interesting materials due to low sintering temperatures and the excellent microwave dielectric properties they possess. Spinel lithium titanium oxide ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ —LTO) is a material widely employed as an anode for lithium-ion batteries, whereas investigations of its dielectric

✉ João Paulo Costa do Nascimento
jpcuimico3@gmail.com

¹ Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal Do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

² Instituto Federal de Educação, Ciência E Tecnologia Do Ceará, IPGET, Fortaleza, CE, Brazil

³ Laboratório de Telecomunicações e Ciências e Engenharia de Materiais (LOCEM), Departamento de Física, Universidade Federal Do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, Brazil

⁴ Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

⁵ Group Functional Nanomaterials, Physics Department, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE 49100-000, Brazil

⁶ Smart Sensors Systems Laboratory, National University of Science and Technology MIISIS, Moscow 119049, Russia

⁷ Laboratory of Magnetic Films Physics, Scientific Practical Materials Research Centre, NAS of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

⁸ Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

⁹ School of Electronics and Electrical Engineering, Lovely Professional University, Phagwara, Punjab 144411, India

ANEXO B - PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE



(21) BR 102021010148-2 A2



(22) Data do Depósito: 25/05/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 06/12/2022

(54) Título: APRIMORAMENTOS NAS PROPRIEDADES DIELETRICAS E TÉRMICAS DA MATRIZ CERÂMICA (1-x)CAMOO 4 - (X)TiO 2 PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS

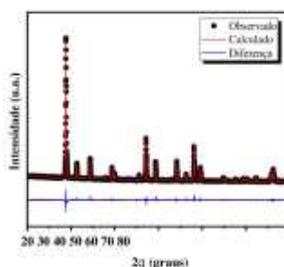
(51) Int. Cl.: C04B 35/495; H01L 23/15.

(52) CPC: C04B 35/495; C04B 2235/3231; H01L 23/15.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) Inventor(es): ANTONIO SÉRGIO BEZERRA SOMBRA; VITOR CARVALHO MARTINS; FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA; FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA; TALLISON OLIVEIRA ABREU.

(57) Resumo: APRIMORAMENTOS NAS PROPRIEDADES DIELETRICAS E TÉRMICAS DA MATRIZ CERÂMICA (1-x) CaMoO4-(x)TiO2 PARA APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS. Nesta invenção, os compósitos cerâmicos foram obtidos pela mistura de CaMoO 4 com adições de TiO 2 nas proporções de 8%, 12% e 20% em relação massa/massa. O material CaMoO 4 foi fabricado pelo método de reação do estado sólido com calcinação a 900 °C, e os compósitos foram sinterizados a 1200 °C. Realizou-se estudos das propriedades dielétricas pela técnica de Hakki-Coleman, e sua estabilidade térmica analisada pelo método Silva-Fernandes-Sombra (SFS). Observou-se que o compósito com adição de 8% de TiO 2 apresentou valor de f igual a -5,9 ppm/°C, ou seja, há uma baixa variação da frequência de operação ressonante com a variação de temperatura. Além disso, esses compósitos apresentaram permissividade relativa na faixa entre 9 a 20 e perdas dielétricas abaixo de 10⁻⁴, operando na faixa de frequência em média de 5 GHz. Esses valores demonstram que esses materiais mostraram propriedades dielétricas e estabilidade térmica adequadas para serem utilizadas como componentes em dispositivos que operem na região de micro-ondas.





República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021015906-5 A2
(22) Data do Depósito: 12/08/2021
(43) Data da Publicação Nacional:
22/02/2023

(54) Título: ESTABILIDADE TÉRMICA DO COMPÓSITO CERÂMICO (1-X) LA₂ZnTiO₆ - (X)TiO₂ COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE (TF) PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS

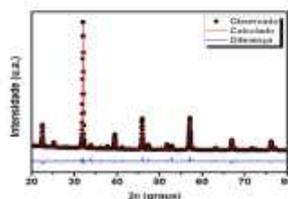
(51) Int. Cl.: C04B 35/462.

(52) CPC: C04B 35/462; C04B 2235/3234; C04B 2235/3284; C04B 2235/3227; C04B 2235/9607.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) Inventor(es): ANTÔNIO SÉRGIO BEZERRA SOMBRA; FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA; VITOR CARVALHO MARTINS; FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA; TALLISON OLIVEIRA ABREU.

(57) Resumo: ESTABILIDADE TÉRMICA DO COMPÓSITO CERÂMICO (1-x) La₂ZnTiO₆-(x) TiO₂ COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA DA FREQUÊNCIA RESSONANTE () PRÓXIMO DE ZERO NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS. No trabalho descrito, o compósito cerâmico obtido pelos precursores La₂ZnTiO₆ com adições de TiO₂, na proporção de 22% de TiO₂ e 78% de La₂ZnTiO₆ em mol foi fabricado pelo método de reação do estado sólido, com calcinação a 1150 °C e sinterização a 1300 °C. As propriedades dielétricas do compósito cerâmico foram estudadas pela técnica de Hakki-Coleman, sua estabilidade térmica foi estudada pelo coeficiente de temperatura na frequência ressonante () através do método Silva-Fernandes-Sombra (SFS), ambas na região de micro-ondas. Foi observado que o compósito apresenta permissividade dielétrica () igual a 22,79 e perda dielétrica (tg) igual a 4,41 x10⁻³. O coeficiente de temperatura do compósito apresentou o valor de f igual a -2,35 ppm.°C⁻¹. Após esses estudos, é confirmado que este compósito tem propriedade dielétrica adequada para ser utilizado em componente na região de micro-ondas com estabilidade térmica.



CO-AUTOR

República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021006330-0 A2**(22) Data do Depósito: 31/03/2021****(43) Data da Publicação Nacional: 04/10/2022**

(54) Título: ALTA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E TÉRMICA DA MATRIZ DE COMPÓSITOS FORMADOS POR Li_2TiO_3 E BaMoO_4 PARA OPERAÇÃO DE COMPONENTES EM MICRO-ONDAS

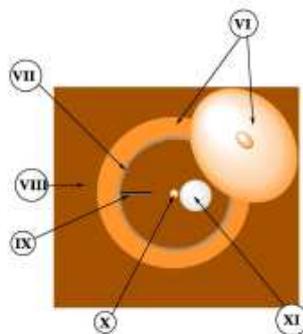
(51) Int. Cl.: C04B 33/02; C04B 33/13; C04B 33/32.

(52) CPC: C04B 33/02; C04B 33/131; C04B 33/32; C04B 2235/3293; C04B 2235/3256.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) Inventor(es): ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA; FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA; VITOR CARVALHO MARTINS; MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA; JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO; TALLISON OLIVEIRA ABREU; FELIPE FELIX DO CARMO; ROTERDAN FERNANDES ABREU; FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA; JUSCELINO CHAVES SALES.

(57) Resumo: ALTA ESTABILIDADE ESTRUTURAL E TÉRMICA DA MATRIZ DE COMPÓSITOS FORMADOS POR Li_2TiO_3 E BaMoO_4 PARA OPERAÇÃO DE COMPONENTES EM MICRO-ONDAS. Nesta invenção, três compósitos cerâmicos apresentam valores de propriedades dielétricas distintos e ambos apresentam boa estabilidade térmica para estas propriedades na região de micro-ondas, estes compósitos de fórmula geral $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x)\text{BaMoO}_4$ onde cada fase cerâmica foram sintetizados pelo método de reação de estado sólido a partir dos precursores (Li_2CO_3 , TiO_2 , BaO e MoO_3). Com as fases cerâmicas sintetizadas os compósitos foram obtidos nas seguintes composições (0,68) $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,32)\text{BaMoO}_4$, (0,60) $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,40)\text{BaMoO}_4$ e (0,50) $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (0,50)\text{BaMoO}_4$. As propriedades dielétricas dos compósitos foram avaliadas pela técnica de Hakki-Coleman e a estabilidade térmica foi analisada através do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ), ambas na região de micro-ondas. Foi observado que os compósitos apresentam permissividades (ϵ) na faixa de 12,32 a 13,17. Os com valores de τ foram +8,85; +1,35 e -4,46 ppm°C , ambos com valores entre -10 a +10 ppm°C , comprovando que os compósitos $(1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3 - (x)\text{BaMoO}_4$ apresentam boa estabilidade térmica. O que demonstra que estes compósitos apresentam propriedades dielétricas e estabilidade térmica adequadas para ser utilizados como dispositivos que operem na região de micro-ondas (...).



4 - ROTERDAN FERNANDES ABREU, FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA, SAMUEL OLIVEIRA SATURNO, TALLISON OLIVEIRA ABREU, DIEGO DA MOTA COLARES, FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA, JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO, MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA, FELIPE FELIX DO CARMO, ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA. ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA NA NOVA MATRIZ DIELÉTRICA $Ba_2TiSi_2O_8$ COM ADIÇÃO DE $CaTiO_3$ COM APLICAÇÕES NA REGIÃO DE MICRO-ONDAS. – Protocolo BR 10 2023 003130 7 em 17/02/2023

5 - DANIEL BARROS DE FREITAS, MARCELO ANTONIO SANTOS DA SILVA, FELIPE FELIX DO CARMO, RONALDO GLAUBER MAIA DE OLIVEIRA, JUSCELINO CHAVES SALES, ANTONIO JEFFERSON MANGUEIRA SALES, PAULO MARIA DE OLIVEIRA SILVA, FRANCISCO ENILTON ALVES NOGUEIRA, TALLISON OLIVEIRA ABREU, ROTERDAN FERNANDES ABREU, FRANCISCO ALEKSON CHAVES NOBREGA, RAPHAEL VICTOR BARROS CAMPOS, HELENILSON DE OLIVEIRA BARROS, JOÃO PAULO COSTA DO NASCIMENTO, ANTONIO SERGIO BEZERRA SOMBRA. OBTENÇÃO DE ELEVADA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ $BiCu_3Ti_3FeO_{12}$ SOB ADIÇÃO DE Fe_2O_3 . – Protocolo BR 10 2023 023148 9 em 06/11/2023