



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

LINDEMBERG DE SOUSA OLIVEIRA

**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, COM ADIÇÃO DE Al_2O_3 PARA
APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA (RF)**

FORTALEZA
2025

LINDEMBERG DE SOUSA OLIVEIRA

PROPRIEDADES DIELETRICAS DA MATRIZ $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ COM ADIÇÃO DE Al_2O_3 PARA
APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA (RF)

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

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientador: Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva.

FORTALEZA
2025

LINDEMBERG DE SOUSA OLIVEIRA

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ COM ADIÇÃO DE Al_2O_3 PARA
APLICAÇÕES EM MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA (RF)

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

Aprovada em: 15/01/2026.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado do Ceará (IFCE).

Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB).

Prof. Dr. Rafael Melo Freire
Universidad Central de Chile (UCEN-Chile).

Dedico esse trabalho e pesquisa a minha família (esposa, Eloide e minha filha, Amanda) e aos meus pais (pai, Raimundo Martins e mãe, Maria Ioneide) in memoriam.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine, pela excelente orientação, amizade, inspiração e contribuição ao trabalho de pesquisa e a paciência comigo em momentos difíceis.

Ao Coordenador Dr. Marcelo A. S. da Silva, por toda sua contribuição a este trabalho e amizade.

Aos professores do departamento de Engenharia e Ciência de Materiais pelo conhecimento adquirido ao longo do curso.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais na pessoa do Coordenador Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida.

A todos que fazem nosso Grupo de Química e Materiais Avançados – (GQMat/UFC).

A todos os colegas que fazem o Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM/UFC), na pessoa do Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra.

Ao laboratório de DRX da Universidade Federal do Ceará na pessoa do Prof. Dr. José Marcos Sasaki.

À minha família, esposa Eloide do Nascimento Oliveira, por sua compreensão, apoio e carinho e a minha filha Amanda que me incentivaram nesse trabalho (Eu as amo).

Ao meus pais, Raimundo Martins de Oliveira Neto (in memoriam) e Maria Ioneide de Sousa Oliveira (in memoriam) por incentivo e educação no decorrer de toda minha vida.

Aos meus amigos, José Sarmento e Raí Jucá, pela contribuição e amizade.

Aos pais da minha esposa, José Lopes (in memoriam) e Lucineide do Nascimento.

A todos os meus familiares que torceram e contribuíram para esse momento acontecer.

À FUNCAP pelo apoio financeiro ao longo da pesquisa.

Quebrar cadeias complexas de conhecimento em cadeias menores é uma estratégia em que o empirismo destas podem levar aquelas.

(Lindemberg de Sousa Oliveira)

RESUMO

Na busca por novos materiais de alto desempenho para sistemas de telecomunicações em micro-ondas e radiofrequência, com conectividade a diversos tipos de tecnologias, este trabalho investigou as propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (BMO) em fase monoclinica, modificada com adições de alumina (Al_2O_3) nas concentrações de 10, 20 e 33% em peso. Os pós de BMO foram sintetizados pelo método convencional de reação em estado sólido e calcinação realizada a 600 °C. As fases presentes foram confirmadas por difração de raios-X com refinamento de Rietveld. Amostras prensadas em moldes cilíndricos foram sinterizadas a 640 °C. A caracterização dielétrica foi realizada nos regimes de radiofrequência (RF) e micro-ondas (MW), considerando também a dependência térmica das propriedades para potencial aplicação em dispositivos eletrônicos nessas faixas. O objetivo principal foi o desenvolvimento de componentes dielétricos cerâmicos com baixa permissividade relativa, controle efetivo da porosidade, baixas perdas dielétricas, estabilidade térmica e desempenho otimizado em parâmetros relevantes como largura de banda, ganho e eficiência. Pelo método de Hakki–Coleman, observou-se que a permissividade relativa (ϵ_r) atingiu um valor máximo de 33,45 para o BMO puro, com densidade relativa de 89%, reduzindo-se sistematicamente com o aumento da fração em massa de Al_2O_3 , até 12,02 para 33% de adição. Por meio do método de Hakki–Coleman, a permissividade relativa máxima (ϵ_r) foi de 33,45 para BMO puro com densidade relativa de 89%, decrescendo sistematicamente com o aumento da concentração de Al_2O_3 , alcançando 12,02 para 33% em peso. A tangente de perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) aumentou de $7,14 \times 10^{-4}$ a $2,35 \times 10^{-3}$ com a maior fração de Al_2O_3 . A estabilidade térmica foi otimizada na composição com 10% em massa de Al_2O_3 , apresentando coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) de $3,24 \text{ ppm} \cdot \text{°C}^{-1}$. Simulações de campo distante foram efetuadas com o software HFSS, demonstrando boa concordância com os dados experimentais. O desempenho das antenas ressonadoras dielétricas (ARD) baseadas nesses compósitos demonstrou alta eficiência ($> 93\%$), baixos coeficientes de reflexão ($S_{11} < -30\text{dB}$) e aumento da frequência ressonante do modo $\text{HE}_{11\delta}$ com o incremento da concentração de Al_2O_3 . O compósito $(\text{BMO})_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ mostrou nas concentrações de 10% e 20% em peso aplicações em dispositivos de MW e RF, devido às suas propriedades dielétricas ajustáveis, estabilidade térmica e condução elétrica ativada termicamente.

Palavras-chave: estabilidade térmica; Al_2O_3 ; $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; micro-ondas; antenas ressonadoras dielétricas.

ABSTRACT

In the search for new high-performance materials for microwave and radio-frequency telecommunication systems, with connectivity to various types of technologies, this work investigated the structural and dielectric properties of the monoclinic $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (BMO) ceramic matrix modified with alumina (Al_2O_3) additions at 10, 20, and 33 wt%. BMO powders were synthesized by the conventional solid-state reaction method and calcined at 600 °C. The phases present were confirmed by X-ray diffraction with Rietveld refinement. Cylindrical pressed samples were sintered at 640 °C. Dielectric characterization was performed in the radiofrequency (RF) and microwave (MW) regimes, also considering the temperature dependence of the properties for potential application in electronic devices operating within these bands. The main objective was the development of ceramic dielectric components with low relative permittivity, effective porosity control, low dielectric loss, thermal stability, and optimized performance in key parameters such as bandwidth, gain, and efficiency. Using the Hakki–Coleman method, the relative permittivity (ϵ_r) showed a maximum value of 33.45 for pure BMO with a relative density of 89%, decreasing systematically with the increase in Al_2O_3 mass fraction, down to 12.02 for 33% addition. The dielectric loss tangent ($\tan \delta$) increased from 7.14×10^{-4} to 2.35×10^{-3} with higher Al_2O_3 content. Thermal stability was optimized in the composition with 10 wt% Al_2O_3 , presenting a resonant frequency temperature coefficient (τ_f) of $3.24 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Far-field simulations were conducted using HFSS software, demonstrating good agreement with the experimental data. The performance of dielectric resonator antennas (DRA) based on these composites showed high efficiency ($> 93\%$), low reflection coefficients ($S_{11} < -30 \text{ dB}$), and an increase in the HE_{118} mode resonant frequency with increasing Al_2O_3 concentration. The $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ composite showed applications in MW and RF devices at 10 and 20 wt% concentrations, due to its tunable dielectric properties, thermal stability, and thermally activated electrical conduction.

Keywords: thermal stability; Al_2O_3 ; $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; microwave; dielectric resonator antennas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (BMO) e Al_2O_3 .	26
Figura 2 –	Geometria para o campo local (E_{loc}).	32
Figura 3 –	A placa polarizada.	33
Figura 4 –	Circuito capacitor resistor alimentado por uma fonte de CA.	36
Figura 5 –	Componentes da corrente, capacitiva e perdas.	36
Figura 6 –	Circuito mostrando a associação capacitor/resistor em paralelo (a) e em série (b).	37
Figura 7 –	Modelo de uma associação em série de uma resistência, indutância e capacitor real.	38
Figura 8 –	Tipos de polarização sob a ação do campo elétrico.	41
Figura 9 –	Transições vibracionais envolvidas na espectroscopia Raman.	43
Figura 10 –	Princípio do microscópio eletrônico de varredura.	45
Figura 11 –	Profundidades de penetração e de escape no MEV.	45
Figura 12 –	Formas variadas da geometria das ARD.	47
Figura 13 –	Arranjo experimental de excitação de uma antena cilíndrica.	47
Figura 14 –	Modo $HE_{11\delta}$ gerado na ARD.	48
Figura 15 –	Distribuição dos campos elétricos E e magnéticos H na ARD cilíndrica excitada lateralmente formando o modo HE.	48
Figura 16 –	Equipamento utilizado para medidas dielétricas pelo método de Hakki e Coleman.	49
Figura 17 –	Coefficiente de reflexão em função da Frequência.	51
Figura 18 –	Linha de transmissão, carga complexa	52
Figura 19 –	Arranjo montado para medição do Coeficiente de Temperatura na Frequência Ressonante.	54

Figura 20 – Tensão e corrente em CA, (b) amostras sob excitação em CA e (c) plano de impedância complexa.....	59
Figura 21 – Z' versus Z'' para alguns exemplos simples.....	60
Figura 22 – (a) Modelo de camadas em tijolo para o espectro de impedância; (b) diagrama do mecanismo do elemento de fase constante.....	61
Figura 23 – Refinamento de Rietveld dos padrões de DRX das amostras (a) BMO, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20 % em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3	68
Figura 24 – Densidade aparente e densidade relativa de BMO puro e com adição de 10, 20 e 33% em peso de Al_2O_3	71
Figura 25 – Comparação dos modos Raman para as amostras $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$ à temperatura ambiente.....	73
Figura 26 – Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de compósitos cerâmicos $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$: (a) BMO, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20 % em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3	76
Figura 27 – (a) ϵ_r , (b) Q_f e (c) τ_f de cerâmicas BMO em função da adição de 10, 20 e 33% em peso de Al_2O_3	80
Figura 28 – Representação esquemática do arranjo da antena ressonadora dielétrica (DRA).....	82
Figura 29 – Parâmetro S_{11} simulado e experimental para DRA baseadas em cerâmicas BMO com 10, 20 e 33% em peso de Al_2O_3 , mostrando a influência da adição de Al_2O_3 no comportamento de ressonância.....	85
Figura 30 – Componentes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância para ressonadores dielétricos baseados em compósitos cerâmicos $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$, comparando resultados experimentais e simulados.....	86
Figura 31 – Padrão de radiação simulado no plano E ($\phi = 0^\circ$) e no plano H ($\phi = 90^\circ$) para compósitos cerâmicos $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$. (a) BMO, (b) 10% Al_2O_3 , (c) 20% Al_2O_3 e (d) 33% Al_2O_3	87

Figura 32 – σ_{AC} no domínio da frequência para as amostras sinterizadas a 640 °C em temperatura ambiente.....	89
Figura 33 – Variação de ϵ' em função da frequência em várias temperaturas em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3	91
Figura 34 – Espectro da componente real da impedância (gráfico Z' em função da frequência) de $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3	93
Figura 35 – Gráfico Z'' no domínio da frequência de $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3	95
Figura 36 – Variação da condutividade AC (σ_{AC}) no domínio da frequência em várias temperaturas (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3	96
Figura 37 – Dependência da temperatura do expoente de frequência s com a temperatura de $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3	97
Figura 38 – Variação da condutividade DC (σ_{DC}) com a inversa da temperatura compósito cerâmico $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3 As linhas vermelhas correspondem ao melhor ajuste utilizado para o cálculo das energias de ativação.	100
Figura 39 – Espectro de impedância complexa (gráfico de Nyquist) de $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% de Al_2O_3 , (c) 20% de Al_2O_3 e (d) 33% de Al_2O_3	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Correlação entre as grandezas e medidas de impedância complexa	59
Tabela 2 –	Elementos de circuito, seus parâmetros e unidades.....	62
Tabela 3 –	Parâmetros Estruturais Refinados de $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ compósitos cerâmicos.....	69
Tabela 4 –	Densidade aparente, teórica e relativa das amostras BMO puro e com adição de 10, 20 e 33% em peso de Al_2O_3	71
Tabela 5 –	Resumo e identificação das posições dos modos Raman observados em $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$	74
Tabela 6 –	Tamanho de grão de compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ [o método do intercepto linear com ensaios (medições)].....	78
Tabela 7 –	Propriedades dielétricas de compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ na região de micro-ondas.....	81
Tabela 8 –	Parâmetros de simulação DRA de compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ no HFSS	83
Tabela 9 –	Propriedades dielétricas de compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ na região de RF	88
Tabela 10 –	ϵ' e $\text{tg } \delta$ em função da temperatura em 100 Hz para todas as amostras.....	92
Tabela 11 –	Valores de Z' (Ω) e σ DC ($(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$) em função da temperatura em 100 Hz para todas as amostras	94
Tabela 12 –	Valores das energias de ativação e da energia de ligação de $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($X= 0, 10, 20$ e 33% em peso).....	99
Tabela 13 –	Valores de TCC ($\text{ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) para as amostras $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($X= 0, 10, 20$ e 33% em peso).....	100
Tabela 14 –	Valores dos parâmetros de impedância em várias temperaturas dos compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ajustados no ZVIEW.....	103

LISTA DE SÍMBOLOS

τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência ressonante
ϵ_r	Permissividade elétrica relativa
S_{11}	Coefficiente de reflexão da ARD
Q	Fator de qualidade associado ARD
\vec{E}	Vetor campo elétrico
\vec{D}	Vetor densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico
\vec{H}	Vetor campo magnético
\vec{B}	Vetor densidade de fluxo magnético ou indução magnética
\vec{J}	Vetor densidade de corrente elétrica
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
σ	Condutividade elétrica do material
ρ_e	Densidade de carga livre
E_x	Campo elétrico no eixo x
k_0	Constante de propagação da onda plana
ϵ'	Constante dielétrica real relativa (permissividade relativa real)
ϵ''	Perda dielétrica imaginária relativa
C'	Parte real da capacitância
ω	Frequência angular
c	Velocidade da luz no vácuo
ϵ^n	Constante dielétrica complexa (Permissividade elétrica complexa)
C''	Parte imaginária da capacitância

G^n	Condutância elétrica complexa
G'	Parte real da condutância
ρ	Densidade
T	Temperatura
G''	Parte imaginária da condutância
Y^n	Admitância elétrica complexa
Y'	Parte real da Admitância
Y''	Parte imaginária da Admitância
k_B	Constante de Boltzmann
\vec{p}	Vetor polarização
E_{loc}	Campo elétrico local
C_0	Capacitância com vácuo
C_1	Capacitância com dielétrico
ρ_d	Resistividade do dielétrico entre as placas do capacitor
R_L	Resistência finita, Perda de retorno
$\rho_{amostra}$	Densidade da amostra
h	Altura da ARD
D	Diâmetro da ARD
σ_{AC}	Condutividade em AC
σ_{DC}	Condutividade em DC
Z^n	Impedância complexa
M^n	Módulo elétrico complexo
Q_c	Carga elétrica no capacitor
Q	Fator de proporcionalidade do CPE

n	Caracteriza o comportamento do CPE
R_g	Resistência no grao
R_{gb}	Resistência na fronteira do grão
C_g	Capacitância no grão
C_{gb}	Capacitância na fronteira do grão
s	Expoente de frequência da lei universal de potência de Jonscher
W_M	Energia de ligação dos elétrons
τ	Contante de tempo de relaxação
η_r	Eficiência de reflexão
η_0	Eficiência de total
η_c	Eficiência de condução
η_d	Eficiência de dielétrica
α_L	Coefficiente de expansão linear
$\text{tg } \delta$	Tangente de perda dielétrica

LISTA DE SIGLAS

BW	Largura de Banda (<i>Bandwidth</i>)
ARD, DRA	Antena Ressonadora Dielétrica (<i>Dielectric Resonator Antenna</i>)
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i>
LTCC	<i>Low Temperature Co-fired Ceramic</i>
MEV, SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
MW	Micro-ondas
PVA	Álcool Polivinílico
Rwp	Erro residual ponderado (<i>weighted residual error</i>)
TE	Modo transversal elétrico
TM	Modo transversal magnético
HEM	Modo Elétrico Híbrido
DRX	Difração de Raios-X
BMO	$\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
HFSS	High-Frequency Structure Simulator
GoF	Qualidade de ajuste do Refinamento
CA	Corrente Alternada
CC, DC	Corrente Contínua (<i>Direct Current</i>)
FBW	largura de banda fracionária
CPE	Elemento de Fase Constante (<i>Constant Phase Element</i>)
LFR	Relaxação em Baixa Frequência
HFR	Relaxação em Alta Frequência
RF	Radiofrequência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Motivação e justificativa para o trabalho	22
1.2	Fase-Beta (BMO) e Alumina (Al_2O_3 -Alfa)	25
2	OBJETIVOS	27
2.1	Objetivo geral	27
2.2	Objetivos específicos	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1	Materiais Dielétricos	28
3.2	Propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos	30
3.2.1	<i>Permissividade elétrica</i>	30
3.2.2	<i>Polarização em dielétricos</i>	31
3.2.3	<i>Aplicações capacitivas</i>	34
3.2.4	<i>Processos de relaxação dielétrica</i>	40
3.3	Técnica de difração de Raio-X	41
3.4	Técnica de Espectroscopia Vibracional Raman	42
3.5	Técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
3.6	Antenas Ressonadoras Dielétricas	46
3.6.1	<i>Simulação numérica</i>	51
3.7	Coeficiente de temperatura na frequência ressonante (τ_f)	54
3.8	Técnica de Espectroscopia de Impedância	56
3.8.1	<i>Medidas de Espectroscopia de Impedância</i>	57
3.8.2	<i>Circuitos Equivalentes</i>	60

4	MATERIAIS E MÉTODOS	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1	Caracterização estrutural das amostras	66
5.1.1	<i>Difração de Raio-X e Refinamento do BMO</i>	66
5.1.2	<i>Análise da difração de Raio-X das amostras com adição de Al₂O₃</i>	67
5.2	Resultados da picnometria das amostras	71
5.3	Espectroscopia Raman	72
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	76
5.5	Caracterização das propriedades dielétricas na região de Micro-ondas	80
5.6	Análise das antenas de ressonadoras dielétricas	82
5.7	Análise de espectroscopia de impedância	88
5.7.1	<i>RF à temperatura ambiente</i>	88
5.7.2	<i>RF com variação de temperatura</i>	90
5.7.3	<i>Circuitos Equivalentes</i>	101
6	CONCLUSÃO	105
	REFERÊNCIAS	107
	APÊNDICE A – PARÂMETROS ESTRUTURAIS DO COMPÓSITO CERÂMICO (BMO) _{1-x} : (Al ₂ O ₃) _x	117
	APÊNDICE B – PERSPECTIVAS FUTURAS E TRABALHOS DECORRENTES DA TESE	125

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por dispositivos eletrônicos de alta velocidade e circuitos que funcionam em altas frequências, torna-se fundamental caracterizar as propriedades de novos materiais cerâmicos para aprimorar os processos de fabricação desses aparelhos nas faixas de radiofrequência (rf) e micro-ondas (mw) (Oliveira, 2012). Nesse contexto, destaca-se a importância da sinterização a baixas temperaturas para viabilizar o uso desses materiais em circuitos integrados híbridos encapsulados em cerâmica, que mesclam componentes eletrônicos com microcomponentes. Os materiais cerâmicos dielétricos têm sido amplamente estudados para esse fim, em virtude de suas propriedades elétricas específicas e de seu potencial de aplicação (Sales, 2011).

Materiais cerâmicos submetidos ao processo de co-sinterização em baixas temperaturas (*Low-Temperature Cofired Ceramics, LTCC*), com temperaturas de sinterização entre 700 e 900 °C (Ullah, U.; Mahyuddin, N.; Arifin, Z.; Abdullah, M. Z.; Marzuki, A., 2015), e as cerâmicas co-sinterizada a ultra-baixa temperatura (*Ultra-Low-Temperature Cofired Ceramics, ULTCC*), com temperaturas entre 400 e 600 °C, surgiram como alternativas viáveis (Nelo, M.; Vahera, T.; Siponkoski, T.; Juuti, J.; Jantunen, H., 2021). Os novos materiais dielétricos permitem o uso de eletrodos de baixo custo como Ag, Cu e Al, desde que a compatibilidade química seja mantida, isto é, o material dielétrico não deve reagir com o eletrodo, evitando a formação de fases adicionais capazes de degradar o desempenho de módulos de micro-ondas (Zhou, D. et al, 2010). O principal impulso para o desenvolvimento dessas cerâmicas, dependendo das aplicações, é reduzir as temperaturas de sinterização (Wang, D. et al., 2020; Zhou, D.; Wang, H.; Yao, X.; Pang, L.-X., 2008). Notavelmente, as tecnologias LTCC e ULTCC conquistaram um papel importante na fabricação de dispositivos modernos de micro-ondas.

Uma tendência recente na tecnologia ULTCC é o desenvolvimento de materiais com temperaturas de sinterização ultrabaixas (inferiores a 650 °C), visando economia de energia, redução do tempo de processamento e maior integração com semicondutores, metais e até plásticos (Tummala, R.R., 1991). Nesses casos, eletrodos de alumínio ou nano-tintas (*nano-inks*) de prata podem ser empregados, apresentando temperaturas de sinterização de 550 °C e 150–250 °C, respectivamente (Rajesh, S.; Jantunen, H.; Letz, M.; Willhelm, S.P., 2012).

Os requisitos para ULTCC são semelhantes aos dos LTCC convencionais devido ao mesmo processo de fabricação. Em geral, as principais dificuldades no desenvolvimento de novos materiais dielétricos não se restringem às suas propriedades dielétricas intrínsecas, abrangendo também o comportamento durante o processo de sinterização, as propriedades termomecânicas, a compatibilidade química, o custo de fabricação e a variabilidade dos parâmetros envolvidos. Adicionalmente, os materiais LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*) devem exibir elevada condutividade térmica, propriedades mecânicas adequadas e estabilidade química, evitando reações com os materiais condutores empregados.

A tecnologia LTCC oferece uma solução promissora para dispositivos miniaturizados em múltiplas camadas. Para otimizar o desempenho na faixa de micro-ondas, os compósitos cerâmicos LTCC devem possuir: (i) baixa permissividade relativa para aumentar a velocidade de propagação do sinal, (ii) baixa perda dielétrica para melhorar a seletividade e (iii) τ_f reduzido, visando assegurar estabilidade térmica. (George, S.; Sebastian, M. T.; Raman, S.; Mohanan, P., 2011; Iwao, M.; Umayahara, Y.; Shindo, K., 2005). Para atender a esses requisitos, uma ou mais fases cristalinas são incorporadas ao material matriz padrão para formar materiais compósitos (Oliveira, L. S. *et al.*, 2015). A composição dessas fases é cuidadosamente ajustada para alcançar valores de τ_f o mais próximo de zero possível.

Apesar das vantagens significativas da tecnologia LTCC para aplicações em altas frequências e de seu desenvolvimento contínuo ao longo de mais de três décadas, as cerâmicas co-sinterizadas em temperaturas ultrabaixas ainda se encontram em estágios iniciais de pesquisa e desenvolvimento (Sebastian, M.T.; Jantunen, H., 2008).

1.1 Motivação e justificativa para o trabalho

Os primeiros estudos de materiais ressoadores remontam à década de 1960, com destaque para a titânia e compostos de estrutura bronzó-tungstênio, que apresentaram alta permissividade e estabilidade térmica. Nas décadas seguintes, diferentes sistemas como $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ e BaTi_4O_9 foram investigados, alcançando valores de $Q \times f_0$ ($Q=1/\text{tg } \delta$, f_0 frequência da ARD) próximos de 36.000 GHz e ϵ_r em torno de 40 (Shelton, R. N.; Fleming, R. A., 1967; Oku, T.; Yamamoto, T.; Kageyama, K., 1988; Sebastian, M. T.; Jantunen, H., 2012).

Na década de 1990, o avanço das telecomunicações móveis impulsionou a busca por dielétricos com alta permissividade relativa ($\epsilon_r \approx 75\text{-}90$) para aparelhos portáteis e por

materiais de altos valores de Q (≈ 30.000) para estações a base de rádio (Reaney, I. M.; Ireland, P. T.; Collier, R.; Ireland, D., 2006). Contudo, permanece uma lacuna de materiais com ϵ_r intermediário (45–75) que combinem simultaneamente alto Q e τ_f próximo de zero (Sebastian, M. T.; Ubic, R.; Jantunen, H., 2017; Sethi, A.; Sebastian, M. T., 2017). Para otimizar as propriedades desses materiais, duas estratégias principais têm sido adotadas: (a) ajuste das condições de processamento e (b) modificação da formulação do pó, incluindo dopagens e variações composicionais.

A permissividade relativa máxima de um material cerâmico pode ser alcançada por meio de alta densificação e baixa porosidade. Quando a composição base não apresenta estabilidade térmica, a substituição catiônica pode ser empregada para ajustar o valor de τ_f para próximo de zero (Zhang, Wei; Li, Jian; Wang, Ming., 2024). Uma outra opção é a combinação de dois dielétricos com diferentes propriedades, permitindo a obtenção de materiais com características otimizadas.

Nos últimos anos, o setor de telecomunicações tem apresentado um significativo crescimento, impulsionado pelos avanços na fabricação de circuitos digitais de radiofrequência (RF) e micro-ondas, além da ampla integração de circuitos e das inovações em miniaturização. Essas melhorias possibilitam o desenvolvimento de dispositivos mais compactos, econômicos e confiáveis (Markendahl et al., 2017). Nesse contexto, surge uma demanda crescente por materiais que possam proporcionar uma maior largura de banda para a telefonia móvel, acomodar o aumento na transmissão de dados que envolvem imagens e vídeos em alta definição, operar sistemas de televisão na faixa de micro-ondas e atender às exigências cada vez maiores de transmissão de dados em alta velocidade através de roteadores sem fio (Rappaport, 2002; Rappaport et al., 2013).

No cenário atual, os materiais dielétricos são essenciais para o funcionamento da infraestrutura de telecomunicações. Para atender às exigências dos sistemas presentes e futuros, é imprescindível o desenvolvimento de componentes de micro-ondas aprimorados, bem como de dispositivos inovadores baseados em materiais dielétricos avançados e estratégias de projeto inovadoras. O avanço recente nas telecomunicações por micro-ondas, na transmissão de rádio via satélite e nos sistemas inteligentes de transporte (ITS) intensificou a necessidade de ressoadores dielétricos (RD) de alto desempenho (Sebastian; Ubic; Jantunen, 2017).

Este trabalho tem processo e manufatura de um material que possa ser moldado a temperaturas mais baixas, que seja fácil de fazer e que mantenha suas propriedades quando

exposto a ondas de radiofrequência. O Coeficiente de Variação da Capacitância com a Temperatura precisa ficar perto de zero, e a performance em micro-ondas também deve ser semelhante, com a constante de frequência térmica bem próxima de zero. Esses resultados são apropriados para usar o material em capacitores e antenas ressoadoras dielétricas. O composto BMO é escolhido como matriz de estudo por sua baixa temperatura de sinterização ultrabaixa (ULTCC), abaixo de 620 °C, e pela escassez de estudos na literatura sobre suas propriedades elétricas e dielétricas em micro-ondas, além da limitada pesquisa em radiofrequência, especialmente em temperatura ambiente. Isso inclui investigações sobre seu comportamento em circuito equivalente e desempenho como DRA. Para assegurar a estabilidade térmica desejada, propõe-se a adição de Al₂O₃. Importa destacar que a literatura disponível não contempla estudos relacionados às adições propostas sob as condições de RF, análise de circuitos equivalentes, DRA e micro-ondas.

A cerâmica monoclinica pura de Bi₂Mo₂O₉ sinterizada a 620 ± 20 °C por 2 horas apresenta boas propriedades dielétricas em micro-ondas, com permissividade dielétrica em torno de 38, valor de Qf em torno de 12 500 GHz e τ_f de + 31 ppm.°C⁻¹ (Jiang, Y. Et Al., 2022; Han, L.; Li, L, 2017; Dakulagi, V.; Bakhar, M., 2020; Xiong, Z., 2021; Hassanien, A.; Amin, M. G.; Zhang, Y. D.; Ahmad, F., 2016). Enquanto, a Al₂O₃ é utilizada como material cerâmico de encapsulamento devido às suas boas propriedades elétricas, baixa perda e alta condutividade térmica. Os baixos valores de tg δ de Al₂O₃ tornam esse material interessante para diversas aplicações como cerâmica dielétrica (Basargan, H.; Zsolt, S.; Török., 2020; Xu, Z.; Chen, G.; Fernandez, R.; Gao, Y.; Tafazolli, R., 2023; Sebastian, M. T.; Ubic, R.; Jantunen, H., 2017).

Um coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) próximo de zero é fundamental para materiais utilizados como ressoadores dielétricos. A adição de Al₂O₃ (τ_f = -60 ppm.°C⁻¹) (Sebastian, M. T.; Ubic, R.; Jantunen, H., 2017; Shehbaz, M.; Du, C.; Zhou, D.; Xia, S.; Xu, Z., 2023; Sebastian, M. T.; Jawahar, I. N.; Mohanan, P., 2003) à matriz cerâmica de Bi₂Mo₂O₉ (τ_f = +31 ppm.°C⁻¹) possibilita a obtenção de um material com propriedades adequadas para aplicação como ressoador dielétrico.

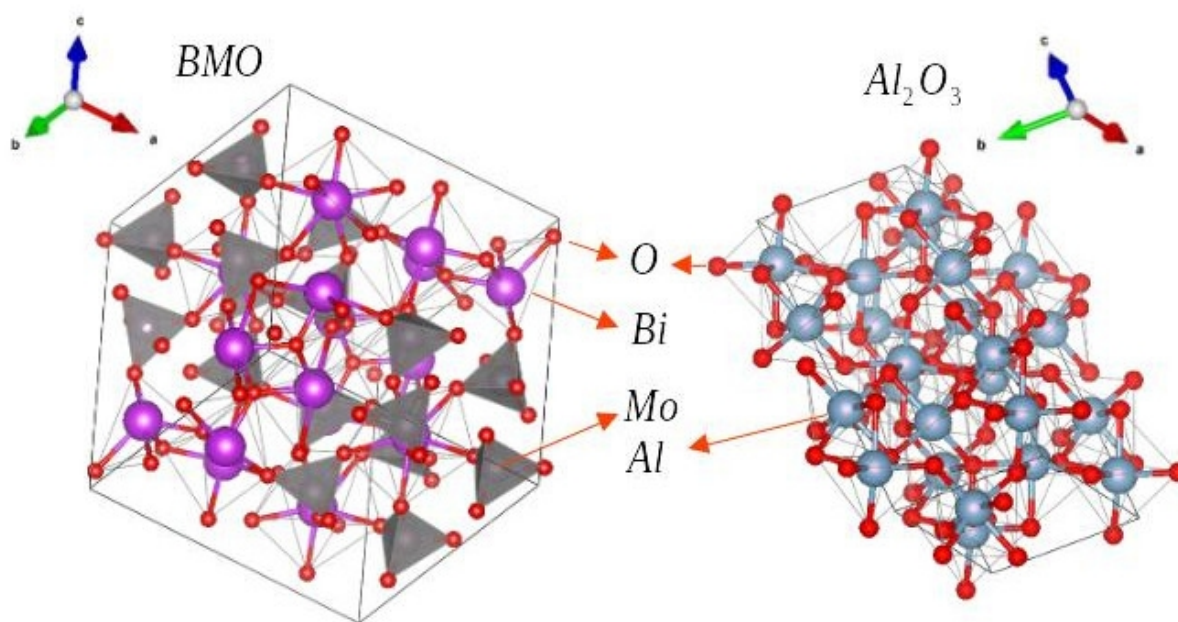
Além disso, a incorporação de Al₂O₃ com resistividade elétrica de $1 \times 10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ (Shackelford, J. F.; Alexander, W. Crc, 2000) em cerâmicas à base de Bi₂Mo₂O₉ pode aumentar a resistividade elétrica e reduzir a permissividade elétrica (Shoji, M.; Tanaka, S.; Shirakawa, S.; Yamada, S., 2000; Zhou, Z.; Liang, R.; Li, Y.; Dong, X., 2015; Park, K.; Han, I. H., 2005). Para que esses efeitos sejam alcançados, é imprescindível promover uma

dopagem adequada e um controle da variação composicional rigoroso (Zhou, Z.; Liang, R.; Li, Y.; Dong, X., 2015; Rahaman, M. N., 2017).

Materiais com essas características, baixas permissividades dielétricas, baixas tangentes de perda, boa estabilidade térmica, ou seja, τ_f baixos, (os mais próximos de zero) podem ser utilizados em diversos dispositivos tecnológicos como RADARES, antenas de dispositivos eletrônicos, sensores de temperaturas e dispositivos de RF.

1.2 Fase-Beta (BMO) e Alumina (Al_2O_3 -Alfa)

A Figura 1 ilustra a comparação entre as estruturas cristalinas do BMO ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) e do Al_2O_3 na fase coríndon. As estruturas de BMO e Al_2O_3 apresentam ambientes de coordenação distintos para seus cátions, resultando em características estruturais únicas. No BMO, os cátions Mo^{6+} são coordenados por quatro ânions O^{2-} , formando tetraedros MoO_4 fortemente ligados e ligeiramente distorcidos. Simultaneamente, os cátions Bi^{3+} são coordenados por oito ânions O^{2-} , originando um arranjo poliédrico complexo. A estrutura do BMO se aproxima de um arranjo catiônico de corpo centrado, no qual 1/9 das posições catiônicas permanecem vacantes. Essas vacâncias resultam em cavidades consideráveis dentro da estrutura, cercadas por oxigênio (Chen, H.-Y.; Sleight, A. W., 1986). Em contraste, o Al_2O_3 geralmente adota uma estrutura hexagonal (grupo espacial $R\bar{3}c$) em sua fase coríndon. Nessa estrutura, os átomos de oxigênio se organizam em um empacotamento hexagonal compacto (hcp), enquanto os íons de alumínio distribuem-se em dois terços dos sítios octaédricos disponíveis (Newnham, E. E.; De Haan, Y. M. D., 1962). Os octaedros AlO_6 compartilham arestas e vértices, formando uma rede tridimensional altamente simétrica (Ishizawa, N.; Miyata, T.; Minato, I.; Marumo, F.; Iwai, E. S., 1980). No entanto, a simetria dos sítios para os átomos de Al é C_3 , enquanto os átomos de oxigênio estão localizados em sítios com simetria pontual C_2 (Porto, S. P. S.; Krishnan, E. R., 1967; Munisso, M. C.; Zhu, W.; Pezzotti, G, 2009). Essa diferença de simetria gera forte distorção nos octaedros AlO_6 , afetando a estabilidade estrutural como um todo. Por outro lado, o $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ é mais comumente observado em uma estrutura monoclinica (grupo espacial $P121/n1$). Nessa fase, os octaedros MoO_6 e os poliedros BiO_8 tornam-se distorcidos (Wang, D. et al., 2020). Esse efeito introduz significativa assimetria no ambiente de coordenação, diferenciando ainda mais o comportamento estrutural do BMO em relação ao do Al_2O_3 .

Figura 1 – Estrutura $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (BMO) e Al_2O_3 .

Fonte: Próprio autor

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar as características dielétricas e de micro-ondas do compósito cerâmico $[\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9]_{1-x}:[\text{Al}_2\text{O}_3]_x$ ($X = 10, 20$ e 33% em peso) voltado para uso em antenas dielétricas ressonadoras, funcionando nas faixas de micro-ondas, e dispositivos em radiofrequência (RF).

2.2 Objetivos específicos

- Obter os compósitos cerâmicos $[\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9]_{1-x} : [\text{Al}_2\text{O}_3]_x$ ($x = 10, 20$ e 33% em peso) pela rota do estado sólido e caracterizar as fases da série por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman
- Modelar através do software HFSS para uso com Antena Ressonadora Dielétrica (DRA);
- Estudar as propriedades de micro-ondas e radiofrequência;
- Estudar as propriedades dielétricas no domínio da frequência e da temperatura, com a espectroscopia de impedância;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.

3.1 Materiais Dielétricos

Os materiais dielétricos possuem papel fundamental nas áreas de eletrônica e engenharia de antenas. Dielétricos são materiais não metálicos e isolantes elétricos, capazes de armazenar cargas elétricas (Palani Velayuda Shanmugasundram, H. P.; Jayamani, E.; Soon, K. H. 2022). Os dielétricos, como materiais essenciais na fabricação de componentes eletrônicos passivos, são empregados na produção de capacitores para armazenamento de energia. Além de atuarem como meio isolante e de resfriamento em transformadores, dielétricos de alta permissividade também podem funcionar como semicondutores (Torraca, P. L.; Caruso, F.; Padovani, A.; Spiga, S.; Tallarida, G.; Larcher, L., 2021). A propriedade mais importante de um dielétrico é sua baixa condutividade, característica que permite seu uso como isolante (Balaraman, A. Anju; Dutta, S., 2022). Além disso, materiais dielétricos são amplamente empregados no projeto de circuitos de radiofrequência (RF) e dispositivos sensores. Para caracterizar um dielétrico, utiliza-se a permissividade relativa, que expressa a capacidade do material de armazenar energia elétrica (Huang, Y.-F. et al, 2021; Aal-Douri, Y.; Ameri, M.; Bouhemadou, A.; Bato, K. M., 2019).

O papel dos materiais dielétricos no domínio de radiofrequência (RF) também é extremamente relevante. Eles são utilizados como substratos e como ressoadores. Como o dielétrico apresenta propriedades isolantes podendo ser empregado como guia de onda para conduzir e sustentar sinais de RF (Ako, R. T.; Upadhyay, A.; Withayachumnankul, W.; Bhaskaran, M.; Sriram, S., 2019). Além dessas aplicações, é amplamente utilizado em antenas ressoadoras dielétricas (DRA) (Mukherjee, B.; Patel, P.; Mukherjee, J., 2020), ressoadores de micro-ondas e antenas com lentes dielétricas (DLA) (Lee, G. H.; Kumar, S.; Choi, H. C.; Kim, K. W., 2021). Adicionalmente, materiais dielétricos são utilizados em sensores de diversas naturezas, incluindo sensores de temperatura, umidade, pressão e posição. Na área de engenharia mecânica, o dielétrico é empregado em transformadores, desempenhando funções de isolamento e resfriamento (Mariprasath, T.; Kirubakaran, V.; Madichetty, S.; Amaresh, K., 2020; Rao, U. Mohan et al, 2019).

Quando um dielétrico é exposto a um campo elétrico, os seus carregados deslocam-se de suas posições de equilíbrio, induzindo polarização dielétrica. Durante esse fenômeno, as cargas alinham-se em direções opostas, ocasionando a redução do campo

elétrico efetivo no interior do material. (Wang, B.; Liu, L.; Huang, L.; Chi, L.; Liang, G.; Yuan, L.; Gu, A., 2015; Wang, B.; Liang, G.; Jiao, Y.; Gu, A.; Liu, L.; Yuan, L.; Zhang, W., 2013; Wang, B.; Qin, D.; Liang, G.; Gu, A.; Liu, L.; Yuan, L., 2013). As quatro equações de Maxwell (Rezende, 2015) descrevem como os campos elétricos e magnéticos se comportam no espaço e no tempo. A seguir, encontram-se essas equações em sua forma diferencial, que descreve as variações locais dos campos em pontos determinados do espaço.

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho_e \quad (4)$$

As iniciais dessas equações representam os seguintes entes físicos:

\vec{E} representa campo elétrico;

\vec{D} representa deslocamento elétrico ou $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ onde ϵ é a permissividade elétrica do material;

\vec{H} representa o campo magnético;

\vec{B} representa a indução magnética ou $\vec{B} = \mu \vec{H}$ sendo μ a permeabilidade magnética do material;

\vec{J} representa o vetor densidade de corrente elétrica ou $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ onde σ representa a condutividade elétrica do material;

ρ_e representa a densidade de carga livre uma grandeza escalar.

A descrição das propriedades físicas dos materiais é feita através da estrutura atômica, conforme a teoria microscópica, que é expressa pelos parâmetros: μ , ϵ e σ . A relevância desses parâmetros está intimamente vinculada à deformação da estrutura atômica e

ao deslocamento dos portadores de carga provocados por campos eletromagnéticos. Nos fenômenos eletromagnéticos, é comum trabalhar com as grandezas relativas de μ e ε .

$$\mu = \mu_r \mu_0 \Rightarrow \mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (5)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (6)$$

Vale destacar que μ_r e ε_r representam, respectivamente, a permeabilidade relativa e a permissividade relativa (ou constante dielétrica) dos materiais. Esses parâmetros são essenciais para caracterizar as propriedades eletromagnéticas. A relação desses parâmetros com variáveis físicas, como temperatura, densidade, intensidade do campo e frequência, evidencia a complexidade da resposta do material diante de sua estrutura interna. No vácuo, os valores da constante dielétrica e da permeabilidade são, respectivamente: $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹ e $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6}$ H.m⁻¹.

3.2 Propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos

3.2.1 Permissividade elétrica

Os dielétricos ou isolantes são materiais que se polarizam na presença de um campo elétrico e, quando na forma cerâmica (vidros, óxidos e nitretos), têm ampla aplicação em eletrônica. Seu uso em capacitores aumenta a capacidade de armazenar cargas, enquanto em antenas ressoadoras dielétricas (ARD, DRA) melhora a eficiência na emissão e recepção de ondas eletromagnéticas de alta frequência.

Certos materiais cerâmicos exibem polarização elétrica espontânea, caracterizando-se por terem momentos dipolares alinhados mesmo na ausência de um campo elétrico externo (Oliveira, R. G. M. de, 2012). Esses materiais são chamados de ferroelétricos, e sua principal característica é a habilidade de inverter a polarização elétrica ao serem expostos a um campo elétrico externo.

Os quatro tipos de comportamentos dielétricos (Patterson, J. D.; Bailey, B. C, 2019)

- 1 A aplicação de um campo elétrico externo provoca a polarização da nuvem eletrônica ao redor dos átomos, resultando na distorção das nuvens de carga elétrica. A polarização gerada está intimamente vinculada à permissividade elétrica do material. Alterações na permissividade elétrica ou no índice de refração ocorrem em frequências nas quais os átomos absorvem energia,

chamadas de frequências de ressonância ou, no caso de sólidos, frequências interbanda. Essas anomalias geralmente se manifestam nas regiões do espectro visível ou ultravioleta. Em frequências mais baixas, a permissividade elétrica apresenta baixa dependência em relação à frequência.

- 2 O movimento dos íons carregados é um fenômeno particularmente significativo em cristais iônicos, onde íons positivos e negativos deslocam-se relativamente entre si, promovendo a polarização do cristal. As frequências de ressonância associadas a esses movimentos relativos dos íons em cristais iônicos localizam-se na faixa do infravermelho.
- 3 Um dos comportamentos dielétricos mais intuitivos é a rotação de moléculas que possuem momentos dipolares permanentes. Quando submetidos a um campo elétrico, os dipolos tendem a se orientar na direção do campo aplicado. Contudo, as flutuações térmicas agem contra esse alinhamento, tornando o comportamento do sistema influenciado pela temperatura. Esse comportamento dielétrico é mais comum em líquidos e gases.
- 4 A blindagem dielétrica de um gás quase livre de elétrons: Trata-se de um problema de muitos corpos, no qual um gás de elétrons interage por meio da interação coulombiana. A técnica de utilizar a permissividade elétrica dependente da frequência e do vetor de onda. Esse fenômeno é de interesse principalmente em metais.

Podem-se destacar os eletretos como um quinto tipo de comportamento dielétrico, no qual a polarização pode permanecer, pelo menos por um tempo muito longo, mesmo após a remoção do campo elétrico. De certa forma, um eletreto é análogo a um ímã. O comportamento dos eletretos parece ser complexo e, até o momento, eles não encontraram aplicações amplas. Eletretos ocorrem em ceras orgânicas devido a desordem “congelada”, que é duradoura, mas provavelmente metastável.

3.2.2 Polarização em dielétricos

O vetor polarização P representa, em escala macroscópica, o estado dielétrico do material. A polarização é definida como os dipolos por unidade de volume (Rezende, 2015), conforme expressa na Equação 7.

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (7)$$

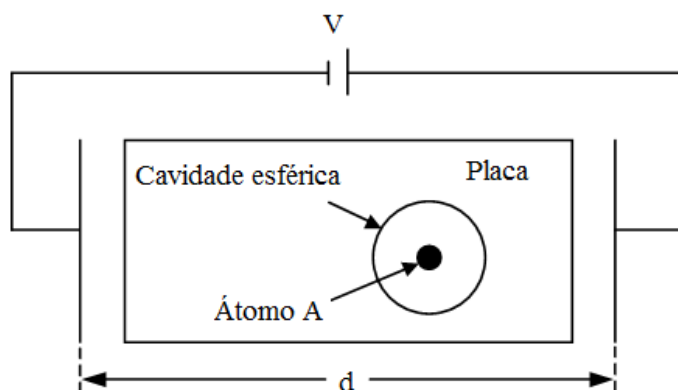
Assim como no eletromagnetismo, V é escolhido de tal forma que seja suficientemente pequeno comparado ao tamanho da amostra, mas grande o suficiente para garantir uma boa média. O somatório é realizado sobre todos os sítios i onde existem dipolos microscópicos, no interior de um volume V (Rezende, 2015).

Moléculas apolares manifestam momento dipolar apenas na presença de campo elétrico externo E , ou seja, não apresentam momentos de dipolo permanentes. Já as moléculas polares, como água, dióxido de enxofre e ácidos clorídricos, são exemplos típicos dessa classe (Sadiku, 2012). Nestes casos, quando aplicado um campo elétrico externo E , o dipolo permanente alinha-se ao campo.

Neste ponto, é importante analisar as consequências associadas aos campos locais, considerando as constantes dielétricas totais e a polarizabilidade total do material. Em cristais iônicos, essas propriedades resultam da soma das contribuições provenientes tanto da polarização eletrônica quanto do movimento iônico.

Conforme ilustrado na Figura 2, considera-se uma placa posicionada entre duas chapas metálicas conectadas a uma fonte de tensão constante V . Desprezando os efeitos de borda, o campo elétrico E_0 estabelecido entre as chapas, antes da inserção da placa, é o mesmo campo presente no sólido após sua inserção, de modo que $E_0 d = V$. Esse mesmo campo é também observado em uma cavidade de geometria alongada (semelhante a uma agulha) inserida na placa. Dessa forma, o campo elétrico que efetivamente atua sobre o átomo pode ser determinado a partir dessa configuração.

Figura 2 – Geometria para o campo local (E_{loc})



Fonte: (Patterson, 2019) adaptado

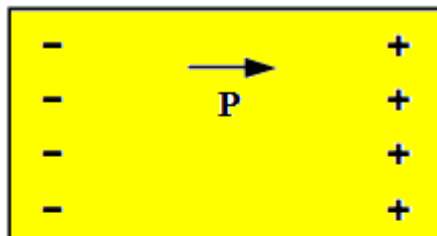
$$E_{loc} = E'_0 + E_a + E_b + E_c, \quad (8)$$

onde, E'_0 é o campo elétrico devido às cargas nas chapas após a inserção da placa, E_a é o campo elétrico devido às cargas de polarização nas faces da placa, E_b é o campo elétrico devido às cargas de polarização na superfície da cavidade esférica (que existe apenas em nossa idealização), e E_c é a polarização devida às cargas no interior da cavidade, que assumimos, em sua totalidade, somar-se a zero.

Pela lei de Gauss, sabemos que o campo elétrico devido a duas chapas com densidade de carga uniforme ($\pm\sigma$) é dado por $E = \sigma/\epsilon$. Além disso, a densidade de carga σ , resultante de P na fronteira de uma placa, é $\sigma = P$ (pela eletrostática). Como as cargas de polarização na superfície da placa irão se opor ao campo elétrico das chapas, ocorrerá fluxo de carga a fim de manter a tensão constante.

$$E'_0 = E_0 + \frac{P}{\epsilon_0} \quad (9)$$

Figura 3 – A placa polarizada



Fonte: Próprio autor

Claramente observado na Figura 3, $E_a = -P/\epsilon_0$ e para todos os cristais cúbicos, $E_a = 0$. Então,

$$E_{loc} = E_0 + E_b \quad (10)$$

3.2.3 Aplicações capacitivas

Materiais dielétricos idealmente possuem condutividade elétrica em corrente contínua (cc) igual a zero. As propriedades dielétricas podem ser definidas a partir do comportamento do material em um capacitor de chapas paralelas. Consiste em um par de placas condutoras paralelas, separadas por uma distância d significativamente menor que as dimensões lineares das mesmas, nas Figuras 2 e 3. Com vácuo entre as placas, a capacitância C_0 é definida como

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d}, \quad (11)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e A é a área das chapas. Como ϵ_0 é constante, a capacitância depende apenas das dimensões A e d do capacitor. Ao aplicar uma diferença de potencial V entre as placas, uma quantidade de carga Q_0 é armazenada nelas, dada por:

$$Q_0 = C_0 V \quad (12)$$

Se uma substância dielétrica for agora colocada entre as chapas e a mesma tensão V for aplicada, a quantidade de carga armazenada aumenta para Q_1 e a capacitância aumenta para C_1 . Isso ocorre porque o efeito de V é provocar uma pequena polarização nas nuvens de carga dos elétrons de valência, embora não deva ocorrer nenhum movimento de longo alcance de íons ou elétrons. A polarização desaparece quando V é removida. A constante dielétrica, ou permissividade relativa ϵ' , do material dielétrico está associada ao aumento da capacitância conforme descrito por

$$\epsilon' = \frac{C_1}{C_0}, \quad (13)$$

A magnitude de ϵ' depende do grau de polarização que pode ocorrer. Para o ar, $\epsilon'=1$. Para a maioria dos sólidos iônicos, como Al_2O_3 e NaCl , $\epsilon'=5-10$. Para materiais ferroelétricos, como o BaTiO_3 , $\epsilon'=10^3-10^4$ (West, 2014).

Com o aumento da demanda por sistemas operando em diferentes faixas de potência, torna-se necessária a utilização de capacitores com eficiência aprimorada. Contudo, o desempenho desses dispositivos é restringido pela rigidez dielétrica do material presente entre as placas, o que pode resultar em descargas elétricas. Para contornar essa limitação, emprega-se o preenchimento do espaço entre as placas com materiais dielétricos de alta permissividade, os quais promovem aumento significativo da capacitância do dispositivo. A

capacitância representa a capacidade do capacitor de armazenar cargas elétricas (Moulson, A. J.; Herbert, 2003), conforme expressa na Equação 14.

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{A}{d}, \quad (14)$$

Com a aplicação cada vez mais efetiva, bem como a procura por sistemas com diferenças de potenciais cada vez maiores, surge a necessidade de se obter capacitores cada vez mais eficientes. No entanto, o carregamento do capacitor é limitada devido sua resistência finita R_L dada pela Equação 15.

$$R_L = \rho_d \frac{d}{A}, \quad (15)$$

na Equação 15 ρ_d é a resistividade do dielétrico entre as placas do capacitor, d representa o espaço entre as placas, e A corresponde a superfície das placas.

Para uma corrente alternada (CA), o campo elétrico apresenta variação temporal de direção, invertendo-se conforme a frequência da corrente. Assim, para uma frequência de 60 Hz, essa inversão ocorre 60 vezes por segundo. Consequentemente, os dipolos elétricos do material dielétrico também apresentam inversão periódica alinhada com essa mesma frequência.

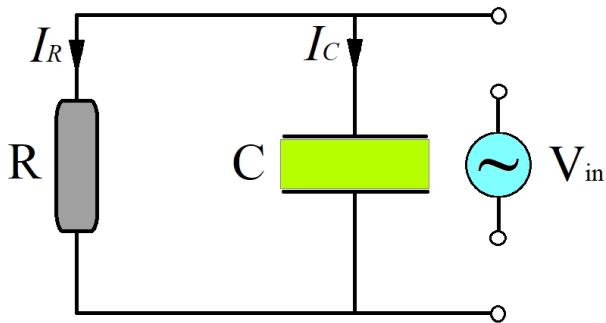
Para uma CA, o campo elétrico muda de sentido com o tempo, se alternando de acordo com a frequência da corrente, ou seja, para uma frequência de 60 Hz essa alternância ocorre 60 vezes por segundo. Isso faz com que os dipolos do dielétrico também se alternem com o tempo, com a mesma frequência.

Para cada modalidade de polarização, há um tempo mínimo necessário para a reorientação dos dipolos, determinado pela mobilidade e facilidade de realinhamento dos dipolos específicos (Callister, 2007). O recíproco desse tempo caracteriza a frequência de relaxação dos dipolos. Quando a frequência do campo elétrico ultrapassa essa frequência de relaxação, os dipolos não conseguem acompanhar a variação do campo, deixando de contribuir para a permissividade elétrica do material.

A absorção de energia elétrica por um material dielétrico submetido a um campo elétrico alternado é denominada perda dielétrica (Callister, 2007). Para a estimativa dessa perda, considera-se um modelo equivalente constituído por um capacitor CC em paralelo com um resistor R , conforme ilustrado na Figura 4. A corrente no resistor representa a corrente de perda associada ao movimento dos dipolos no dielétrico. Esse movimento dipolar induzido

pela corrente alternada no capacitor conduz ao conceito de permissividade elétrica complexa, expressa por $\varepsilon'' = \varepsilon' + i \varepsilon''$.

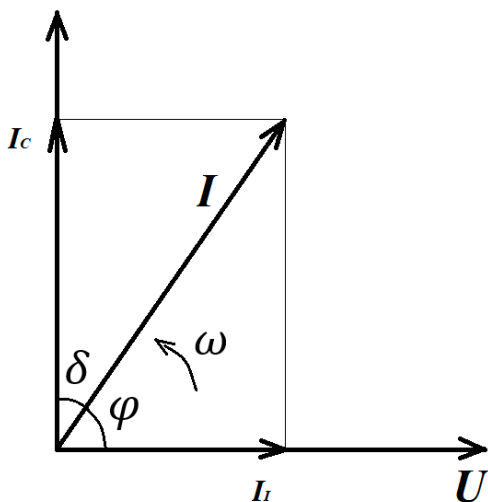
Figura 4 - Circuito capacitor resistor alimentado por uma fonte de CA.



Fonte: Próprio autor

Desse modo a corrente total que chega no capacitor é composta por duas componentes, a de perda (representada pela corrente do resistor) que na realidade é provocada pela modificação no sentido dos dipolos elétricos do dielétrico, e a do capacitor, como mostra a Figura 5.

Figura 5 - Componentes da corrente: capacitiva e resistiva.



Fonte: (Moulson, 2003)

Para uma corrente CA a carga no capacitor pode ser dado pela Equação 16.

$$Q_c = C V_0 e^{i\omega t} \quad (16)$$

Derivando a carga em função do tempo, encontramos a corrente elétrica dada pela Equação 17.

$$I = \frac{dQ_c}{dt} = i\omega C V_0 = i\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon' V \quad (17)$$

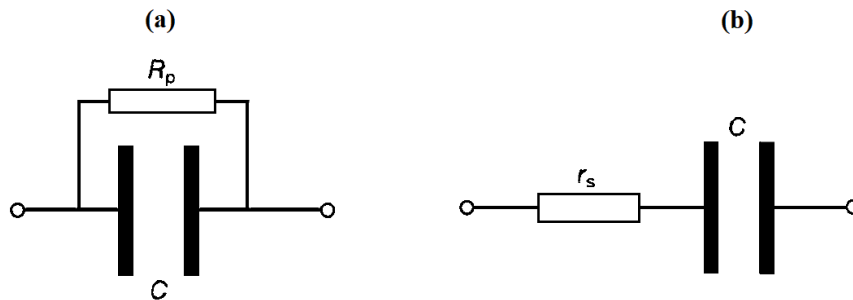
Essa corrente terá como componente vetorial as correntes I_c e I_R como pode ser observado na Figura 6, a relação ente essas duas componentes é a tangente de δ como destaca a Equação 18.

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (18)$$

Como a tangente é a relação entre a permissividade imaginária e real é chamada de tangente de perdas dielétricas.

Na prática não existem capacitores ideais, ou seja, que não dissipem algum tipo de energia, assim para representar a perda de energia de um capacitor será idealizado uma resistência em série e em paralelo que representará a perda de energia do capacitor em questão como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Circuito mostrando a associação capacitor/resistor em paralelo (a) e em série (b).



Fonte: (Moulson, 2003)

A relação entre capacitância e resistência elétrica nas associações mencionadas está representada nas Equações 19 e 20, conforme descrito por Moulson e Herbert (2003). Essas equações estabelecem os princípios básicos para a análise elétrica dos dispositivos, conectando parâmetros de capacitância e resistência que influenciam diretamente o comportamento dielétrico e o desempenho do sistema.

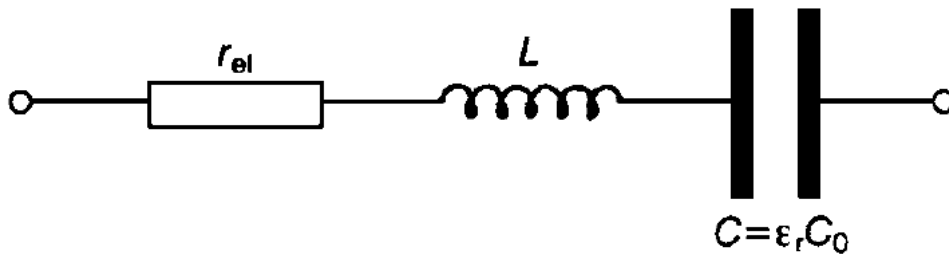
$$R_p = \frac{1}{\omega C \operatorname{tg} \delta} \quad (19)$$

$$r_s = \frac{\operatorname{tg} \delta}{\omega C} \quad (20)$$

Analisando as equações acima pode-se verificar que R_p e r_s são inversamente proporcionais a ω e C .

Também pode-se associar um capacitor real a uma indutância L e um resistor R como mostra a Figura 7.

Figura 7– Modelo de uma associação em série de uma resistência, indutância e capacitor real.



Fonte: (Moulson, 2003)

No circuito da Figura 7, observa-se uma relação entre as grandezas resistência, indutância e capacitância que, segundo Moulson e Herbert (2003), é expressa pela Equação 21.

$$Z = r_{el} + i\omega L - \frac{i}{\omega C^\eta} = r_{el} + i \left[\omega L - \frac{1}{\omega C_0 (\epsilon' - i \epsilon'')} \right] = r_{el} + i \left[\omega L - \frac{1 + i \operatorname{tg} \delta}{\omega C' (1 - \operatorname{tg} \delta^2)} \right] \quad (21)$$

Verificando a Equação 21, observa-se que a grandeza impedância está relacionada à tangente de perda dielétrica e à capacitância real do material, conforme descrito por Moulson e Herbert (2003). Tomando a $\tan \delta^2 \ll 1$ obtemos a Equação 22:

$$Z \approx r_{el} + \frac{\operatorname{tg} \delta}{\omega C'} + i \left(\omega L + \frac{1}{\omega C'} \right) \quad (22)$$

Com base na equação acima, verifica-se que, para frequências muito elevadas, a impedância torna-se predominantemente indutiva, pois o termo indutivo prevalece na expressão (Moulson; Herbert, 2003). Esse comportamento impõe um limite superior à frequência operacional dos capacitores, restringindo suas aplicações em regimes de alta frequência.

Um aspecto fundamental no estudo desses dispositivos é a condutividade em corrente alternada (AC), a qual depende de diversos fatores, incluindo as propriedades dielétricas dos materiais envolvidos, conforme descrito por Moulson E Herbert (2003), a condutividade em AC, σ_{AC} é dada pela Equação 23.

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \operatorname{tg} \delta \quad (23)$$

Assim verificamos que a condutividade é maior quanto maior a frequência angular, assim como também está relacionada com as perdas dielétricas do material ε_m ou seja, $\varepsilon_m = \varepsilon_0 \varepsilon''$.

A perda dielétrica caracteriza-se pela dissipação de energia elétrica na forma de calor (efeito Joule), sendo quantificada pelo fator de dissipação ($\operatorname{tg} \delta$). Em capacitores ideais, a corrente e a tensão em corrente alternada apresentam defasagem de 90° . Entretanto, em materiais reais, a presença de componentes resistivos reduz essa defasagem para $90^\circ - \delta$, caracterizando um sistema com perdas. O parâmetro $\operatorname{tg} \delta$ corresponde à razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia máxima armazenada no dielétrico.

Em nível microscópico, a dissipação de energia decorre do acoplamento imperfeito entre a polarização dos dipolos e o campo elétrico alternado. Em baixas frequências, a resposta é essencialmente elástica e a polarização mantém-se em fase com o campo, minimizando as perdas. À medida que a frequência aumenta, mecanismos como o atrito interno no realinhamento de dipolos, alterações em populações de níveis de energia e a histerese em processos de polarização tornam-se significativos. Essa dissipação por atrito interno é análoga à observada em sólidos sob vibração, a qual é comumente atribuída a movimentos de discordâncias, defeitos pontuais, processos difusivos e escoamento viscoso (Ohring, 1995).

Ademais, a capacitância dos capacitores varia com a temperatura, especialmente em materiais ferroelétricos, além de ser afetada pelo campo elétrico aplicado e pela frequência, permitindo apenas pequenas alterações nessas grandezas. Para capacitores de alta

permissividade elétrica, é aconselhável o uso de materiais com coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) baixo (Kao, 2004). O TCC é estabelecido de acordo com a Equação (24) e pode ser representado em termos do coeficiente de temperatura da constante dielétrica (TCD) e do coeficiente de expansão linear (α_L), conforme a Equação (25):

$$TCC = \frac{1}{C} \frac{dC}{dT} \quad (24)$$

$$TCC = \frac{1}{\epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} + \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial T} - \frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial T} \Rightarrow TCC = TCD + \alpha_L \quad (25)$$

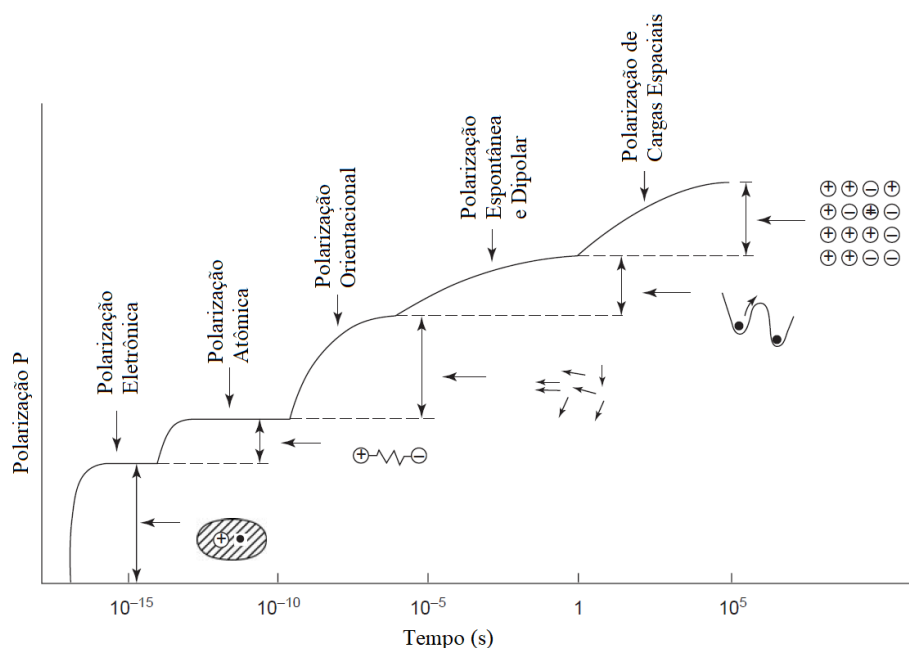
3.2.4 Processos de relaxação dielétrica

O processo de relaxação dielétrica ocorre quando um material dielétrico é submetido a um campo elétrico alternado, induzindo a reorientação temporal dos dipolos elétricos presentes no material, com período T e frequência angular associada. Nesse contexto, os momentos dipolares tendem a se reorganizar para acompanhar o campo aplicado, caracterizando-se pelo tempo de relaxação, ou tempo de rearranjo, que representa a constante temporal do sistema (Sadiku, 2012). Durante esse processo, alguns dipolos não conseguem acompanhar a rápida variação do campo alternado, ficando defasados em relação a ele. Isso resulta em uma dissipação de energia, que é conhecida como perdas elétricas. A frequência de ressonância é outro parâmetro relevante, caracterizada como a frequência mínima na qual os dipolos elétricos do dielétrico começam a se mover de forma angular sincronizada com o campo oscilante. As perdas dielétricas estão diretamente relacionadas às propriedades dielétricas do material, como a tangente de perda, que depende das constantes dielétricas relativa, real e imaginária. Além disso, a perda dielétrica é uma propriedade intrínseca do material.

Diversos fatores estruturais também afetam as perdas dielétricas, como deslocamentos de elétrons e íons, reorientação dos dipolos e defeitos na estrutura do material. O aumento da temperatura exerce influência significativa, pois reduz a polarização pela diminuição da quantidade de cargas por unidade de volume, ao mesmo tempo que intensifica a polarização vibracional, fenômeno em que o campo elétrico provoca deslocamentos nas moléculas poliatômicas (Kao, 2004). A Figura 8 ilustra uma representação dos diferentes tipos de polarização observados.

A Figura 8 ilustra os diferentes tipos de polarização que podem ocorrer em um dielétrico ao longo do tempo. Observa-se que os valores de polarização aumentam com o tempo, destacando-se a polarização eletrônica, que apresenta maior intensidade e ocorre em intervalos de tempo mais curtos. Esse tipo de polarização ocorre devido à deformação da nuvem eletrônica pelo campo elétrico externo, gerando dipolos elétricos temporários que desaparecem com a cessação do campo ou se invertem quando a direção do campo é alterada. A polarização eletrônica é significativamente influenciada pela variação de temperatura.

Figura 8 – Tipos de polarização sob a ação do campo elétrico.



Fonte: (Kao, 2004)

3.3 Técnica de difração de Raios-X

A difração de raios-X fornece informações sobre a ordenação atômica de longo alcance em materiais cristalinos. Essa técnica vem sendo utilizada para investigação de estruturas cristalinas desde a década de 1920, com o primeiro artigo de Bragg publicado em 1913. No final da década de 1960, Rietveld desenvolveu seu método de refinamento, que possibilita a determinação da estrutura cristalina a partir de dados obtidos de pós policristalinos. Antes do advento do método de Rietveld, a difração de pó era empregada

principalmente para identificação de fases, tratando o padrão difratado como uma “impressão digital” do material (Reilly, 1999).

O método de Rietveld possibilita o refinamento de um modelo estrutural a partir da análise completa do padrão de difração de raios-X. Uma visão geral dessa técnica é apresentada nos trabalhos de Young (1993) e Cheetham (1988). Adicionalmente, McCusker et al. (1999) fornecem um guia detalhado para a execução do refinamento estrutural utilizando dados de difração de pó.

Além dos raios-X, existem outros dois tipos de radiação empregados em difração: nêutrons e elétrons. A difração de nêutrons é mais cara, pois requer um reator nuclear (como o ILL em Grenoble) ou uma fonte de espalhamento de alta energia (como o ISIS, próximo a Didcot). A principal vantagem desse método é que o poder de espalhamento dos nêutrons não depende da densidade eletrônica, o que permite observar íons leves, como o oxigênio, em sistemas que também contêm íons pesados, como Bi e Mo (Reilly, 1999).

A equação de Bragg (Equação 33) relaciona os valores medidos de 2θ com os espaçamentos interplanares (d) correspondentes às reflexões permitidas pela simetria do cristal.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (26)$$

As mudanças nas posições dos picos permitem monitorar variações no tamanho da célula unitária. Além disso, a partir do número de picos presentes é possível deduzir a simetria da rede cristalina.

3.4 Técnica de Espectroscopia Vibracional Raman

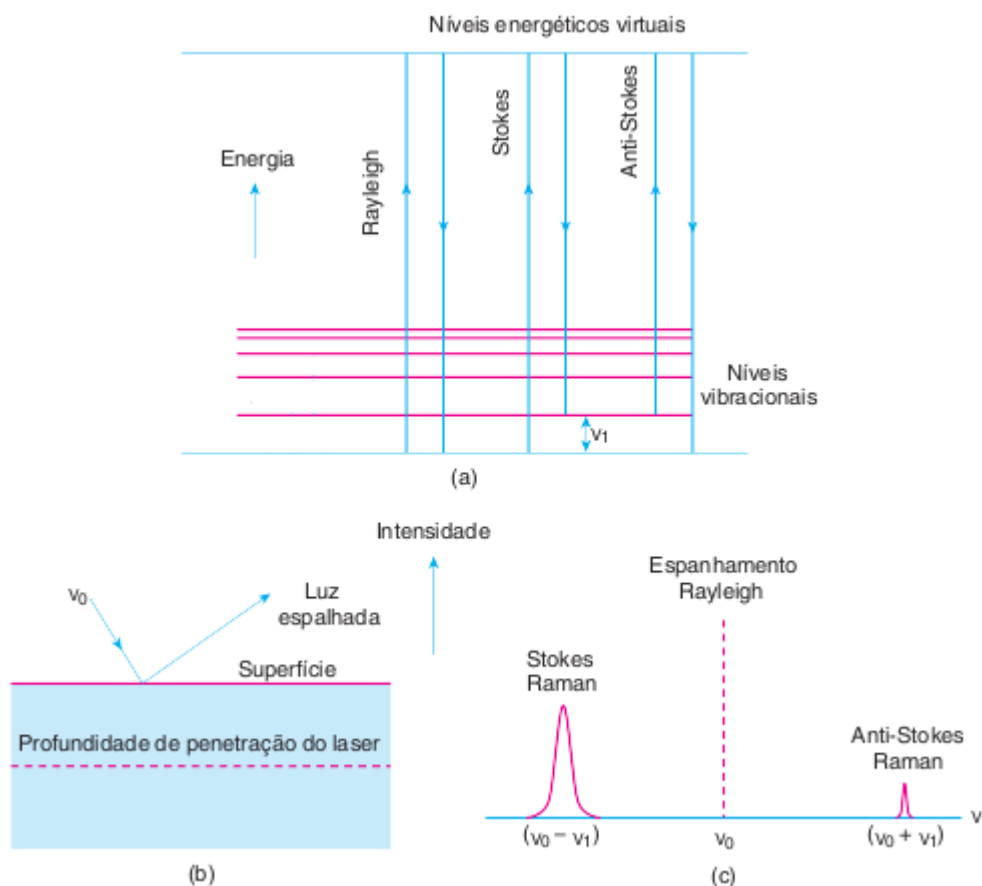
A técnica esteja sendo cada vez mais aplicada na caracterização de sólidos não moleculares, primeiramente foi desenvolvida e utilizada principalmente para o estudo de substância molecular, por meio da medição das frequências de ressonância das vibrações das ligações em grupos funcionais específicos (West, 2014).

Na técnica Raman, a amostra é iluminada com luz monocromática, geralmente gerada por um laser. Dois tipos de luz espalhada são produzidos. O espalhamento Rayleigh (elástico) surge com exatamente a mesma energia e comprimento de onda da luz incidente. Já o espalhamento Raman (inelástico), que é muito menos intenso que o espalhamento Rayleigh, aparece em comprimentos de onda maiores ou menores (West, 2014; Kudelski, 2008).

A espectroscopia Raman necessita de uma fonte de irradiação com energia significativamente elevada, como o laser Nd:YAG com comprimento de onda fixo de 532 nm, o laser de íon argônio em 514 nm ou o laser He-Ne em 633 nm. Além disso, os modos vibracionais podem ser excitados para estados de energia superiores por meio da absorção de radiação com frequência adequada, conforme ilustrado nas Figuras 10(a)-(b) (West, 2014).

No processo de absorção, os grupos funcionais são promovidos a um estado de energia mais elevado, denominado estado de energia virtual, e relaxam de forma imediata. Esse relaxamento pode resultar em espalhamento Rayleigh, caso o grupo funcional retorne ao seu estado vibracional fundamental, ou em espalhamento Raman Stokes, quando o retorno ocorre para um estado vibracional de energia superior, conforme ilustrado nas Figuras 9 (a) - (c). Nessa condição, para uma diferença de frequência vibracional ν_1 entre os dois estados vibracionais, o sinal Raman emitido apresenta uma frequência $\nu_0 - \nu_1$, em que ν_0 representa a frequência da radiação incidente. Por outro lado, quando o grupo funcional já se encontra em um estado excitado, a radiação incidente promove sua excitação até o nível de energia virtual e, posteriormente, ocorre o decaimento para o estado fundamental. Nesse caso, a radiação emitida apresenta frequência $\nu_0 + \nu_1$, originando o denominado espalhamento anti-Stokes, conforme representado na Figura 10 (c) (West, 2014; Sala, 1996).

Figura 9 – Transições vibracionais envolvidas na espectroscopia Raman



Fonte: (West, 2014) adaptado

O espalhamento anti-Stokes é muito mais fraco que o espalhamento Stokes, pela simples razão de que existem muito menos grupos funcionais em estados vibracionais excitados do que em estados fundamentais e, portanto, muito menos possibilidades de ocorrer a transição anti-Stokes. No entanto, tanto os sinais Stokes quanto os anti-Stokes são várias ordens de magnitude mais fracos que o espalhamento Rayleigh (Sala, 1996).

O efeito líquido é que os fótons de luz provenientes do laser, de frequência ν_0 , induzem transições na amostra, e os fótons ganham ou perdem energia como consequência. Para uma transição vibracional de frequência ν_1 , linhas Raman associadas de frequência $\nu_0 \pm \nu_1$ aparecem no feixe espalhado. Essa luz espalhada é detectada em uma direção perpendicular ao feixe incidente conforme observado na Figura 9 (b).

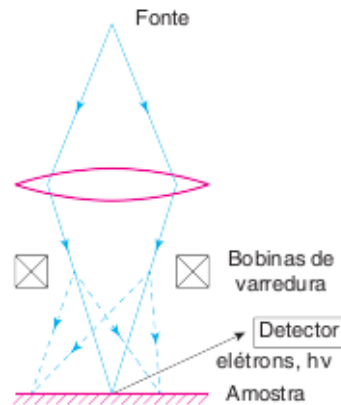
Os espectros Raman de sólidos geralmente apresentam complexidade elevada, contendo múltiplos picos, sendo cada um associado a uma transição vibracional específica. A atribuição completa dos picos a modos vibracionais individuais é viável em materiais moleculares e, em casos favoráveis, também em sólidos não moleculares.

Para que um modo vibracional seja ativo na espectroscopia Raman, os deslocamentos nucleares correspondentes devem induzir variações na polarizabilidade da molécula. A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para a identificação de grupos funcionais específicos, principalmente em compostos orgânicos. Em sólidos inorgânicos, ligações covalentes, como grupos hidroxila, moléculas de água aprisionadas e oxianions, geram picos intensos nos espectros Raman (West, 2014).

3.5 Técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No MEV, os elétrons emitidos pelo canhão eletrônico, acelerados em uma faixa de 5 a 50 keV, são concentrados em um ponto minúsculo na superfície da amostra, com diâmetro variando de 50 a 500 Å (Figura 10). O feixe de elétrons varre a amostra de maneira semelhante ao ponto luminoso em uma tela de TV, com uma profundidade de penetração de até 1 μm (West, 2014).

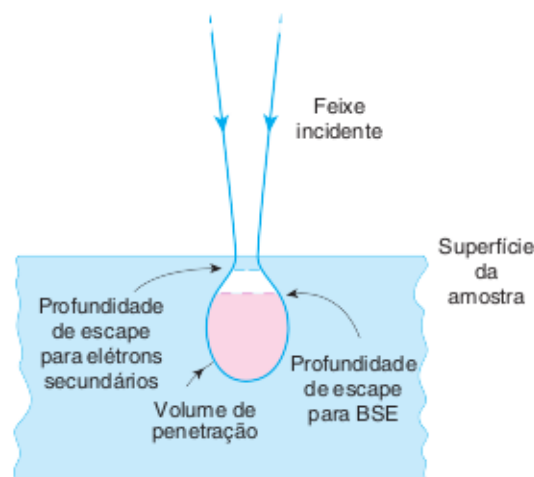
Figura 10 – Princípio do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: (West, 2014) adaptado

As profundidades de escape dos elétrons e radiações mudam de acordo com suas energias. Os elétrons retroespalhados (BSE) podem originar-se de uma área mais extensa da amostra, contanto que não passem por colisões secundárias após o evento inicial de retroespalhamento (Figura 11). Por outro lado, a profundidade de escape dos elétrons secundários ionizados ou da radiação emitida (como raios X e luz visível) é consideravelmente menor, devido à sua energia ser inferior à do feixe incidente (West, 2014).

Figura 11 – Profundidades de penetração e de escape no MEV.



Fonte: (West, 2014) adaptado

Os elétrons incidentes que alcançam as camadas mais profundas da amostra perdem energia ao excitar vibrações na rede cristalina ou ao provocar danos causados pela radiação, o que os impede de escapar da amostra. No caso do microscópio eletrônico de varredura (MEV), os elétrons incidentes não atravessam completamente a amostra, e o limite mínimo de resolução nesse equipamento é de cerca de 100 Å (West, 2014).

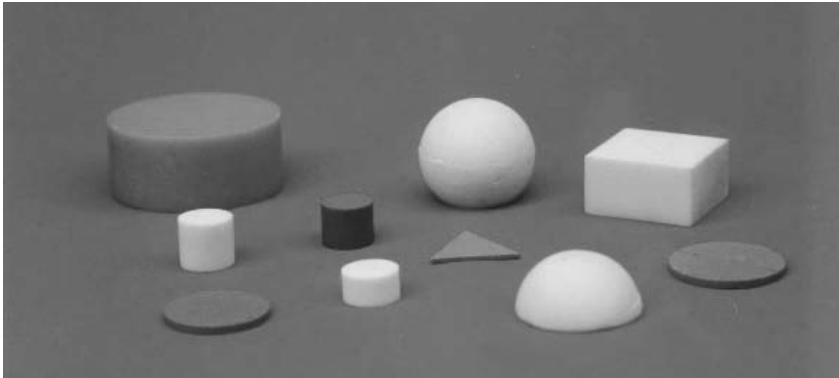
A principal função do MEV é analisar materiais em grandes ampliações, fornecendo dados detalhados sobre o tamanho, a forma e a composição de superfícies sólidas. Os resultados obtidos complementam os da microscopia óptica, ampliando a resolução para características submicrométricas, ao passo que ainda possibilitam a análise de estruturas com dimensões na faixa de centenas de micrômetros. As imagens podem ser capturadas tanto por meio de elétrons secundários quanto de elétrons retroespalhados, com parâmetros instrumentais ajustados para otimizar o contraste topográfico.

3.6 Antenas Ressonadoras Dielétricas

Os materiais cerâmicos têm apresentado avanços significativos no desenvolvimento de circuitos elétricos impressos, em virtude de sua elevada constante dielétrica relativa, $\epsilon_r \geq 35$ (Petosa, 2007). De acordo com Luck e Leung (2003), um ressonador dielétrico utilizado em aplicações de micro-ondas pode exibir uma alta permissividade relativa ($\epsilon_r > 20$), com um fator de qualidade (Q) variando entre 50 a 500. Esses materiais destacam na forma de Antenas Ressonadoras Dielétricas (ARD) por proporcionarem a redução das perdas associadas às correntes parasitas presentes nos condutores, além de possibilitarem a miniaturização dos circuitos e apresentarem outras propriedades funcionais relevantes que serão discutidas posteriormente. Durante a década de 1990, os estudos envolvendo ARD experimentaram um expressivo avanço, impulsionado pelo desenvolvimento de diversas técnicas voltadas à determinação precisa das impedâncias de entrada e do fator de qualidade (Petosa, 2007).

Podem ser encontradas antena ressoadores dielétricas de vários formatos possíveis como pode ser ilustrado (Figura 12).

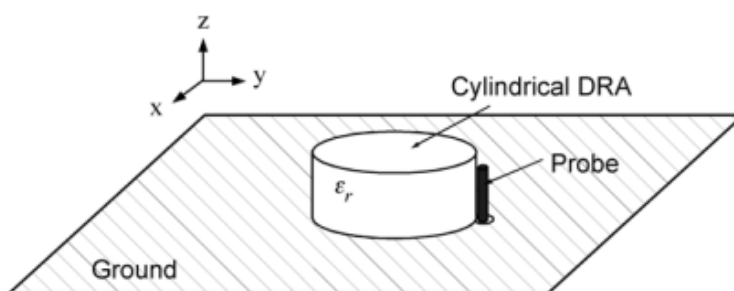
Figura 12 – Formas variadas da geometria das ARD



Fonte: (Petosa, 2007)

Conforme ilustrado na Figura 12, existem diversos ressoadores do tipo ARD, assim como diferentes modos de excitação dessas antenas. Para que uma antena funcione adequadamente, é necessário atingir uma frequência mínima de excitação. No caso das ARD, a antena pode ser modelada como uma cavidade com superfícies condutoras. Neste trabalho, focaremos no estudo de antenas de geometria cilíndrica, que será alimentada lateralmente por uma sonda coaxial, excitando o modo $HE_{11\delta}$ do ressoador cilíndrico. A conexão entre o cabo coaxial e o plano terra da antena é realizada por meio de um conector SMA. Esse arranjo está representado na Figura 13.

Figura 13 - Arranjo experimental de excitação de uma antena cilíndrica

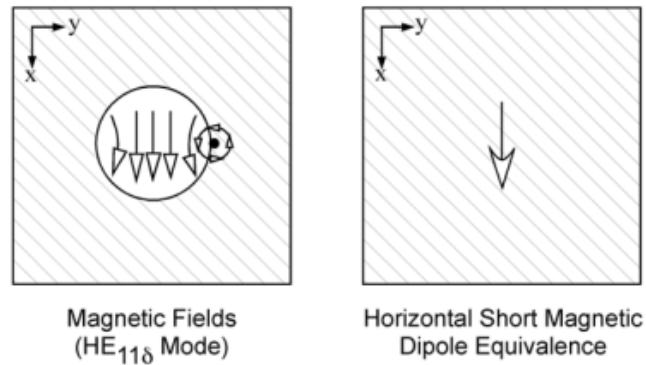


Fonte: (Petosa, 2007)

Ao excitar uma antena desse tipo, são gerados modos transversais elétricos e/ou transversais magnéticos, que variam conforme o modo de excitação utilizado. A Figura 15 destaca o esquema do modo de excitação de uma ARD, conforme descrito por Petosa (2007).

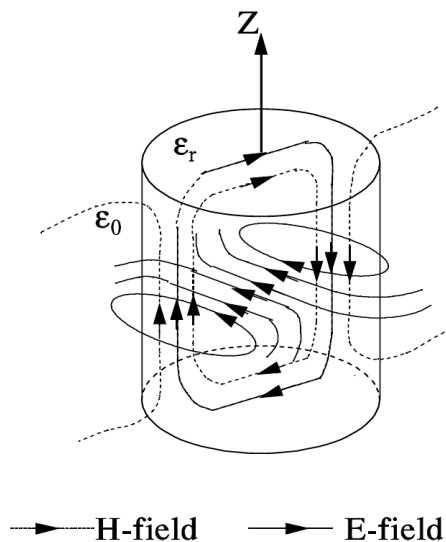
Como observamos na Figura 14 o modo Híbrido Elétrico é gerado quando excitamos a ARD lateralmente, a Figura 15 mostra melhor essa distribuição de campos na ARD.

Figura 14 – Modo $HE_{11\delta}$ gerado na ARD



Fonte: (Petosa, 2007)

Figura 15 – Distribuição dos campos elétricos E e magnéticos H na ARD cilíndrica excitada lateralmente formando o modo HE.



Fonte: (Luk, K. M.; Leung, K. W., 2003)

Esse modo é originado pelo campo magnético que envolve o condutor do Probe (Sonda). Para que uma ARD seja excitada, é necessário atingir uma frequência mínima de excitação, conhecida como frequência de ressonância da antena. Para determinar essa frequência, é fundamental identificar o modo dominante da antena. A partir da análise das

condições de contorno e da idealização da ARD como uma cavidade de superfície condutora, é possível derivar as Equações 27, 28 e 29.

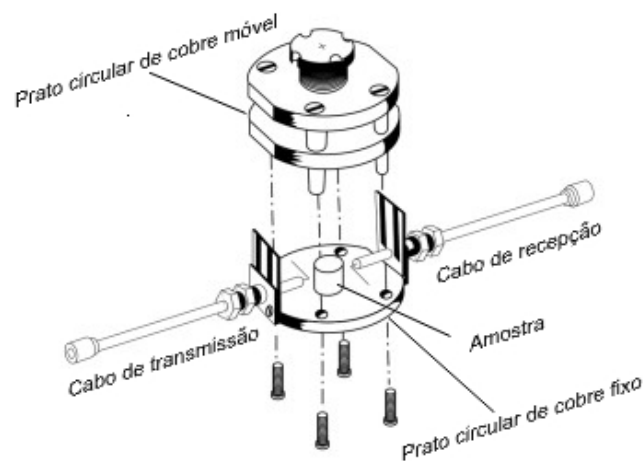
$$f_{TE_{01\delta}} = \frac{2.327c}{2\pi a \sqrt{\epsilon+1}} \left[1 + 0.2123 \left(\frac{a}{h} \right) - 0.008982 \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right] \quad (27)$$

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi a \sqrt{\epsilon+2}} \left[0.27 + 0.36 \left(\frac{a}{2h} \right) - 0.02 \left(\frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (28)$$

$$f_{TM_{11\delta}} = \frac{c}{2\pi a \sqrt{\epsilon+2}} \left[\sqrt{(3.83)^2 + \left(\frac{\pi a}{2h} \right)^2} \right] \quad (29)$$

Nas Equações 27, 28 e 29. Onde c representa a velocidade da luz no vácuo, a é o raio da ARD, h sua altura e ϵ a permissividade do material que constitui a ARD. A partir dessas equações, observa-se que a frequência de ressonância depende tanto das propriedades dielétricas do material quanto das dimensões físicas da antena. Isso permite explorar soluções para a redução das dimensões da antena, uma vez que a constante dielétrica pode ser modificada, possibilitando a miniaturização conforme a permissividade do material constitutivo da antena aumenta. O método de medição das permissividades elétricas do material (amostra), desenvolvido por Hakkin-Coleman (1960), baseia-se na utilização de duas placas condutoras posicionadas nas faces superior e inferior do ressoador, bem como em duas sondas colocadas em lados opostos ao ressoador. Uma das sondas emite um pulso que é captado pela outra, transmitido através do dielétrico. Esse arranjo experimental está ilustrado na Figura16.

Figura 16 - Equipamento utilizado para medidas dielétricas pelo método de Hakki e Coleman



Fonte: (Chen, 2004) adaptado

Outro fator relevante na análise de micro-ondas (MW) é o fator de qualidade (Q), que, segundo Luk e Leung (2003), deve estar compreendido entre 50 e 500 para garantir um desempenho adequado em aplicações de MW. As Equações 30 e 31 definem os fatores de qualidade correspondentes aos modos TE e HE, respectivamente.

$$Q_{HE_{11\delta}} = 0.01007 \varepsilon^{1.3} \frac{a}{h} \left\{ 1 + 100 e^{-2.05 \left(\left(\frac{a}{2h} - \frac{1}{80} \right) \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right)} \right\} \quad (30)$$

$$Q_{TE_{01\delta}} = 0.078192 \varepsilon^{1.27} \left\{ 1 + 17.31 \left(\frac{h}{a} \right) - 21.57 \left(\frac{h}{a} \right)^2 + 10.86 \left(\frac{h}{a} \right)^3 - 1.98 \left(\frac{h}{a} \right)^4 \right\} \quad (31)$$

Conforme pode ser observado nas Equações 30 e 31, o fator de qualidade nos modos correspondentes depende da constante de permissividade, bem como das dimensões da antena, especificamente o raio a e a altura h . Novamente, evidencia-se a questão da miniaturização, uma vez que, ao manter uma relação constante entre a e h para diferentes antenas, o fator de qualidade passa a depender exclusivamente da permissividade do material que constitui a antena.

Outro parâmetro fundamental relacionado ao fator de qualidade em ARD é a largura de banda (BW), a qual pode ser determinada pela Equação 32.

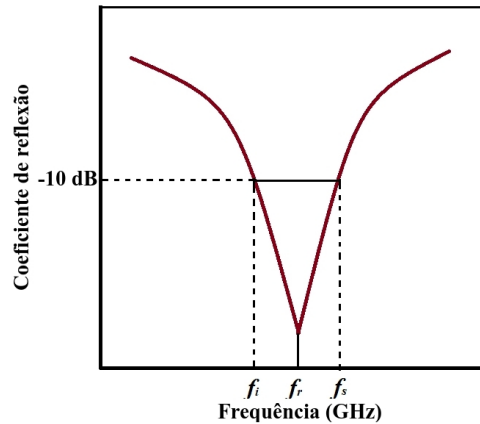
$$BW = \frac{f}{\sqrt{2}Q} \quad (32)$$

A largura de banda é definida como a faixa de frequência na qual o desempenho da antena atende a um critério ou padrão pré-definido (Balanis, 2005), como, por exemplo, um coeficiente de reflexão limitado a -10 dB. Contudo, considerando que as características da antena, incluindo impedância de entrada, diagrama de radiação e ganho, podem variar de maneiras distintas com a frequência, ou até mesmo permanecer praticamente inalteradas, não existe uma definição única universal para a largura de banda (Balanis, 2005). Dessa forma, uma abordagem alternativa para a determinação da largura de banda consiste na análise do diagrama do coeficiente de reflexão em função da frequência, conforme ilustrado na Figura 17.

Na Figura 17, são apresentadas duas frequências de referência: a frequência inferior f_i , abaixo da frequência de ressonância, e a frequência superior f_s , acima da frequência

de ressonância f_r . Tanto f_i quanto f_s correspondem ao ponto em que o coeficiente de reflexão atinge o valor de -10 dB.

Figura 17 - Coeficiente de reflexão em função da Frequência



Fonte: Próprio autor

A largura de banda da antena pode ser determinada de acordo com a Equação 39, utilizando esses valores. Para antenas de banda estreita, a largura de banda é expressa como uma porcentagem que corresponde à diferença entre as frequências limite superior e inferior, em relação à frequência central da banda.

$$BW = \frac{f_s - f_i}{f_r} \cdot 100\% \quad (33)$$

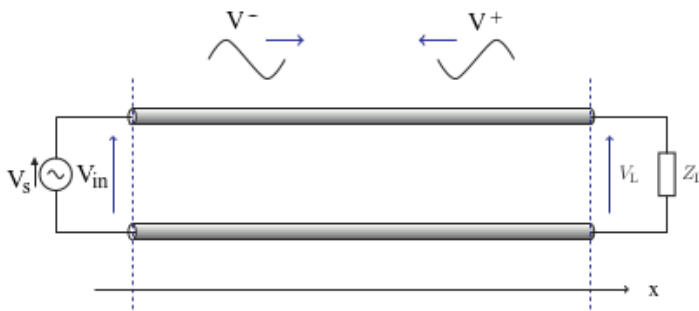
3.6.1 Simulação numérica

Desenvolver antenas modernas é uma tarefa complexa, pois é preciso ajustar as propriedades materiais e os parâmetros geométricos para garantir que a resposta da antena atenda às especificações de desempenho, como eficiência, padrão de radiação e impedância de entrada (Balanis, 2005; Schantz, 2005).

As metodologias mais eficientes para a análise e otimização de projetos de Antenas de Ressonância Dielétricas (DRA) fundamentam-se em simulações numéricas, normalmente executadas com o auxílio de softwares comerciais. Dentre eles, o HFSS (Simulador de Estruturas de Alta Frequência da *Ansoft*) se sobressai, pois calcula os parâmetros de espalhamento (parâmetros “S”) de estruturas passivas e estabelece a distribuição tridimensional dos campos eletromagnéticos (Chang, 2000).

As relações entre as ondas incidentes e refletidas nos portos de um dispositivo são determinadas pelos parâmetros S. O coeficiente de reflexão na porta de entrada é indicado pelo parâmetro S_{11} , enquanto o coeficiente de transmissão direta é representado pelo S_{12} . Já o coeficiente de transmissão inversa corresponde ao S_{21} , e o coeficiente de reflexão na porta de saída é descrito pelo S_{22} (Chang, 2000). No caso de antenas com um único porto, o parâmetro S_{11} é utilizado para caracterizar seu comportamento, representando o sinal refletido e avaliando o desajuste de impedância entre a antena e a fonte. Esse parâmetro é chamado também de coeficiente de reflexão, expresso por $\Gamma = (V^- / V^+)e^{-2\gamma x}$ (Poole, 2016), conforme apresentado na Figura 18. Em uma linha de transmissão perfeitamente casada em termos de impedância, não há ocorrência de reflexões, e a magnitude da tensão ao longo da linha é igual a $|V^+|$.

Figura 18 - Linha de transmissão, carga complexa.



Fonte: (Poole, 2016)

Na Figura 18, é apresentado o comportamento de uma linha de transmissão com impedância característica Z_0 , terminada por uma carga arbitrária Z_L , sob excitação senoidal em regime permanente, em uma linha com perda caracterizada pela constante de propagação complexa $\gamma = \alpha + j\beta$, na qual α é o inverso da profundidade de penetração. Quando a linha é terminada pela impedância Z_L , ocorre a geração de uma onda refletida. O padrão de onda estacionária presente ao longo da linha é resultado da interação entre as ondas que incidem e as que são refletidas. A relação de onda estacionária de tensão (VSWR) é definida como a razão entre a tensão máxima e a tensão mínima ao longo da linha (fazendo $\Gamma_L = V^- / V^+$), dada por:

$$VSWR = \frac{|V_{max}|}{|V_{min}|} \Rightarrow VSWR = \frac{1 + |\Gamma_L|}{1 - |\Gamma_L|} \quad (34)$$

O HFSS utiliza o método dos elementos finitos (MEF), que consiste em dividir os objetos do modelo em diversas pequenas áreas denominadas elementos. Por meio desta abordagem, o HFSS possibilita a estimativa de parâmetros essenciais de antenas, como diagramas de radiação, diretividade e ganho, conforme destacado por Almeida (2011). O ganho da antena (g), sendo um parâmetro crucial na avaliação das amostras, é calculado por:

$$g = \eta_r D \quad (35)$$

em que D indica a diretividade da antena. A eficiência de uma antena (η_r), definida como a proporção entre a potência entregue à antena e a potência por ela efetivamente irradiada, representa um parâmetro crucial em seu desempenho. Uma antena altamente eficiente converte a maior parte da energia recebida em radiação útil, enquanto uma antena com baixa eficiência tende a desperdiçar grande parte da energia em forma de perdas internas ou refleti-la devido a problemas de desajuste de impedância. De modo geral, a eficiência é representada pela Equação 36.

$$\eta_0 = \eta_r \eta_c \eta_d \quad (36)$$

η_0 é a eficiência total, η_r de reflexão, η_c de condução e η_d dielétrica. Entretanto, η_c e η_d são normalmente difíceis de calcular teoricamente, podendo ser determinados experimentalmente. Em geral, é mais conveniente expressar a Equação (37) da seguinte forma:

$$\eta_0 = \eta_r \eta_{cd} = \eta_{cd} (1 - |\Gamma|)^2 \quad (37)$$

$\eta_{cd} = \eta_c \eta_d$ é a eficiência de radiação da antena, utilizada para relacionar o ganho à diretividade, sendo $\Gamma = Z_{in} - Z_0 / Z_{in} + Z_0$ em que Z_{in} é a impedância de entrada da antena e Z_0 é a impedância característica da linha de transmissão (Balanis, 2005).

De acordo com Balanis (2005), a potência total de radiação pode ser representada pela expressão $P_{rad} = \eta_{cd} P_{in}$, onde η_{cd} corresponde à eficiência de radiação da antena (adimensional) e P_{in} refere-se à potência total de entrada. Para transformar valores de watts em decibéis (dB), utiliza-se a equação $P_{rad} \text{ (dB)} = 10 \log_{10} P_{rad} \text{ (W)}$. Além disso, a potência irradiada pode ser relacionada à perda por retorno (*Return Loss*, R_L) por meio da fórmula $R_L = 10 \log(P_{in}/P_{rad})$, conforme descrito por Chang (2000).

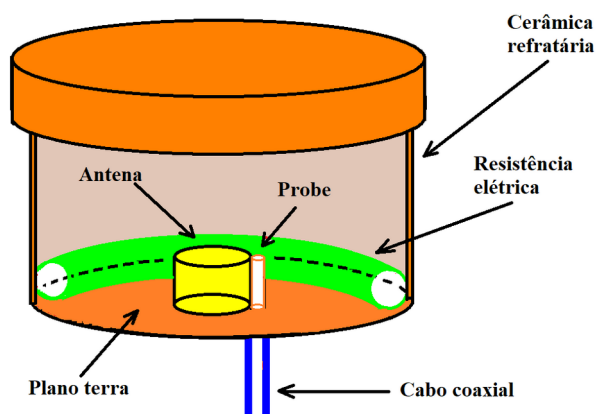
As características de uma antena, como impedância de entrada, padrão de radiação, ganho, polarização e outros parâmetros, não se alteram de forma uniforme nem são igualmente afetadas pela frequência. Assim, a largura de banda caracterizada a -3dB onde a potência de um sinal cai para metade (50%) do seu valor máximo que é crucial para caracterizar filtros e circuitos eletrônicos e de comunicação. As especificações devem ser

definidas de maneira específica para cada aplicação, a fim de cumprir os requisitos específicos do projeto (Balanis, 2005).

3.7 Coeficiente de temperatura na frequência ressonante (τ_f)

Ao projetar e analisar o desempenho de um equipamento, é fundamental considerar as condições ambientais sob as quais ele operará sem sofrer alterações ou degradações causadas por fatores externos, entre os quais a temperatura desempenha papel crucial. Por esse motivo, diversos dispositivos de refrigeração, como trocadores de calor, são empregados para garantir a estabilidade térmica. A temperatura exerce influência significativa no desempenho de componentes eletrônicos, e essa premissa se aplica também às antenas ressonantes dielétricas. A técnica do Coeficiente de Temperatura na Frequência Ressonante (CTFR) é empregada para analisar a estabilidade térmica de antenas na faixa de micro-ondas. A metodologia adotada neste trabalho para calcular o τ_f foi desenvolvida por M. A. S. Silva e Fernandes (2012) e baseia-se na identificação do modo de menor frequência. A antena é posicionada sobre um plano terra, correspondente à base da estrutura cilíndrica, e conectada lateralmente a um fio probe por meio de um cabo coaxial. Este conjunto é inserido em uma estufa fabricada em material cerâmico refratário, equipada com uma resistência elétrica que permite o controle preciso da temperatura do sistema em estudo. O cabo coaxial está ligado a um analisador de frequência, que realiza as medições necessárias. Esse arranjo experimental se encontra ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Representação do arranjo montado para medição do Coeficiente de Temperatura na Frequência Ressonante



Fonte: Próprio autor

O coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) é uma medida que avalia a estabilidade térmica de ressonadores, indicando o impacto das variações de temperatura na frequência ressonante. Em aparelhos eletrônicos que utilizam ressonadores de micro-ondas, busca-se valores de τ_f próximos de zero, devido à baixa sensibilidade térmica intrínseca dos circuitos micro-ondas. Nesses sistemas, os ressonadores desempenham um papel crucial ao compensar possíveis desvios causados pelas alterações de temperatura. Por isso, os valores de τ_f são geralmente pequenos e finitos, embora nunca completamente nulos. A origem do coeficiente τ_f está associada ao coeficiente de expansão linear (α_L) do ressonador e às variações da permissividade elétrica diante das mudanças na temperatura, conforme apontado por diversos estudos especializados. A Equação (38) detalha a formulação matemática de τ_f , utilizando α_L como um dos parâmetros centrais para descrever o comportamento térmico do material dielétrico.

$$\tau_f = -\alpha_L + \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (38)$$

Na prática, a Equação (38) é válida sob as condições de armazenamento completo (100%) da energia elétrica na amostra e consideração desprezível da expansão térmica da cavidade metálica que envolve o ressonador dielétrico (DR). Para um ressonador ideal, o τ_f deve ser próximo de zero. Assim, a partir da Equação (38), para τ_f igual a zero, o parâmetro τ deve ser igual a duas vezes o valor negativo do coeficiente de expansão linear α_L . Considerando a aplicação dos ressonadores em sistemas de comunicação, a estabilidade térmica deve ser mantida próxima de zero. A maioria dos materiais cerâmicos empregados em eletrônicos possui um coeficiente de expansão linear (α_L) em torno de +10 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$, evidenciando a influência significativa de τ sobre τ_f (Sebastian; Silva; Sombra, 2017).

Quando a temperatura muda de maneira gradual, o coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) obtido experimentalmente a partir do deslocamento do pico da frequência de ressonância. Para obter os dados de τ_f , é fundamental que o ressonador esteja sob um controle de temperatura rigoroso. Assim, a frequência ressonante é monitorada em função da temperatura, viabilizando a obtenção do valor de τ_f (Kono et al., 2006; Wersing, 1996; Sebastian; Jantunen, 2008).

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} = \frac{1}{f_{25}} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \quad (39)$$

Para estabelecer a condição de ressonância, o ressonador dielétrico (DR) é colocado próximo à sonda de alimentação, como mostrado na Figura 19. Identifica-se o modo TE₀₁₁, e o sistema é aquecido de maneira controlada a uma taxa aproximada de 1°C.min⁻¹, começando a partir da temperatura ambiente (T_{amb} ≈ 25 °C) até a temperatura final (T_f) próxima de 80°C. A sonda é mantida no interior do forno durante o aquecimento, o que impede que a medição da frequência ressonante seja afetada. Quando a temperatura está estável, o analisador de rede monitora o deslocamento ou a estabilidade da frequência ressonante no modo de reflexão. A variação da frequência ressonante é representada em relação à temperatura, possibilitando o cálculo do τ_f com base na inclinação dessa curva, de acordo com a Equação (39) (Sebastian; Silva; Sombra, 2017).

Normalmente, considera-se que a frequência f corresponde à frequência de ressonância em condições de temperatura ambiente. O parâmetro τ_f é expresso em ppm·°C⁻¹ (partes por milhão por grau Celsius). Em aplicações voltadas para dispositivos de micro-ondas, onde a estabilidade térmica é um requisito essencial, é desejável que o valor absoluto de τ_f seja o mais próximo possível de zero (Moulson; Herbert, 2003; Wersing, 1996).

3.8 Técnica de Espectroscopia de Impedância

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EI) consiste na aplicação de uma perturbação de corrente ou potencial ao sistema que está sendo investigado. Essa técnica utiliza a aplicação de um potencial contínuo de baixa amplitude, geralmente na ordem dos milivolts, combinado com uma variação senoidal também de pequena magnitude. Esse procedimento possibilita o estudo das propriedades físicas intrínsecas de materiais (Bartnikas, 1987), circuitos eletrônicos (Svoboda; Dorf, 2014), dispositivos (Chatterjee; Kuo; Lu, 2008), processos eletroquímicos e outros (Pires Júnior, 2014; Oliveira, 2012). Essa é uma técnica analítica não destrutiva (Barsoukov; Macdonald, 2005), apropriada para a pesquisa e desenvolvimento de materiais e dispositivos cerâmicos, com uma faixa de frequência que geralmente varia de 0,1 mHz a 32 MHz. A técnica admite automação, permitindo o controle preciso de parâmetros como faixa de varredura de frequência, amplitude do sinal, tensão de polarização e exatidão das medições (Jonscher, 1999; Moulson; Herbert, 2003).

Os resultados obtidos por essa técnica relacionam as variáveis físicas complexas, tais como transporte de massa, cinética de reações químicas, propriedades dielétricas, efeitos de polarização, defeitos estruturais, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos. Essa correlação é viabilizada pela medição da condutividade total em corrente alternada (AC) em uma ampla faixa de frequências, de 10^{-4} Hz a 10^7 Hz. Essa abrangência espectral permite separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e de suas microestruturas, além de revelar mecanismos de condução e relaxação dielétrica, informações inacessíveis por medições em corrente contínua (DC), que capturam apenas a condutividade total, sem discriminar contribuições individuais ou processos de relaxação.

A espectroscopia de impedância eletroquímica analisa as medições de amplitude e defasagem quando uma amostra é exposta a tensões e correntes alternadas. A técnica em questão avalia a resposta dielétrica do material por meio das componentes real e imaginária da impedância, utilizando circuitos analógicos ou análise por meio da transformada de Fourier. A resposta em questão não é instantânea, visto que os fenômenos de relaxação dielétrica estão associados a processos em escala atômica e microestrutural (Barsoukov; Macdonald, 2005; Kao, 2004).

Em um circuito de corrente alternada (AC), com uma frequência angular ω diferente de zero, a impedância é descrita pela Equação (40). Nesta equação, a impedância Z do circuito AC é representada pela combinação de componentes passivos: resistor (R), indutor (L) e capacitor (C). Quando a impedância é majoritariamente resistiva, o sinal está em sincronia com a tensão. Quando há predominância de elementos indutivos, o sinal atrasa; e quando predominam capacitores, o sinal avança (Santos, 2009).

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (40)$$

3.8.1 Medidas de Espectroscopia de Impedância

Para realizar a espectroscopia de impedância eletroquímica (EI), a amostra precisa ser exposta a um campo elétrico alternado de frequência variável, $\omega=2\pi f$, e tensão de pequena amplitude, como descrito na Equação (41). Nesta equação, V_0 indica a amplitude da tensão, I_0 a amplitude da corrente elétrica, e θ o ângulo de fase entre a corrente e a tensão. A impedância complexa Z^n é formada por uma parte real Z' e uma parte imaginária Z'' .

$$Z^n = \frac{V^n(t)}{I^n(t)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t - \theta)}} = \left(\frac{V_0}{I_0} \right) e^{-i\theta} \Rightarrow Z^n = Z' + iZ'' \quad (41)$$

sendo Z^n é um número complexo, representado por seu módulo, conforme mostrado na Equação 42 e pelo ângulo de fase, conforme ilustrado na Equação 43. A avaliação das amostras dielétricas expostas à tensão alternada apresenta os resultados por meio da componente da permissividade elétrica complexa. Os valores dessas componentes, real ϵ' , e imaginária, ϵ'' , são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como mostra a Equação 44.

$$|Z^n| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (42)$$

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (43)$$

$$C^n = C' + iC'' \quad (44)$$

C' e C'' representam, as componentes real e imaginária da capacitância elétrica, descritas por:

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{|Z^n|^2} \Rightarrow C' = \epsilon' \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (45)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'}{|Z^n|^2} \Rightarrow C'' = \epsilon'' \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (46)$$

onde, $|Z^n|$ o módulo da impedância complexa, A é a área da amostra cerâmica, d a espessura, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo e ω é a frequência angular.

A dependência dos processos de relaxação do material com a temperatura e a frequência pode ser adequadamente representada pelo módulo elétrico M^n , particularmente em casos de dispersão na componente imaginária da permissividade elétrica. Nesses cenários, observam-se picos na parte imaginária do módulo elétrico. Este é definido conforme a Equação (47) (Macedo; Moynihan; Bose, 1972):

$$M^n = \frac{1}{\epsilon^n} = \frac{1}{\epsilon' - i\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} + i \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} \Rightarrow M^n = M' + iM'' \quad (47)$$

A corrente alternada (CA) permite resolver todos os mecanismos de polarização por meio da variação da frequência (como mostrado na Figura 20 (a)). A impedância (Z) é uma expressão da oposição que as amostras oferecem à estimulação por CA (Figura 20 (b)). Para

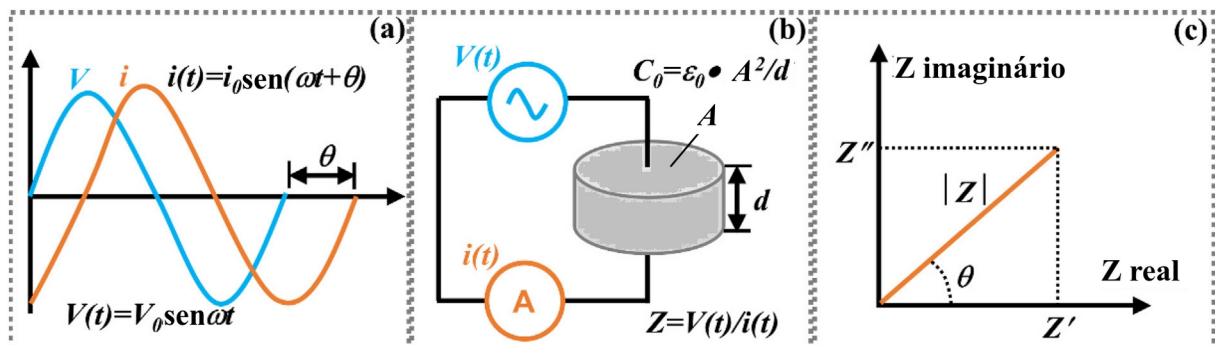
se encontrar uma resposta linear, a impedância (Z) geralmente é medida como uma função da frequência (de mHz a MHz) e da resistência sob uma pequena excitação em CA (1 mV a 1 V). A impedância é uma grandeza vetorial complexa (Z^n), composta por uma parte real (Z') e uma parte imaginária (Z''), conforme ilustrado na Figura 20 (c) No estudo da EI, existem outras grandezas que são oriundas da impedância elétrica complexa, das quais podemos destacar algumas presentes na Tabela 1:

Tabela 1 – Correlação entre parâmetros e medições de impedância complexa

Forma Complexa	Componente real	Componente imaginária
Impedância (Z^n)	Z'	Z''
Admitância (Y^n)	$Y' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$Y'' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$
Condutância (G^n)	$G' = Y'$	$G'' = Y''$
Capacitância (C^n)	$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right)$	$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right)$

Fonte: (Teruya, 2008)

Figura 20 – Tensão e corrente em CA, (b) amostras sob excitação em CA e (c) plano de impedância complexa.

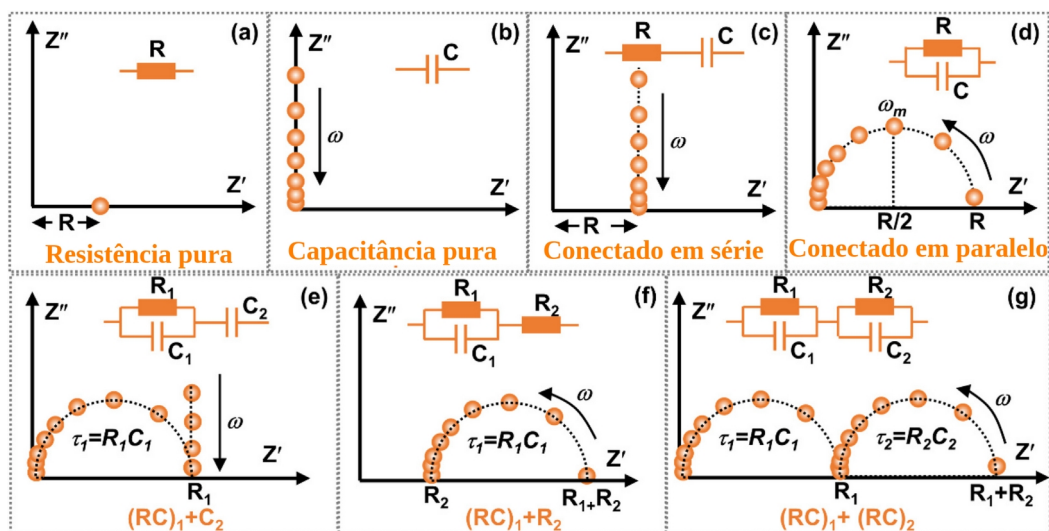


Fonte: (Zhang, Lei; Pu, Yongping; Chen, Min., 2023) adaptado

3.8.2 Circuitos Equivalentes

Um circuito ou rede elétrica consiste na interconexão específica de elementos elétricos, formando um sistema fechado. Para o estabelecimento do circuito, é necessária a presença de elementos ativos, responsáveis pelo fornecimento de energia ao sistema, como fontes de tensão (V). Adicionalmente, o circuito inclui elementos passivos, que consomem essa energia. Entre os principais elementos passivos encontram-se o resistor (R), o capacitor (CC), os elementos de fase constante (CPE) e o indutor (L). Alguns exemplos simples no plano de impedância complexa foram resumidos na Figura 21. A impedância de um resistor puro é representada por um ponto no eixo Z' , com $Z' = R$, enquanto a de um capacitor puro aparece como uma linha reta ao longo do eixo Z'' . Quando R e C são conectados em série, a impedância permanece uma linha reta em $Z' = R$; já quando R e C são conectados em paralelo (o chamado “elemento RC”), forma-se um semicírculo com centro em $(R/2, 0)$ no eixo Z' . O ponto máximo desse semicírculo está relacionado a $f_{\max} = \omega_m RC = 1$, em que $\tau = RC$ é tempo de relaxação, e ω_m representa a frequência angular na qual as componentes real e imaginária da impedância apresentam valores iguais. A frequência $f_{\max} = \omega_m/2\pi$ também é chamada de frequência característica de relaxação, ou processo de Debye, para um elemento RC.

Figura 21 – Z' versus Z'' para alguns exemplos simples.

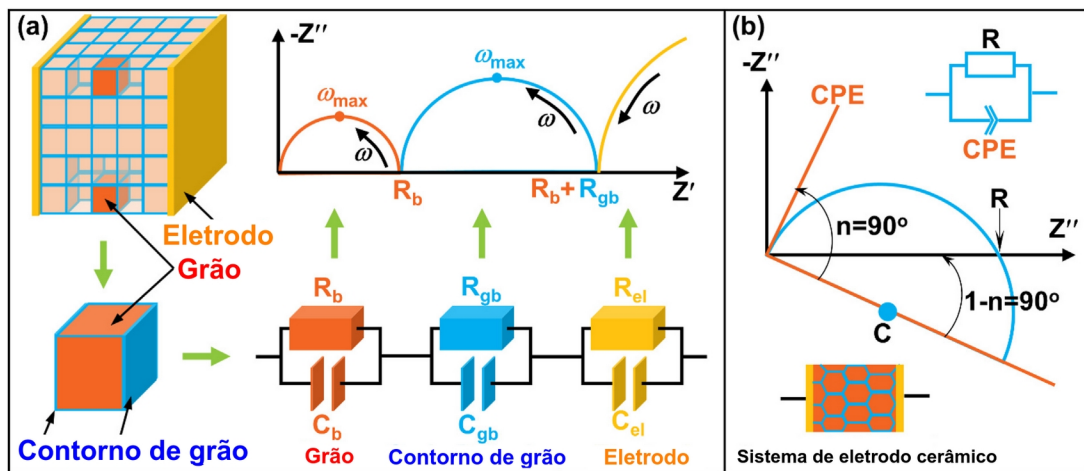


Fonte: (Zhang, Lei; Pu, Yongping; Chen, Min., 2023) adaptado

Na Figura 22 é apresentado o esboço do modelo de camadas em tijolo (*brick layer model*) para análise de impedância, conforme proposto por Fleig e Song . O sistema real da

cerâmica, composto pelo grão (*grain*, g) e pelo contorno de grão (*grain boundary*, gb), assim como o eletrodo (*electrode*, el), pode ser simplificado de forma equivalente em uma estrutura em camadas de tijolo.

Figura 22 – (a) Modelo de camadas em tijolo para o espectro de impedância; (b) diagrama do mecanismo do elemento de fase constante.



Fonte: (Zhang, Lei; Pu, Yongping; Chen, Min., 2023) adaptado

A partir dessa estrutura, constrói-se o circuito equivalente. Para esse circuito, calculam-se as partes real e imaginária conforme a seguir:

$$Z' = \frac{R_b}{1 + (\omega C_b R_b)^2} + \frac{R_{gb}}{1 + (\omega C_{gb} R_{gb})^2} + \frac{R_{el}}{1 + (\omega C_{el} R_{el})^2} \quad (48)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_b R_b^2}{1 + (\omega C_b R_b)^2} + \frac{\omega C_{gb} R_{gb}^2}{1 + (\omega C_{gb} R_{gb})^2} + \frac{\omega C_{el} R_{el}^2}{1 + (\omega C_{el} R_{el})^2} \quad (49)$$

onde R_b , R_{gb} , R_{el} e C_b , C_{gb} , C_{el} são, respectivamente, a resistência e a capacitância associadas ao grão, ao contorno de grão e ao eletrodo. A cerâmica para armazenamento de energia configura-se como uma estrutura compósita composta por grãos, contornos de grão, fases secundárias, poros, entre outros constituintes. As interfaces entre essas regiões promovem uma distribuição não normalizável dos tempos de relaxação. Embora o modelo de camadas em tijolo (*brick layer model*) estabeleça a conexão entre as diferentes regiões da cerâmica e o espectro de impedância (ver Figura 22), é difícil obter um ajuste tão fino dos dados reais de impedância devido à dispersão em frequência causada por diversos defeitos. Além de alterar

os modos série e paralelo das unidades RC conforme os dados reais de impedância, foi proposto e aplicado o elemento de fase constante (*constant phase element*, CPE) para avaliar a divergência dos dados de impedância ideais. A impedância do CPE pode ser expressa como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (50)$$

Nesta equação, Q representa um fator de proporcionalidade, enquanto n permanece constante em relação à frequência. Quando utilizado como componente do circuito equivalente para ajustar os dados de impedância, o CPE se assemelha a um capacitor com fuga. Quando n varia de 0 a 1, o resultado do ajuste passa gradualmente de uma resistência pura para um capacitor puro. Para valores inteiros de n (n = 1, 0, -1), o CPE pode modelar os elementos passivos C, R e L, respectivamente. De acordo com Yuan (2010), os valores físicos do coeficiente Q para n = 1, 0 e -1 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Elementos de circuito, seus parâmetros e unidades.

Valores de n	Elemento	Parâmetro	Impedância	Unidade
0	Resistência	R	$Z = R$	Ω
1	Capacitância	C	$Z_C = \frac{1}{i\omega C}$	$F = \Omega^{-1} s$
-1	Indutor	L	$Z_L = i\omega L$	$H = \Omega s$

Fonte: (Yuan, Xiao-Zi. *et al*, 2010) adaptado

O (CPE) é um componente não intuitivo que representa respostas reais de sistemas físicos, conforme descrito por Yuan (2010). O CPE está associado a características específicas do sistema analisado, especialmente quando o comportamento não pode ser adequadamente representado por um capacitor ideal. Entre essas características, destacam-se a rugosidade superficial, variações na espessura ou composição, distribuição não uniforme das correntes e a presença de múltiplos tempos de relaxação (YUAN et al., 2010).

Atualmente, os estudos de impedância em cerâmicas para armazenamento de energia focam principalmente na modificação do contorno de grão, na construção da estrutura núcleo-casca e na regulação do dipolo (Zhang, Lei; Pu, Yongping; Chen, Min., 2023). O valor

da impedância pode ser afetado pelo tamanho do grão, defeitos, eletrodo, entre outros fatores (Zhang, Lei; Pu, Yongping; Chen, Min., 2023). Portanto, as técnicas de impedância oferecem a possibilidade de sondar essas respostas estruturais às mudanças de estímulos externos, como temperatura, atmosfera e campo elétrico aplicado. O tratamento atmosférico é um método comum para modificação das cerâmicas para armazenamento de energia, e seu efeito nos contornos de grão é facilmente detectado pela tecnologia de impedância.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos materiais foi obtida pela rota de estado sólido, usando como materiais de partida: Bi_2O_3 (>99%, *Vetek*) e MoO_3 (>99%, *Kermel Chemical Reagent Co. Ltd., Tianjin, China*) foram pesadas em uma razão molar de 1:2 ($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3$). Os reagentes de partida foram moídos e misturados usando um moinho *planetary mill* (modelo *Fritsch Pulverisette*). A moagem foi realizada com esferas de zircônia ($\varnothing = 2,0$ mm) em frascos de poliacetal a uma velocidade de 300 rpm durante 3 horas para garantir a homogeneização. Após a moagem, o pó resultante foi calcinado a 600 °C por 4 horas, seguindo a reação mostrada na Equação 51.



Para obter o compósito $(\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, a alumina (Al_2O_3 , >99%, *Alcoa*) foi adicionada ao pó de BMO em concentrações definidas ($X = 0, 10, 20, 33\%$ em peso). A mistura foi moída manualmente em um almofariz, utilizando uma solução aglutinante de álcool polivinílico (PVA) a 10% v/v para reduzir a fragilidade da massa cerâmica em um molde metálico sob pressão uniaxial constante de 8,82 MPa, produzindo cilindros cerâmicos com aproximadamente 13 mm de diâmetro e 7,4 mm de espessura. As amostras foram sinterizadas em duas etapas (taxa de aquecimento de 5 °C/min): 500 °C por 2 horas para remoção do PVA e 640 °C por 4 horas para os compósitos cerâmicos à base de BMO para medidas elétricas em micro-ondas.

A análise estrutural foi realizada por difração de raios-X em pó (PXRD) utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance equipado com uma fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\text{K}\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\text{K}\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 40 mA na geometria de Bragg-Brentano. Os padrões de difração foram adquiridos usando um detector linear LynxEye, sendo registrados na faixa de 2θ de 10° a 90°, com um passo de 0,02° e tempo de contagem de 0,5 s por passo. As densidades das amostras (ρ_{amostra}) foram determinadas pelo método de Arquimedes, empregando um picnômetro, conforme a equação (52).

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{100}{\frac{\text{fase 1}}{\rho_{\text{fase1}}} + \frac{\text{fase2}}{\rho_{\text{fase2}}} + \dots + \frac{\text{faseN}}{\rho_{\text{faseN}}}} \quad (52)$$

A morfologia da amostra foi observado pelo MEV utilizando um equipamento Quanta 450 FEG – FEI. A aquisição das imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um feixe primário de elétrons com energia de 30 keV, empregado em conjunto com detector de elétrons secundários, alcançando resolução nominal de 1 nm. Uma camada ultrafina de ouro foi aplicada nas superfícies das amostras para otimizar a interação entre o feixe de elétrons focalizado e a amostra, o que melhora o contraste da imagem.

A espectroscopia Raman foi adquirida em uma geometria de retroespalhamento usando um espectrômetro Jobin Yvon T64000 composta de três grades em modo subtrativo, com as fendas ajustadas para uma resolução de 2 cm^{-1} . Uma linha de laser com comprimento de onda de 514,5 nm, proveniente de um laser de íon de argônio, foi utilizada como fonte de excitação.

A técnica de Hakki-Coleman foi utilizada para medir a permissividade relativa (ϵ_r), o fator de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) e o fator de qualidade (Qf) na frequência de ressonância do modo TE_{011} , através do analisador de redes Agilent N5230A. O coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) foi estabelecido na faixa de temperatura de 30 a 80 °C utilizando o método Silva-Fernandes-Sombra (SFS) (Silva; Fernandes; Sombra, 2012).

As propriedades dielétricas na faixa RF foram estudadas pelo Espectroscopia de Impedância (EI). Para isso, as amostras foram colocadas como capacitores de placas paralelas, onde ambas as faces do disco cerâmico foram pintadas com tinta condutora fina (a base de prata, Ticon), e as medidas dielétricas foram avaliadas utilizando um analisador da Solartron 1260 *Impedance/Gain-Phase Analyzer* no domínio da frequência (1 Hz – 10 MHz) em uma faixa de temperaturas de 30 a 450°C, variando de 20 °C para cada medida.

As medições das antenas foram realizadas por meio do Analisador de Redes (Vector Network Analyzer) da Agilent, modelo N5230A. Cada amostra à base de BMO foi analisada na configuração de uma DRA cilíndrica posicionada sobre um plano terra metálico, utilizando um esquema de alimentação por cabo coaxial. Os modelos computacionais que reproduzem as propriedades dimensionais e dielétricas de cada DRA foram investigados no ANSYS HFSS (*High-Frequency Structure Simulator*) para determinar os parâmetros simulados do campo distante das DRA e validar os resultados experimentais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização estrutural das amostras

5.1.1 Difração de Raio-X e Refinamento do BMO

O difratograma da matriz cerâmica BMO, derivado do pó moído e calcinado a 600 °C por 4 horas, foi obtido por meio da difração de raios-X e comparado do padrão ICSD 201742 (PDF 01-084-0829), como mostrado na Figura 23(a). Essa figura exhibe os padrões de difração típicos, medidos em temperatura ambiente, correspondentes à fase monoclinica do BMO. A identificação da fase foi obtida pelo programa X'Pert HighScore Plus.

A fase cristalina resultante do processo de calcinação foi confirmada por meio do refinamento de Rietveld (Young, 1993) pela utilização do software GSAS/EXPGUI (Toby, 2001; Von Dreele; Larson, 2004). A análise quantitativa de fases por meio do refinamento de Rietveld comprovou a presença da fase monoclinica na amostra e possibilitou a obtenção dos parâmetros de rede, apresentados na Tabela 3. A Tabela A1 (Apêndice A) fornece detalhes sobre os sítios cristalográficos, posições atômicas (x, y, z) e fatores de ocupação (SOF) dos átomos na amostra de BMO calcinado, demonstrando que os valores obtidos estão alinhados com os padrões da fase correspondente.

Todos os picos do difratograma apresentam boa concordância com o padrão ICSD 201742, que corresponde a uma estrutura monoclinica. O refinamento de Rietveld obteve bons parâmetros residuais, com $R_{wp}=12,02$, $R_{exp}=9,58$ e índice de qualidade do ajuste $GoF=1,25$, conforme apresentado na Tabela 6. O BMO puro apresenta parâmetros de rede cristalina $a=11,954 \text{ \AA}$, $b=10,802 \text{ \AA}$ e $c=11,883 \text{ \AA}$, estando em acordo com a literatura (Wang et al., 2020).

Os padrões obtidos pelo refinamento foram satisfatórios, com fator de perfil ponderado (R_{wp}) inferior a 15%. A qualidade de ajuste (GoF), uma grandeza estatística que avalia o quão próximos os dados experimentais estão da literatura ou da teoria, apresentou valores próximos a 1 (Deng, et al., 2015). Essa concordância dos fatores estatísticos reflete o bom ajuste entre o difratograma experimental e a ficha cristalográfica (CIF) utilizada, evidenciando que os resultados experimentais apresentam consistente alinhamento com a literatura.

5.1.2 Análise da difração de Raio-X das amostras com adição de Al_2O_3

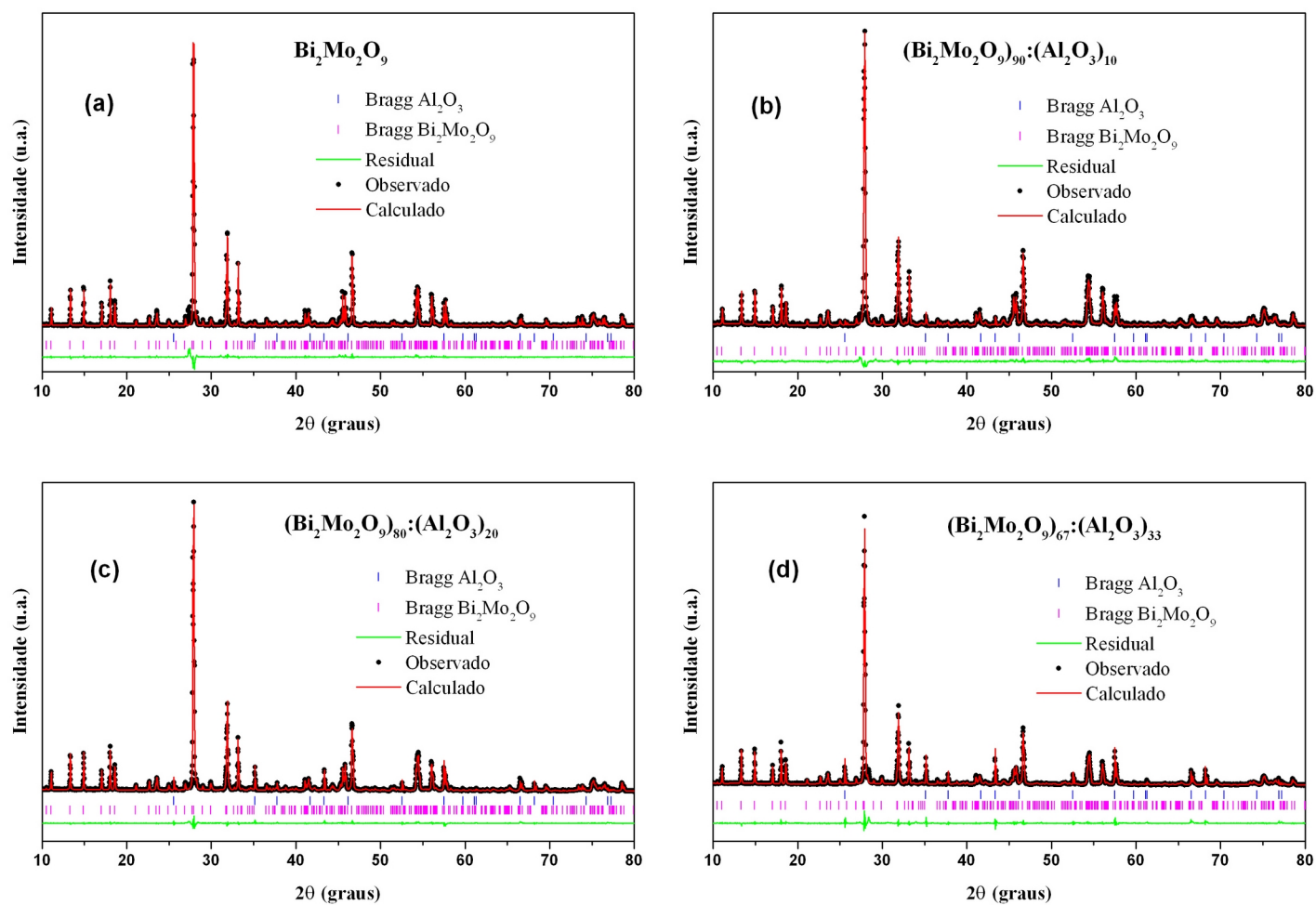
As Figuras 23(b)-(d) apresentam os padrões de difração de raios-X (XRD) referentes às amostras de BMO com adições de Al_2O_3 nas concentrações de 10%, 20% e 33% em peso, utilizando como padrão de referência da matriz BMO o mesmo difratograma associado ao pó calcinado, uma vez que não houve alteração de fase (ICSD: 025778, PDF: 01-074-0323). Os padrões foram obtidos em temperatura ambiente. Para fins comparativos, as Figuras incluem os difratogramas das fases puras de BMO e Al_2O_3 , observando-se a ausência de fases secundárias reconhecíveis.

Os resultados permitem a avaliação da intensidade relativa dos principais picos correspondentes às fases BMO e Al_2O_3 em função da concentração de Al_2O_3 . Concomitantemente, verifica-se uma diminuição da intensidade dos picos do BMO com o aumento da adição de Al_2O_3 .

Após a sinterização a 640 °C, o refinamento de Rietveld foi utilizado nos compósitos. Por meio dos parâmetros residuais encontrados, apenas duas fases cristalinas foram identificadas: BMO e Al_2O_3 . Todos os valores de GoF e R_{wp} das amostras estiveram de acordo com a literatura (Deng et al., 2015), e os parâmetros de rede da Al_2O_3 permaneceram consistentes ao longo dos compósitos, como mostrado na Tabela 3.

Conforme evidenciado nas Figuras 23(b)-(d), as adições de Al_2O_3 ao BMO não provocaram alterações estruturais significativas, não sendo detectadas transições de fase. Ademais, não foram observados picos correspondentes a fases espúrias, nem deslocamentos nas posições dos picos. A Tabela 6 exibe os valores dos parâmetros residuais do refinamento, ao passo que as posições atômicas (x, y, z) e o fator de ocupação (SOF) dos pós calcinados de BMO com adição de Al_2O_3 estão disponíveis na Tabela A1 (Apêndice A).

Figura 23 – Refinamento de Rietveld dos padrões de DRX das amostras (a) BMO, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20 % em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3 .



Fonte: Próprio autor

Tabela 3 - Parâmetros Estruturais Refinados de $(\text{BMO})_{1-x} : (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ compostos cerâmicos.

	$(\text{BMO})_{1-x} : (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ [X, wt %]						
	BMO	$(\text{BMO})_{90} : (\text{Al}_2\text{O}_3)_{10}$		$(\text{BMO})_{80} : (\text{Al}_2\text{O}_3)_{20}$		$(\text{BMO})_{67} : (\text{Al}_2\text{O}_3)_{33}$	
		BMO	Al₂O₃	BMO	Al₂O₃	BMO	Al₂O₃
<i>a</i> (Å)	11,9542(1)	11,9531(2)	4,7612(1)	11,9445(1)	4,7598(0)	11,9351(3)	4,7599(0)
<i>b</i> (Å)	10,8015(1)	10,8067(2)	4,7612(1)	10,8041(1)	4,7598(0)	10,8085(2)	4,7599(0)
<i>c</i> (Å)	11,8829(1)	11,8836(2)	12,9988(6)	11,8758(1)	12,9933(2)	11,8715(2)	2,9963(2)
<i>α</i> (°)	90	90	90	90	90	90	90
<i>β</i> (°)	90,15	89,86(0)	90	90,13(0)	90	90,12(0)	90
<i>γ</i> (°)	90	90	120	90	120	90	120
Grupo espacial	P 1 21/n 1	P 1 21/n 1	R -3 c H	P 1 21/n 1	R -3 c H	P 1 21/n 1	R -3 c H
Frações da Fase (%)	100	90,18 ± 0,38	9,82 ± 0,38	77,60 ± 0,34	22,40 ± 0,34	64,96 ± 0,43	35,04 ± 0,43
<i>ρ</i> (g.cm-3)	6,53	6,52	3,98	6,53	3,98	6,54	3,98
<i>V_{cell}</i>(Å³)	1534,35(2)	1535,04(5)	255,19(1)	1532,56(2)	254,94(0)	1531,43(5)	255,0(0)
<i>†R_{exp}</i>	9,58	8,55		7,18		8,73	

$\dot{\gamma}R_{wp}$	12,02	11,00	9,90	12,64
$\dot{\gamma}GoF$	1,25	1,29	1,38	1,45

Fonte: Próprio Autor

5.2 Resultados da picnometria das amostras.

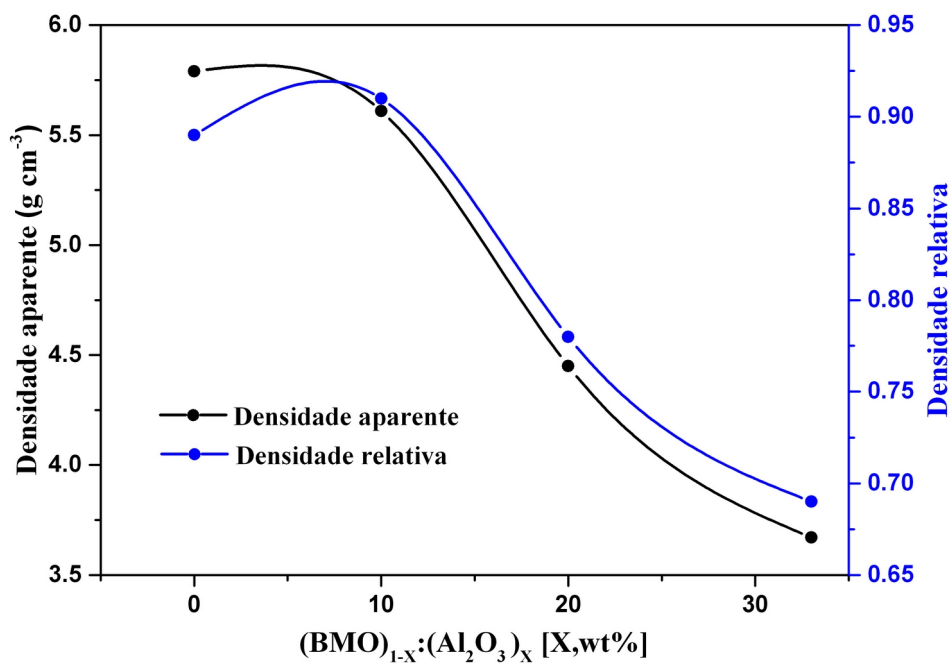
Para todas as amostras, a densidade experimental foi determinada pelo método de picnometria ou pelo princípio de Arquimedes. Os resultados estão apresentados na Tabela 4 e na Figura 24.

Tabela 4 - Densidade aparente, teórica e relativa medida e porosidade para $(\text{BMO})_{1-X} : (\text{Al}_2\text{O}_3)_X$.

Al_2O_3 (%)	ρ_{aparente} (g cm^{-3})	$\rho_{\text{teórica}}$ (g cm^{-3})	ρ_{relativa} (%)	Porosidade (%)
0	5,79	6,52	89	11
10	5,61	6,14	91	9
20	4,45	5,71	78	22
33	3,67	5,34	69	31

Fonte: Próprio autor

Figura 24 – Densidade aparente e densidade relativa das amostras BMO puro e com adição de 10, 20 e 33% em peso de Al_2O_3 .



Fonte: Próprio autor

A densidade aparente do BMO puro, medida por picnometria, foi encontrada como $5,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, em comparação com a densidade teórica de $6,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (crystal único de BMO) obtida a partir do refinamento de Rietveld. Isso corresponde a uma densidade relativa de 89%, consistente com valores reportados na literatura (Zhou, D. et al, 2009; Zhou, D. et al, 2008), onde foi observada uma densidade aparente de aproximadamente $5,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para uma densidade relativa de 91% a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

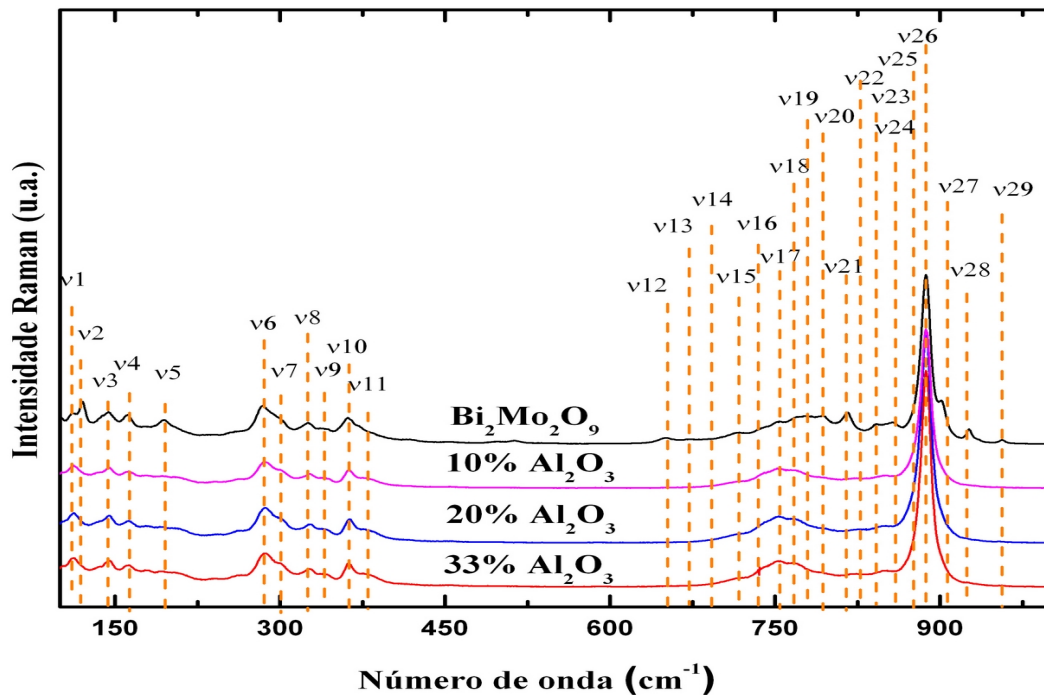
A Tabela 6 apresenta os valores da densidade relativa (%) das amostras coletadas, demonstrando que a densidade aparente diminui à medida que a concentração de Al_2O_3 aumenta. A amostra contendo 33% em peso de Al_2O_3 exibiu a menor densidade aparente ($3,67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e relativa (69%), bem como a maior porosidade (31%). A densidade teórica do composto $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ foi estimada utilizando a média ponderada das densidades das fases componentes. A fase BMO (ICSD: 201742) apresentou uma densidade de $6,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, enquanto a fase Al_2O_3 (ICSD: 025778) teve uma densidade de $3,98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Esses valores foram obtidos por meio do refinamento de Rietveld das fases presentes na mistura.

5.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada como técnica complementar a caracterização das amostras, pois uma vez que comparamos o espectro experimental com a literatura identificando os modos podemos ter um padrão de comparação e verificação da qualidade das amostras e combinando essa técnica com as técnicas já utilizadas como o DRX, podemos ter a certeza de que as fases em estudo foram isoladas. A Figura 25 ilustra o espectro Raman de temperatura ambiente da série cerâmica $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ na região de $100\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$.

Os modos de Raman das fases BMO e Al_2O_3 foram previamente estudados (Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E., 1991; Li, P. G.; Lei, M.; Tang, E. W. H., 2010). No entanto, a resolução de todos os modos vibracionais é desafiadora devido à sobreposição ou fracas intensidades. Os espectros de Raman foram deconvoluídos utilizando o PeakFit (Systat), e o sumário e identificação das posições dos modos Raman observados em $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ estão presentes na Figura 25 e na Tabela 5..

Figura 25 – Comparação dos modos Raman para as amostras $(\text{BMO})_{1-x} : (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ à temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor

Uma banda intensa em v_{26} ($887,34\text{cm}^{-1}$) e um ombro em v_{21} ($816,11\text{cm}^{-1}$) são atribuídos à elongação Mo–O nas unidades MoO_4 (Wang, D. et al., 2020; Man, Y.; Zong, R.; Zhu, E. Y., 2007). Modos de dobramentos nas unidades $\text{MoO}_4/\text{MoO}_6$ são observados entre $284\text{--}376\text{cm}^{-1}$ ($v_6\text{--}v_{11}$), enquanto modos de frequência mais baixa ($v_1\text{--}v_5$) são associados às translações de Bi/Mo (Wang, D. et al., 2020; Seevakan, K.; Manikandan, A.; Devendran, P.; Slimani, Y.; Baykal, A.; Alagesan, E. T., 2019). A elongação simétrica de alta frequência Mo–O é evidente em $v_{27}\text{--}v_{29}$ ($901\text{--}957\text{cm}^{-1}$), consistente com o potencial do BMO como material de baixa energia de fônons (Saraiva, G. D. et al., 2020).

Apenas dois modos de Al_2O_3 (v_{11} , v_{17}) foram identificados nos compósitos, apresentando sobreposição com bandas de BMO e mostrando leves deslocamentos (por exemplo, v_{17} : de $754,30$ para $752,53\text{cm}^{-1}$), indicando interação estrutural (Li, P. G.; Lei, M.; Tang, E. W. H., 2010). Modos adicionais fracos (por exemplo, $178,28\text{cm}^{-1}$, $206,76\text{cm}^{-1}$) aparecem apenas nos compósitos, sugerindo distorções locais. A ausência ou supressão de modos específicos do BMO (por exemplo, v_2 , $v_{13}\text{--}v_{15}$, $v_{20}\text{--}v_{21}$, v_{23} , $v_{28}\text{--}v_{29}$) com a adição de Al_2O_3 destaca mudanças no ambiente vibracional e possível descontinuidade na rede Mo–O (Lavakusa, B.; Rama Devi, D.; Belachew, N.; Basavaih, E. K., 2020).

Tabela 5 - Resumo e identificação das posições dos modos Raman observados em (BMO)_{1-x}: (Al₂O₃)_x

(BMO) _{1-x} : (Al ₂ O ₃) _x [X, wt %]					
Número de onda (cm ⁻¹)	0	10	20	33	Atribuições
v1	112,15	112,32	112,31	112,49	Conversion of Mo/Bi atoms
v2	120,47	-	-	-	Conversion of Mo/Bi atoms
v3	143,34	143,85	143,67	143,78	Conversion of Mo/Bi atoms
v4	161,42	162,72	163,17	162,85	Conversion of Mo/Bi atoms
-	-	178,28	178,91	178,24	Conversion of Mo/Bi atoms
v5	195,21	192,89	192,35	192,64	Conversion of Mo/Bi atoms
-	-	206,76	206,49	206,53	Conversion of Mo/Bi atoms
v6	284,12	286,31	287,28	286,43	Bend (MoO ₄) + Bend (MoO ₆)
v7	298,90	302,27	304,41	302,64	Bend (MoO ₄) + Bend (MoO ₆)
v8	325,06	326,25	326,24	326,55	Bend (MoO ₄) + Bend (MoO ₆)
v9	341,65	341,69	340,98	342,22	Bend (MoO ₄) + Bend (MoO ₆)
v10	361,44	362,45	363,11	362,61	Bend (MoO ₄) + Bend (MoO ₆)
v11	376,37	379,10	380,11	378,50	Bend (MoO ₄) + Bend (MoO ₆), Lib(Al ₂ O ₃) + T(Al ₂ O ₃)
v12	649,74	-	-	-	Bend (MoO ₄)
v13	672,78	-	-	-	Stretching in the MoO ₄ and MoO ₅
v14	701,59	-	-	-	Stretching in the MoO ₄ and MoO ₅
v15	718,46	717,50	-	-	Anti-sym (MoO ₄) + Mo-O stretching in the (MoO ₅)
v16	738,99	738,74	736,64	737,39	Anti-sym (MoO ₄) + Mo-O stretching in the (MoO ₅)
v17	754,30	752,53	751,90	752,60	Anti-sym (MoO ₄) + Mo-O stretching in the (MoO ₅), Lib(Al ₂ O ₃)

					+ T(Al ₂ O ₃)
v18	767,23	768,36	767,49	769,05	Anti-sym (MoO ₄) + Mo-O stretching in the (MoO ₅)
v19	778,97	790,33	787,64	790,53	Anti-sym (MoO ₄) + Mo-O stretching in the (MoO ₅)
v20	805,62	-	-	-	Anti-sym (MoO ₄) + Mo-O stretching in the (MoO ₅)
v21	816,11	-	-	-	Mo-O stretching of MoO ₆
v22	828,03	821,54	823,76	823,18	Mo-O stretching of MoO ₆
v23	841,20	-	-	-	Mo-O stretching of MoO ₆
v24	856,76	850,43	850,20	849,18	Mo-O stretching of MoO ₆
v25	878,50	877,36	875,73	877,69	Mo-O stretching of MoO ₆
v26	887,34	887,42	887,31	887,36	Mo-O stretching of MoO ₆
v27	901,49	891,33	895,51	890,16	Sym (MoO ₄)
v28	926,72	-	-	-	Sym (MoO ₄)
v29	956,53	-	-	-	Sym (MoO ₄)

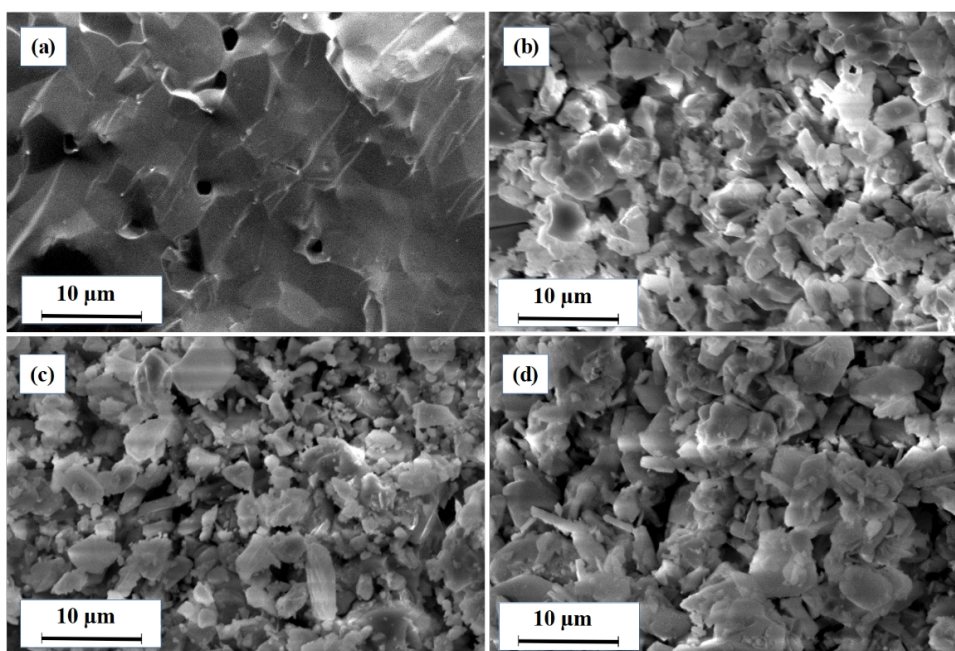
Bend: Bending, Lib: Libration, T: Translation, Sym: Symmetric Stretching, Anti-sym : Anti-symmetric Stretching.

Fonte: Próprio Autor

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise obtida pelo MEV revelou variações significativas na morfologia dos grãos e nas características da superfície dos compósitos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, que podem influenciar diretamente seu comportamento dielétrico. Conforme mostrado na Figura 26 (a), a imagem exibe uma superfície densa e lisa com grãos maiores e bem sinterizados, característica do $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ puro. Em contraste, as Figuras 26 (b), (c) e (d) mostram superfícies cada vez mais porosas e granulares com grãos mais finos, correspondendo a um maior teor de Al_2O_3 . A superfície mais rugosa e as bordas dos grãos mais distintas sugerem um aumento da segregação de fases e redução da densificação, levando a valores mais baixos de permissividade dielétrica relativa (ϵ_r), como será discutido nas Tabelas 4 e posteriormente na Tabela 7. A presença de Al_2O_3 interrompe o processo de crescimento dos grãos, inibindo a densificação e aumentando a porosidade, o que também afeta o fator de perda ($\text{tg } \delta$). Na Tabela 6, o tamanho dos grãos foi obtido pelo método do intercepto linear (Li, X. et al., 2022) em acordo com a norma ASTM E 112-96, empregando cinco ensaios por amostra, compreendendo duas linhas retas e três círculos concêntricos.

Figura 26 - Micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$: (a) BMO, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20 % em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3 .



Fonte: Próprio autor

A incorporação de Al_2O_3 no compósito $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ leva a uma redução progressiva da densidade aparente, como mostrado na Figura 24 e na Tabela 4. Essa redução é atribuída à menor densidade intrínseca do Al_2O_3 em comparação ao BMO, resultando em uma diminuição geral da densidade do compósito. Conseqüentemente, observa-se um aumento da porosidade com o aumento em peso de Al_2O_3 , corroborando as observações do MEV de uma superfície mais granular e porosa. O aumento da porosidade afeta as propriedades dielétricas ao reduzir a permissividade e influenciar a estabilidade térmica do compósito, tornando o controle da densidade um fator crucial para otimizar seu desempenho em aplicações de micro-ondas.

A amostra contendo 10% em peso de Al_2O_3 apresentou o maior tamanho médio de grão entre os cinco ensaios (média = 1,657 μm), mas também mostrou o maior desvio padrão ($\sigma = 0,358$), indicando homogeneidade na formação parcial de fases ou flutuações composicionais locais. Em contraste, as amostras com 20% em peso e 33% em peso de Al_2O_3 apresentaram valores médios menores (1,426 e 1,251 μm , respectivamente) e desvios padrões moderados ($\sigma = 0,166$ e 0,197), o que pode refletir o aumento da porosidade e da inhomogeneidade das fases associadas a maior concentração de Al_2O_3 . Esses resultados destacam a compensação entre densificação estrutural e desempenho dielétrico nos compósitos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ e enfatizam a importância crítica do controle das variações composicionais das fases na otimização das propriedades funcionais desses materiais. Além disso, os resultados demonstram que não há impurezas concordando com a análise já feita por DRX.

Tabela 6 - Tamanho de grão de compósitos cerâmicos (BMO)_{1-x}: (Al₂O₃)_x [o método do intercepto linear com ensaios (medições)].

Linha	10% Al ₂ O ₃				20% Al ₂ O ₃				33% Al ₂ O ₃			
	Grão interceptado	P	Comprimento da Linha (L) (μm)	Média por linha (μm)	Grão interceptado	P	Comprimento da Linha (L) (μm)	Média por linha (μm)	Grão interceptado	P	Comprimento da Linha (L) (μm)	Média por linha (μm)
1	26	26	35,262	1,356	30	30	42,403	1,413	30	30	39,405	1,314
2	24	24	37,222	1,551	28	28	42,153	1,505	35	35	41,236	1,178
3	16	16	21,455	1,341	16	16	18,560	1,160	21	21	20,603	0,981
4	20	20	37,120	1,856	26	26	41,803	1,608	29	29	44,101	1,521
5	22	22	47,933	2,179	42	42	60,703	1,445	51	51	64,364	1,262
Medição 1				1,356				1,413				1,314
Medição 2				1,551				1,505				1,178
Medição 3				1,341				1,160				0,981
Medição 4				1,856				1,608				1,521
Medição 5				2,179				1,445				1,262
Média				1,657				1,426				1,251

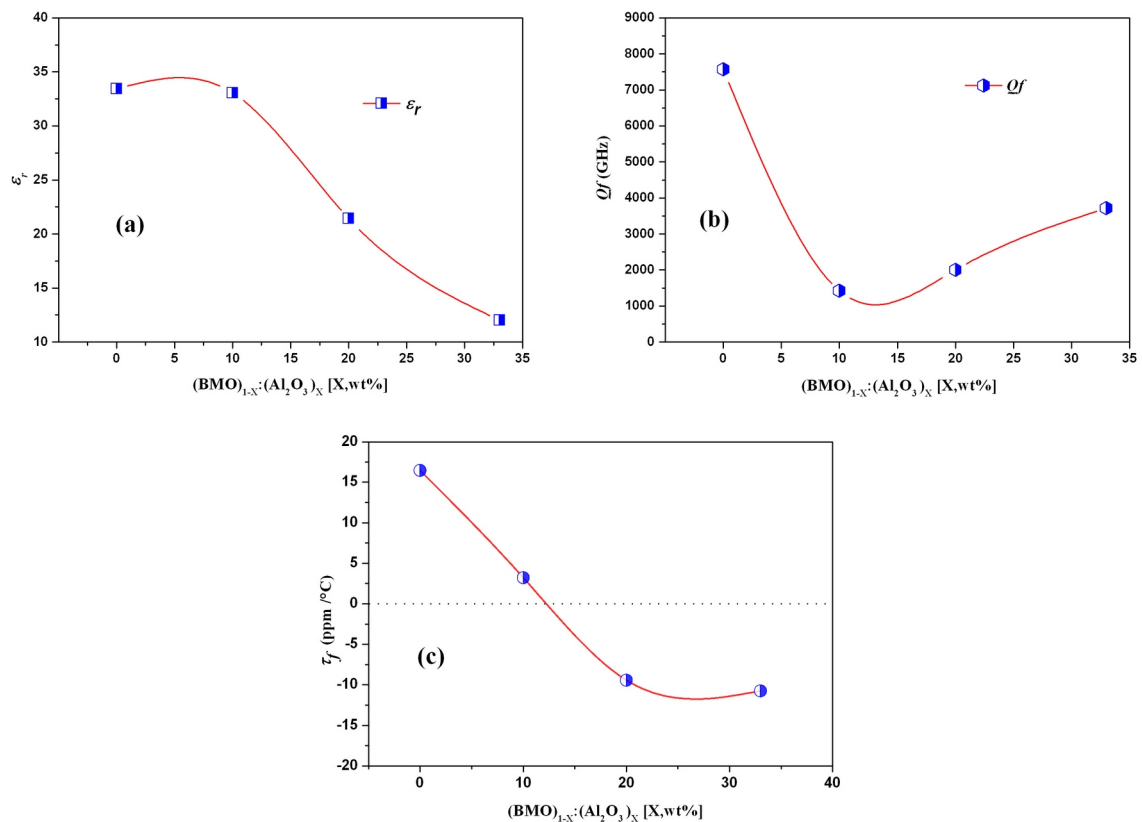
Desv. P.	0,358	0,166	0,197
----------	-------	-------	-------

Fonte: Próprio autor

5.5 Caracterização das propriedades dielétricas na região de Micro-ondas

As propriedades dielétricas dos compósitos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, medidas pelo método de Hakki-Coleman apresentadas na Tabela 7. O valor máximo da permissividade ($\epsilon_r = 33,45$) foi observado para o BMO com densidade relativa de 89%. O ϵ_r do compósito diminuiu com o aumento em massa de Al_2O_3 , atingindo o menor valor $\epsilon_r = 12,02$ na amostra $(\text{BMO})_{0,67}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,33}$, conforme mostrado na Tabela 7 e na Figura 27 (a). O aumento da porosidade ($\rho_{\text{relativa}}(\%) - 1$) (Vide Tabela 4) e do $\text{tg } \delta$ do compósito à base de BMO pode estar relacionado à dispersão dos valores de $\text{tg } \delta$ nas amostras causadas pela adição de Al_2O_3 , onde o aumento da porosidade em cerâmicas favorece o incremento do $\text{tg } \delta$ medido na faixa de micro-ondas. O Qf (Vide Figura 27 (b)) dos compósitos apresenta o mesmo perfil do $\text{tg } \delta$ (Tabela 7). Além disso, cerâmicas bem densificadas facilitam um maior número de dipolos polarizados, levando a uma tendência consistente de variação entre densidade relativa e permissividade elétrica.

Figura 27 - (a) ϵ_r , (b) Qf e (c) τ_f de cerâmicas BMO em função da adição de 10, 20 e 33% em peso de Al_2O_3 .



Fonte: Próprio autor

Tabela 7 - Propriedades dielétricas de compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x} : (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ na região de micro-ondas.

Amostra	ϵ_r	$\text{tg } \delta$	fTE_{011} (GHz)	τ_f (ppm °C ⁻¹)	h (mm)	D (mm)
BMO	33,45	$7,14 \times 10^{-4}$	5,41	16,47	7,19	12,19
10% Al_2O_3	33,05	$4,09 \times 10^{-3}$	5,82	3,24	6,48	11,89
20% Al_2O_3	21,42	$3,34 \times 10^{-3}$	6,69	-9,42	7,11	12,57
33% Al_2O_3	12,02	$2,35 \times 10^{-3}$	8,73	-10,74	7,11	13,13

Fonte: Próprio autor

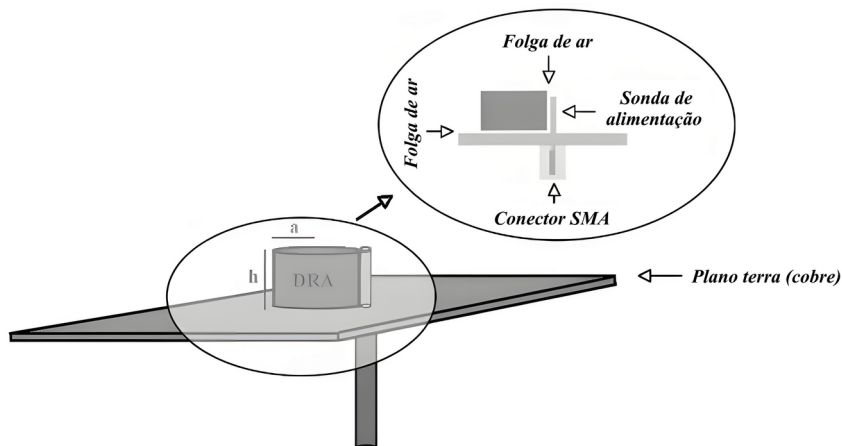
A adição de Al_2O_3 às cerâmicas à base de BMO modifica o comportamento dielétrico dos compósitos por mecanismos que vão além dos efeitos da porosidade. Embora a densificação possa inicialmente melhorar o desempenho dielétrico, a redução observada na permissividade dielétrica (ϵ_r) e o aumento do $\text{tg } \delta$ com o aumento da concentração de Al_2O_3 são atribuídos principalmente a mistura das fases e à baixa densidade relativa. Especificamente, o Al_2O_3 atua como inibidor do crescimento dos grãos, aumentando a densidade das fronteiras de grão e promovendo a formação de regiões interfaciais que impedem a polarização e contribuem para o aumento das perdas dielétricas (Silveira, P. H. P. M. Da; Eltom, A. E.; Le Senéchal, N. V.; Santos, J. L. Dos; Gomes, A. V.; Silva, E. M. H. P., 2025; He, Z.; Asare-Yeboah, K.; Bi, S., 2025).

O valor de τ_f do BMO puro é inferior aos relatados na literatura. Essa diferença é atribuída à densidade relativa alcançada neste trabalho (89%) a temperatura de sinterização de 600 °C, comparado com 96% de densidade relativa reportada para sinterização a 620 °C, além das variações nas condições experimentais entre os estudos. Observa-se na Figura 27 (c) e na Tabela 7 a dependência de τ_f com a concentração de Al_2O_3 em cada amostra. Como esperado, os valores de τ_f melhoram com o aumento em peso de Al_2O_3 , revelando estabilidade térmica nas amostras $(\text{BMO})_{0,9}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,1}$ e $(\text{BMO})_{0,8}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,2}$. Cerâmicas com boa estabilidade térmica são materiais de grande relevância para as indústrias de comunicação sem fio .

5.6 Análise das antenas de ressonadoras dielétricas

Na Figura 28 representação esquemática do arranjo da DRA usando compósitos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, ilustrando o mecanismo de alimentação por uma antena sonda vertical. A configuração excita o modo fundamental $\text{HE}_{11\delta}$. Os resultados experimentais foram comparados com simulações numéricas realizadas no HFSS®, empregando condições de contorno definidas como *Perfect E* para a porta de onda (sonda) e Radiação para a porta terminal (DRA), com uma impedância de 50Ω .

Figura 28 – Representação esquemática do arranjo da antena ressonadora dielétrica (DRA)



Fonte: Próprio autor

Para a DRA, no software HFSS em que a malha foi configurada com um comprimento máximo de elemento de 0.8 cm e um total de 1000 elementos. Essas condições foram usadas para reproduzir os resultados experimentais, minimizando os erros na frequência de ressonância do modo $\text{HE}_{11\delta}$, no coeficiente de reflexão (S_{11}), na impedância máxima de entrada. Analisando a Figura 29 e a Tabela 8, observa-se que a frequência de ressonância da antena e S_{11} , com erros inferiores a 1%, concordam com os resultados experimentais.

Tabela 8 - Parâmetros de simulação DRA de compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ no HFSS

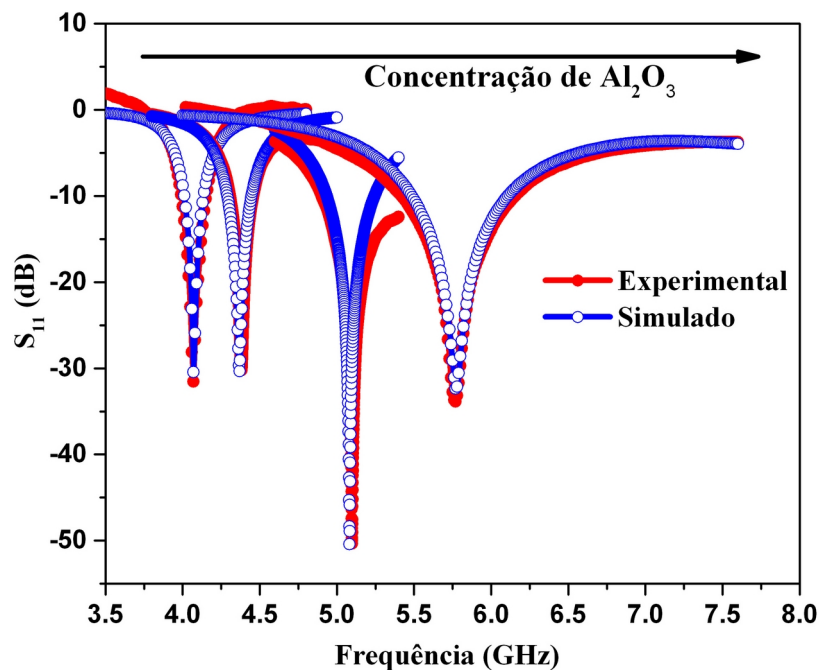
	Amostras											
	BMO			10% Al_2O_3			20% Al_2O_3			33% Al_2O_3		
	Exp	Sim	Error	Exp	Sim	Error	Exp	Sim	Error	Exp	Sim	Error
$f_{\text{HE11}\delta}$ (GHz)	4,07	4,07	0,00	4,38	4,37	0,00	5,10	5,08	0,00	5,77	5,77	0,00
S_{11} (dB)	-31,84	-31,59	0,03	-30,22	-30,38	0,01	-50,35	-50,41	0,00	-33,88	-33,11	0,02
Impedância máxima (Ω)	184,65	180,99	0,02	102,01	112,78	0,11	166,15	213,08	0,28	168,42	190,73	0,13
Resistência (Ω)	45,58	45,21	0,01	60,22	60,78	0,01	50,32	39,77	0,21	48,64	47,63	0,02
BW (%)	3,56	3,07	0,14	3,44	3,59	0,04	No defined	6,08	-	12,83	10,91	0,15
Eficiência (%)		98,47			93,63			97,02			97,99	
Ganho (dBi)		5,49			4,90			5,30			3,71	
Diretividade (dBi)		5,56			5,18			5,43			3,80	
Ganho de pico realizado (dBi)		5,483			5,883			5,296			3,709	
Diferença de Co- and X-pol. (E-Plane)		15,4			4,0			5,1			13,3	

<i>Diferença de Co- and X-pol. (H-Plane)</i>	32,6	31,4	32,3	31,1
<i>Relação Front-to-Back</i>	38,057	7,806	34,206	23,397
<i>VSWR</i>	1,0541	1,0624	1,0061	1,0442
Parâmetros de simulação do HFSS				
<i>Altura da Probe (mm)</i>	8,2	8,2	8,2	8,2
<i>Raio da DRA (mm)</i>	6,093	5,947	6,284	6,564
<i>Altura da DRA (mm)</i>	7,194	6,480	7,112	7,112
<i>Folga de ar lateral (mm)</i>	0,278	0,350	0,338	0,226
<i>Folga de ar vertical (mm)</i>	0,167	0,044	0,241	0,021

Fonte: Próprio autor

As amostras à base de BMO exibem um S_{11} abaixo de -30 dB, com faixa de frequência de ressonância entre 4,07 e 5,77 GHz. A adição de Al_2O_3 aumenta a largura de banda (BW%) para aproximadamente 11% em 33% em peso de Al_2O_3 , conforme observado na Tabela 9 e um leve aumento do fator de qualidade ($Q = 1/tg \delta$) da Tabela 7, atribuído a um leve aumento na razão raio-altura (a/h) obtido da Tabela 8.

Figura 29 – Parâmetro S_{11} simulado e experimental para DRA baseadas em cerâmicas BMO com 10, 20 e 33% em peso de Al_2O_3 , mostrando a influência da adição de Al_2O_3 no comportamento de ressonância.

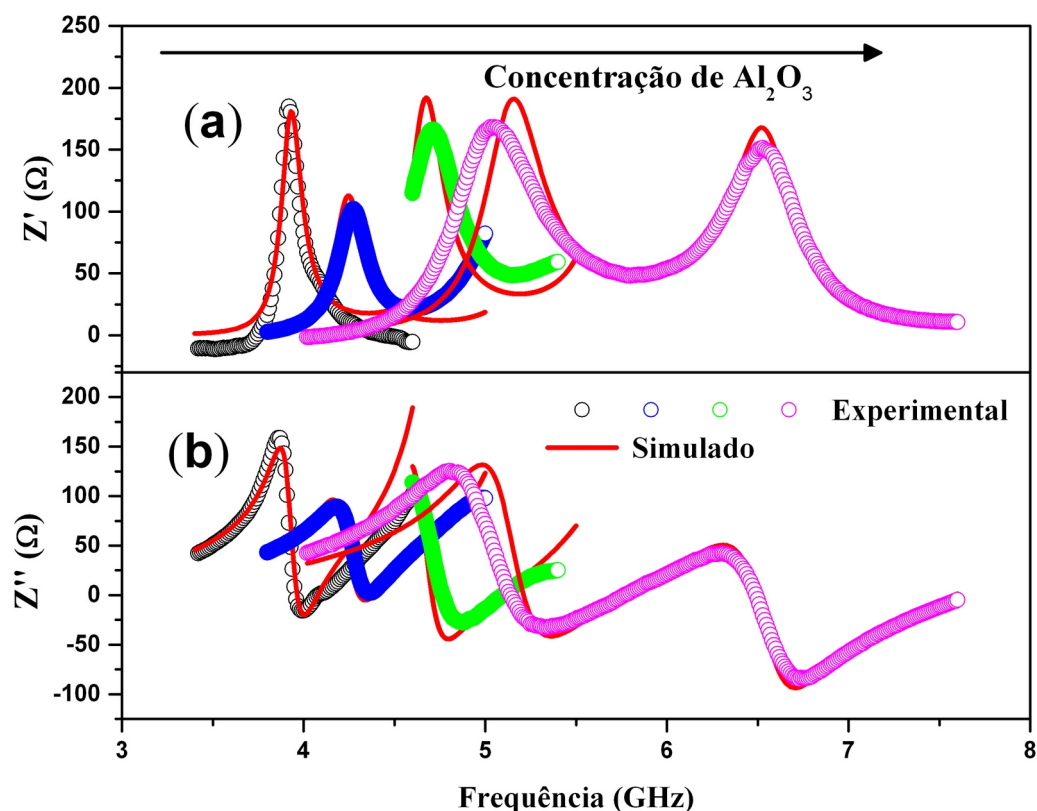


Fonte: Próprio autor

A faixa operacional da frequência de ressonância da antena, entre 4,07 e 5,77 GHz, está dentro da faixa de banda C, e a estabilidade térmica obtida com a incorporação de Al_2O_3 mostra um potencial promissor para aplicações de comunicação sem fio 5G (Pan, H.; Li, Y.-P.; Zhang, E. H.-F., 2023; Li, W. et al., 2025; He, G. et al., 2024). Além disso, a largura de banda observada, de até 11%, e os valores de S_{11} abaixo de -30 dB indicam adequação para sistemas de comunicação via satélite na faixa de banda C. A Figura 30 (a)-(b) ilustra o espectro da frequência da impedância de entrada da antena, e a Tabela 8 apresenta uma comparação entre os dados simulados e experimentais, evidenciando uma forte

concordância. A melhor correlação entre a resistência medida e simulada foi observada para a amostra de BMO puro, com erro de 2%.

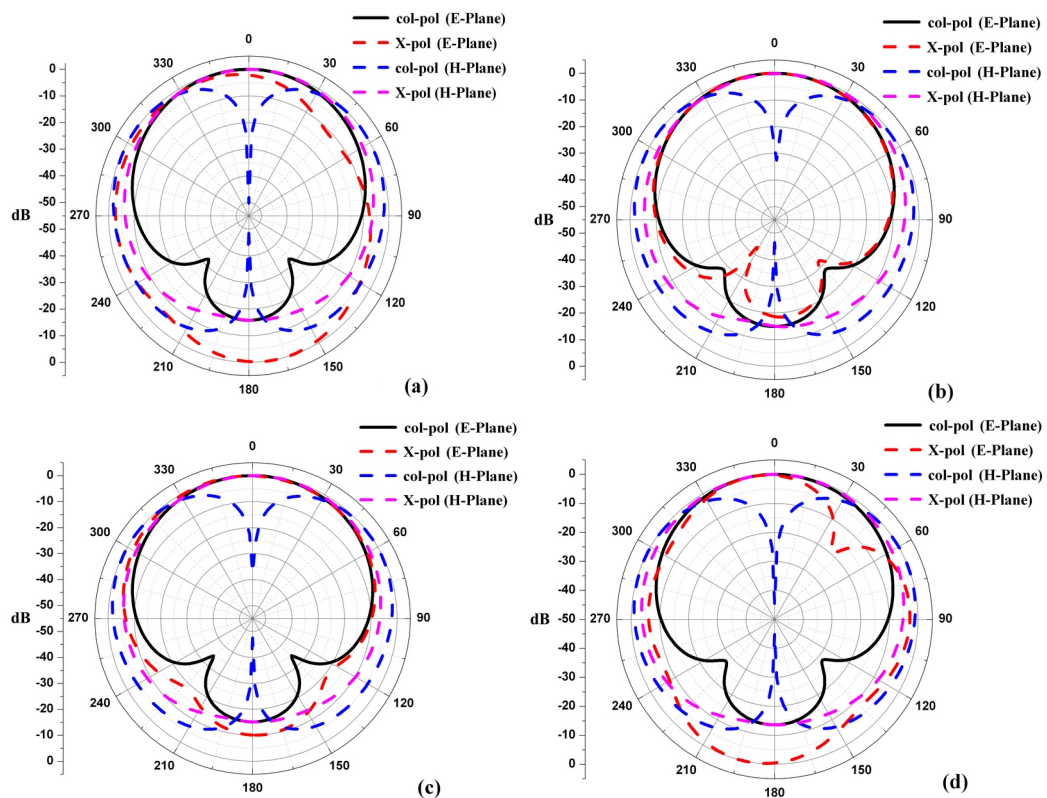
Figura 30 – Componentes, real (Z') e imaginária (Z'') da impedância para ressonadores dielétricos baseados em compostos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, comparando resultados experimentais e simulados.



Fonte: Próprio autor

Os padrões de radiação foram medidos em ambos os planos principais: $\varphi = 0^\circ$ (plano $x-z$) e $\varphi = 90^\circ$ (plano $y-z$), nas frequências de operação das antenas de 4,07, 4,37, 5,08 e 5,77 GHz, como mostrado nas Figuras 31. Na Tabela 8 apresentam as diferenças significativas de co- e X-polarização, aproximadamente 15,4, 4,0, 5,1 e 13,3 dB para o plano E, e 32,6, 31,4, 32,3 e 31,1 dB para o plano H. O ganho medido da antena na direção *broadside* foi aproximadamente 5,5, 4,9, 5,3 e 3,7 dBi nas frequências de 4,07, 4,37, 5,08 e 5,77 GHz, respectivamente. As razões *front-to-back* correspondentes foram 38,06, 37,81, 34,21 e 23,40 dB obtidas da simulação do software HFSS.

Figura 31 – Padrão de radiação simulado no plano E ($\phi = 0^\circ$) e no plano H ($\phi = 90^\circ$) para compostos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$. (a) BMO, (b) 10% Al_2O_3 , (c) 20% Al_2O_3 e (d) 33% Al_2O_3 .



Fonte: Próprio autor

As eficiências da antena alcançadas nessas frequências foram 98,47%, 93,63%, 97,02% e 97,99%, respectivamente. Observa-se que a adição de Al_2O_3 promove um deslocamento nas frequências de operação das antenas; contudo, as características de padrão de radiação permanecem consistentes em todas as quatro amostras dielétricas. Isso confirma que a antena mantém ganho estável e alta eficiência independentemente da concentração de Al_2O_3 .

O ganho realizado da antena é calculado como a diferença entre o ganho da antena e a perda por reflexão. As expressões para o ganho realizado e a perda por reflexão são apresentadas a seguir.

$$\text{Perda por reflexão (dB)} = -10 \log_{10} \left[1 - \left[\frac{\text{VSWR} - 1}{\text{VSWR} + 1} \right]^2 \right] \quad (51)$$

$$\text{Ganho realizado (dBi)} = \text{Ganho (dBi)} - \text{Perda por reflexão (dB)} \quad (52)$$

Os resultados do ganho realizado (dBi) e do VSWR da antena para as amostras testadas estão resumidos na Tabela 8. Os valores obtidos para o ganho realizado foram 5,487, 4,896, 5,300 e 3,708 dBi, que estão em boa concordância com os resultados simulados obtidos usando o HFSS, conforme apresentado na Tabela 8. Além disso, os valores obtidos do HFSS para VSWR com adição de Al₂O₃ foram 1,0541, 1,0624, 1,0061 e 1,0442. Esses resultados confirmam que o esquema de alimentação escolhido assegura o acoplamento eficaz de energia para a antena.

5.7 Análise de espectroscopia de impedância

5.7.1 RF à temperatura ambiente

A permissividade elétrica complexa ($\epsilon^n = \epsilon' + i\epsilon''$) foi examinada por meio do formalismo complexo, $Z^n = 1/(i\omega C_0 \epsilon^n)$. A faixa de frequências analisada variou de 1 Hz a 1 megahertz. Nota-se que, em todas as amostras, a permissividade elétrica reduz-se com o incremento da frequência, conforme demonstrado na Tabela 9. Esse comportamento pode ser explicado pelo fenômeno de relaxação dipolar, em que os dipolos são capazes de acompanhar a variação do campo aplicado nas baixas frequências (Kumar et al., 2006).

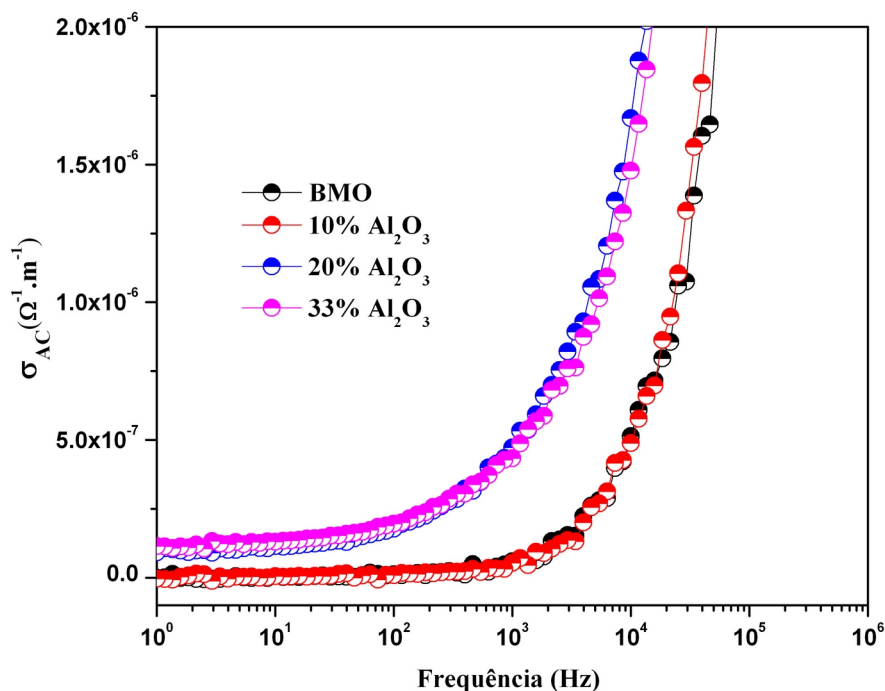
Tabela 9 - Propriedades dielétricas de compósitos cerâmicos (BMO)_{1-x} : (Al₂O₃)_x na região de RF.

Amostra	10 Hz		1 KHz		1 MHz	
	ϵ'	$tg \delta$	ϵ'	$tg \delta$	ϵ'	$tg \delta$
BMO	48,04805	0,21493	38,65295	0,02778	36,24126	0,06611
10% Al ₂ O ₃	31,88561	0,32301	23,37457	0,04129	31,95015	0,19351
20% Al ₂ O ₃	68,63512	2,99571	24,34809	0,34977	14,99969	0,06227
33% Al ₂ O ₃	66,39011	3,55124	20,13799	0,38717	12,16098	0,05328

Fonte: Próprio autor

Ao examinar as perdas e constantes dielétricas, nota-se que esses parâmetros preservam a semelhante ordem de grandeza, independentemente da adição de Al_2O_3 , para frequências acima de 10 Hz. Na Tabela 9 fornece detalhes sobre os valores da permissividade real (ϵ') e da tangente de perdas ($\text{tg } \delta$) em três frequências específicas, conforme ilustrado nos gráficos para todas as amostras. Observa-se que, na frequência de 10 Hz, todas as amostras em temperatura ambiente mostram alta permissividade elétrica, que diminui gradualmente até 1 MHz, sendo o menor valor registrado na amostra com 33% em peso de Al_2O_3 . Em baixas frequências, todas as amostras exibem altas constantes dielétricas (Zhang et al., 2025). Em relação à tangente de perdas, na frequência de 10 Hz, os valores estão na faixa de 10^{-1} , com exceção das amostras que contêm 20% e 30% em peso de Al_2O_3 , as quais exibem valores na faixa de 10^0 . Essa magnitude se normaliza em 1 MHz ao redor de 10^{-2} , exceto à amostra com 10% em peso de Al_2O_3 , que se mantém na ordem de 10^{-1} .

Figura 32 - σ_{AC} no domínio da frequência para as amostras sinterizadas a 640°C em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor

A Figura 32 mostra a variação da condutividade AC (σ_{AC}), que foi calculada usando a relação empírica $\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \rightarrow \sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon' \text{tg} \theta$. Nessa equação, ω representa a

frequência angular e ϵ_0 é a permissividade elétrica no espaço livre. Os resultados obtidos indicam uma dispersão em σ_{AC} no domínio da frequência, com as amostras apresentando um crescimento no valor de σ_{AC} à medida que a frequência aumenta (Jebli, M. et al., 2021). Esse comportamento é normal no regime AC. Os gráficos da condutividade das amostras com adição de Al_2O_3 indicam que, embora próximos, os valores da condutividade apresentam diferenças significativas, especialmente com uma variação abrupta observada entre as amostras contendo 10% e 20% em peso de Al_2O_3 . Ademais, pequenas inversões em algumas curvas, verificadas entre 20% e 33% em peso de Al_2O_3 , sugerem a ausência de um processo contínuo de incremento na polarização.

5.7.2 RF com variação de temperatura

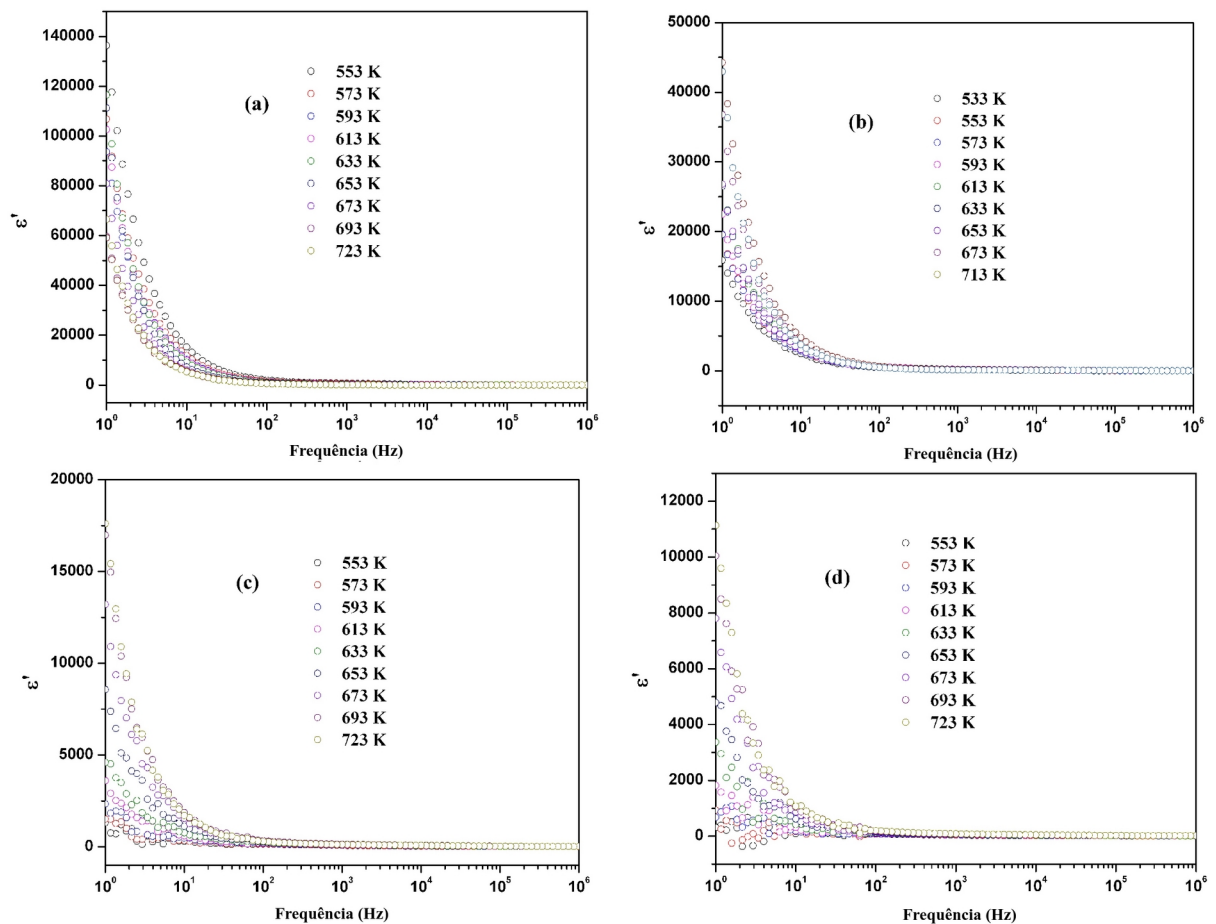
Para a realização da análise dielétrica em função da temperatura, as amostras foram caracterizadas na faixa de radiofrequência (RF). A elevação da temperatura intensifica a polarização, favorecendo a obtenção de dados mais robustos. O presente estudo abrangeu o intervalo de 633 K a 723 K, no qual o material exibe resposta dielétrica mais significativa. O impacto da frequência na permissividade elétrica (ϵ') em diferentes temperaturas foi analisado para amostras compostas por BMO com adição de Al_2O_3 , como mostrado na Figura 33.

A Figura 33 mostra que as permissividades elétricas das amostras diminuem à medida que a temperatura e a frequência aumentam em todas as curvas. A dispersão da permissividade elétrica real em função da frequência é indicativa de fenômenos de relaxação dielétrica, apontando, nesse contexto, para processos de polarização (Jonscher, 1983).

Com o aumento da frequência, há uma diminuição na permissividade elétrica real, o que pode ser atribuído à provável interrupção de certos processos de polarização. Além disso, uma região de platô aparece na faixa de frequência de 10^2 a 10^6 Hz para todas as temperaturas medidas, indicando que ϵ' torna-se praticamente independente da frequência acima de 10^3 Hz. Essa variação de ϵ' com a frequência pode ser atribuída à polarização interfacial do tipo Maxwell–Wagner (Ray, A.; Basu, T.; Behera, B.; Kumar, M.; Thapa, R.; Nayak, P., 2018), onde a carga espacial se acumula nas interfaces dos grãos e contornos de grão sob um campo elétrico aplicado (Bhalla, A. S., 2014; Zeb, A. Et Al., 2023). A resposta dielétrica apresenta dispersão em baixas frequências, transitando para um comportamento estável acima de 1 kHz, consistente com o mecanismo de polarização Maxwell–Wagner (Lee, K.-S., 1996). Esse declínio dependente da frequência em ϵ' é atribuído aos efeitos combinados

da polarização eletrônica, iônica e interfacial (Kumar, A.; Singh, B. P.; Choudhary, R. N. P.; Thakur, A. K., 2006). Em temperaturas elevadas, o aumento da mobilidade dos portadores de carga promove a condução elétrica devido à redução do comportamento resistivo, conforme indicado também pelos espectros de impedância. A liberação das cargas espaciais em frequências mais altas contribui adicionalmente para a resposta dielétrica observada.

Figura 33 – Variação de ϵ' em função da frequência em várias temperaturas em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3



Fonte: Próprio autor

Nos gráficos, observa-se a diminuição da permissividade elétrica à medida que a frequência aumenta, um fenômeno explicável pela relaxação dipolar. Nesse processo, em frequências mais baixas, os dipolos seguem a variação do campo aplicado (Wang et al., 2006). A Tabela 10 apresenta os valores da permissividade elétrica e da tangente de perdas dielétricas para as amostras analisadas em relação à temperatura, considerando uma

frequência de 100 Hz. Nesse intervalo de temperatura, a permissividade elétrica mostra um aumento entre 303 K e 673 K, seguido por uma diminuição em 723 K nas amostras de BMO e nas que contêm 10–20% em peso de Al_2O_3 , com exceção da amostra que possui 33% em peso de BMO. No que diz respeito à tangente de perdas dielétricas, para a amostra com 33% em peso de Al_2O_3 , observa-se, de modo geral, um padrão comparável ao da permissividade elétrica.

Tabela 10 - Valores de ϵ' e $\text{tg } \delta$ em função da temperatura em 100 Hz para todas as amostras

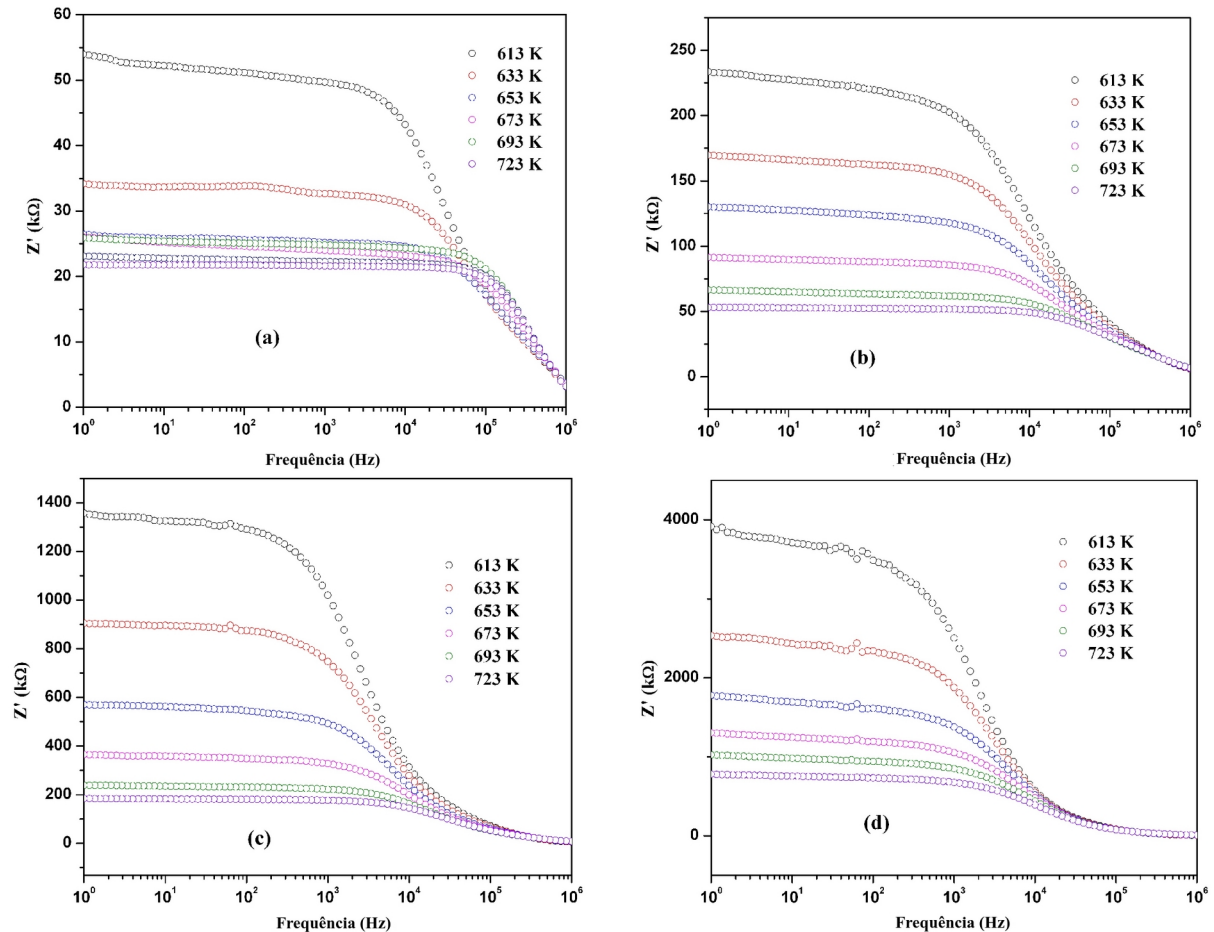
Amostra		TEMPERATURA (K)					
		303	373	473	573	673	723
BMO	ϵ'	40,31489	43,91839	278,71274	1497,54929	133191,56518	635,14668
	$\text{tg } \delta$	0,05485	0,13377	1,90473	24,23004	194,51521	237,29308
10% Al_2O_3	ϵ'	24,93975	27,1191	143,6144	617,26327	631,61972	500,66383
	$\text{tg } \delta$	0,06828	0,21769	2,11632	11,76262	62,74114	133,38268
20% Al_2O_3	ϵ'	40,30497	21,83644	65,18217	162,50131	316,47077	293,02823
	$\text{tg } \delta$	0,79389	0,30709	0,93227	5,39094	33,78412	70,27792
33% Al_2O_3	ϵ'	34,54452	19,79118	38,40027	84,97821	167,5551	202,16865
	$\text{tg } \delta$	1,02232	0,37328	0,71845	4,20547	19,80932	26,82974

Fonte: Próprio autor

Os espectros de impedância exibidos na Figura 34 possibilitam a análise dos processos de relaxação na amostra. Nesse contexto, a variação da parte real da impedância (Z') é representada em relação à frequência (f) e à temperatura. Constata-se uma variação significativa nos valores da resistência elétrica ao longo da faixa de temperatura examinada. Em todas as amostras analisadas, a parte real da impedância, correspondente à resistência, diminui com o aumento da temperatura. Ademais, observa-se uma diminuição dos valores de impedância à medida que a frequência aumenta para todos os materiais analisados.

Analisando a Figura 34, observa-se um aumento de Z' com a concentração crescente de Al_2O_3 , indicando maior resistividade nos compósitos. Por outro lado, Z' apresenta diminuição monotônica com o aumento da temperatura, com todas as composições convergindo na região de alta frequência ($\geq 10^5$ Hz).

Figura 34 – Espectro da componente real da impedância (gráfico Z' em função da frequência) de $(\text{BMO})_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3



Fonte: Próprio autor

Com o aumento da temperatura, essa convergência se desloca para frequências mais altas. A diminuição registrada em Z' com o crescimento da frequência e da temperatura é, provavelmente, explicada pela maior mobilidade dos portadores de carga (Macdonald, J. R., 1992; Jonscher, A. K., 1999). Além disso, a convergência em alta frequência sugere a liberação de cargas espaciais, resultando na redução das propriedades de barreira do material. Comportamento similar foi reportado em cerâmicas tipo perovskita, como BaTiO_3 (Ahmadu, U.; Muazu, A.; Umar, S., 2018), $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dopado com Dy (Bag, S.; Das, P.; Behera, B., 2017) e $\text{Ba}_5\text{SmZr}_3\text{V}_7\text{O}_{30}$ (Giri, B. K.; Mohanty, B. B.; Sahoo, P. S.; Choudhary, R. N. P., 2018). O aumento da condutividade em corrente alternada (AC) com a elevação da frequência

do campo elétrico aplicado é outro elemento que ajuda a diminuir a impedância (Oliveira, 2012).

A Tabela 11 mostra os valores da impedância real (Z') e da condutividade DC (σ_{DC}) medidos na frequência de 100 Hz. Nota-se que, à medida que a temperatura aumenta, todas as amostras apresentam um pico significativo de impedância próximo a 373 K, alcançando valores na ordem de 10^7 para as amostras com 10%, 20% e 33% em peso de Al_2O_3 nessa faixa térmica. Acima dessa temperatura, os valores de impedância diminuem, atingindo a ordem de 10^4 para as amostras de BMO com 10% em peso de Al_2O_3 . Ademais, observa-se que a adição de Al_2O_3 está relacionada a um crescimento proporcional na impedância.

Tabela 11 - Valores de Z' (Ω) e σ_{DC} ($(\Omega.m)^{-1}$) em função da temperatura em 100 Hz para todas as amostras

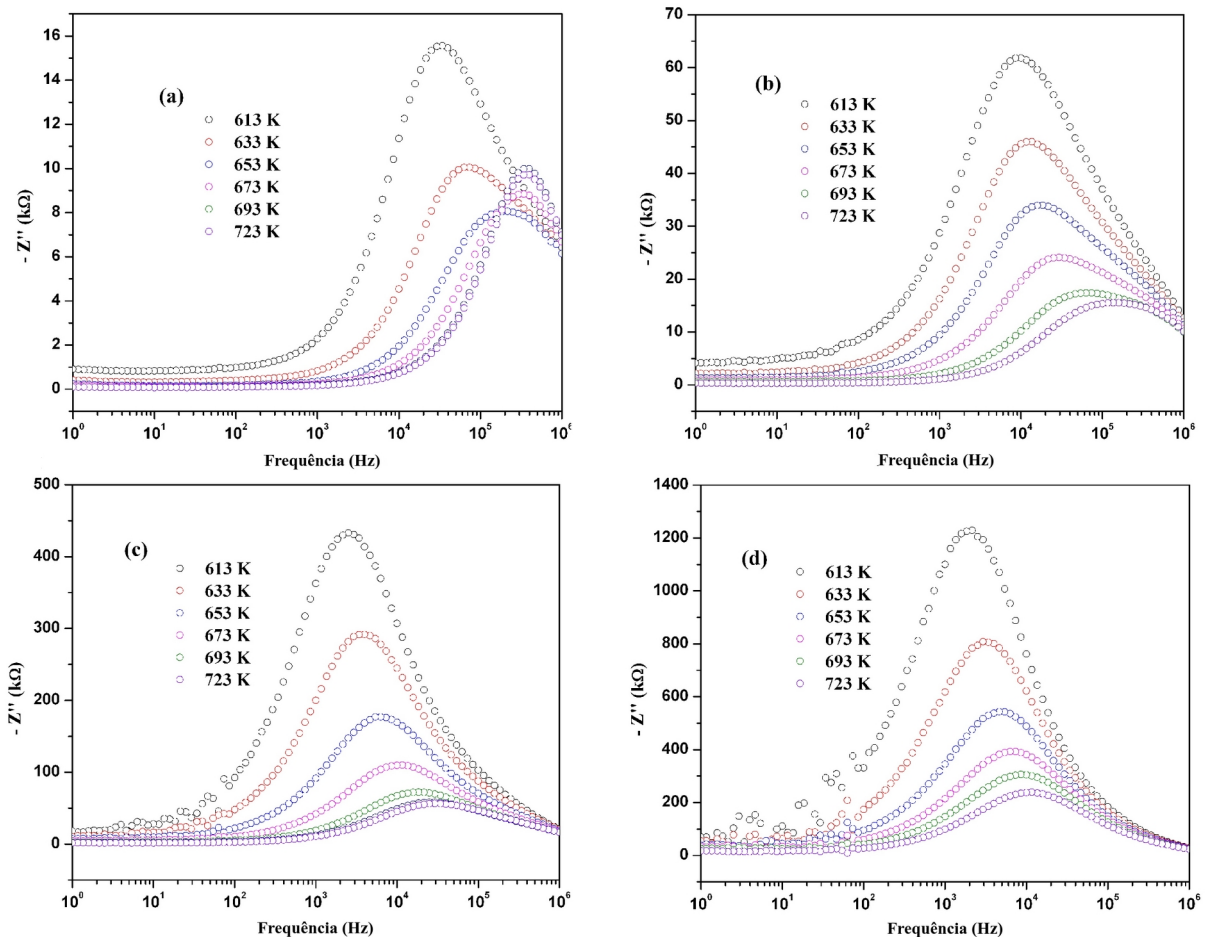
Amostra		TEMPERATURA (K)					
		303	373	473	573	673	723
BMO	Z'	4,4459E6	9,80865E6	4,84032E6	90181,4	24609,52	21748,26
	σ_{DC}	1,22837E-8	3,26393E-8	2,9493E-6	2,01587E-4	7,39953E-4	8,37311E-4
10% Al_2O_3	Z'	9,5089E6	2,67406E7	9,38459E6	477106,9	88023,68	52245,37
	σ_{DC}	9,46116E-9	3,27973E-8	1,68852E-6	4,03369E-5	2,20159E-4	3,70999E-4
20% Al_2O_3	Z'	4,50078E7	4,78734E7	2,85047E7	4,11083E6	348109,9	180853,4
	σ_{DC}	1,77765E-7	3,72547E-8	3,37596E-7	4,86686E-6	5,93983E-5	1,14408E-4
33% Al_2O_3	Z'	5,74475E7	6,57193E7	4,89893E7	1,05142E7	1,19304E6	730892,1
	σ_{DC}	1,96198E-7	4,1042E-8	1,53271E-7	1,98541E-6	1,84397E-5	3,01341E-5

Fonte: Próprio autor

As Figuras 35 (a)-(d) mostram como a parte imaginária da impedância (Z'') depende da frequência e da temperatura para as amostras analisadas. Com o aumento da temperatura, observa-se redução no valor do pico de Z'' para cada composição, especialmente nas amostras dopadas com Al_2O_3 , indicando uma redução gradual do comportamento isolante (Deng, J. et al., 2017). Essas observações estão em conformidade com as tendências verificadas na parte real da impedância (Z'), conforme mostrado nas Figuras 34 (a)-(d). Além disso, os picos da componente imaginária da impedância (Z'') deslocam-se sistematicamente

para frequências mais elevadas e apresentam alargamento conforme o aumento da temperatura. Esse comportamento confirma a ocorrência de fenômenos de relaxação nas cerâmicas analisadas (Cai et al., 2020).

Figura 35 – Gráfico Z'' no domínio da frequência de $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3



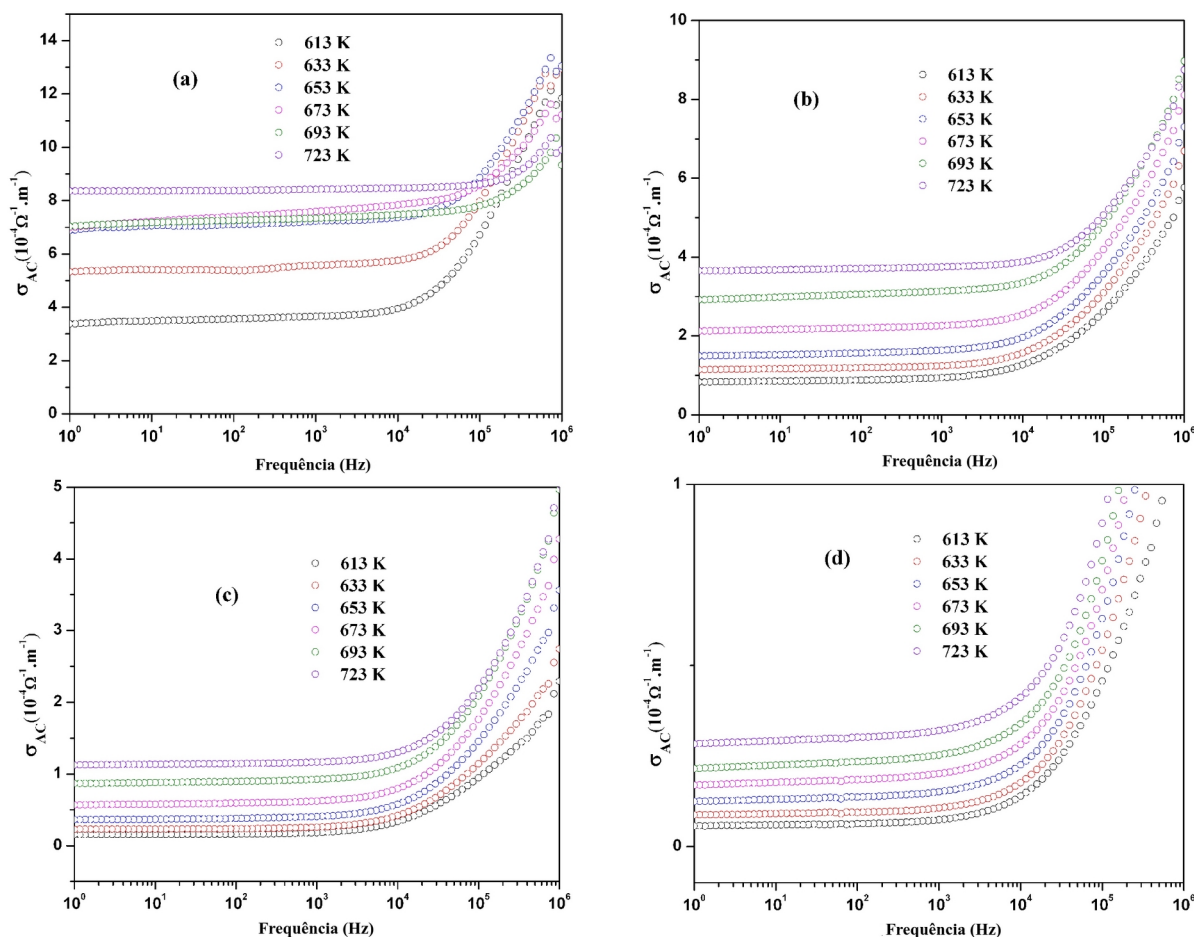
Fonte: Próprio autor

Em todos os espectros analisados, foram observados picos de relaxação, que se deslocaram para frequências mais altas em função da temperatura e da concentração de Al_2O_3 . Esses picos indicam a presença de processos de polarização no material para cada condição térmica avaliada. Além disso, verifica-se uma redução dos valores da componente imaginária da impedância (Z'') com o aumento da temperatura, enquanto a elevação das concentrações de Al_2O_3 está associada ao incremento dos valores de Z'' .

As Figuras 36 (a)–(d) apresentam a dependência da frequência da condutividade AC das amostras à base de $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ com diferentes conteúdos de Al_2O_3 , medidas na faixa de temperatura de 613–723 K. Os espectros de condutividade AC podem ser divididos em duas regiões distintas.

A região de baixa frequência, associada à condutividade DC, é atribuída à polarização de eletrodos ou efeitos superficiais, onde o campo elétrico aplicado é insuficiente para influenciar o mecanismo de condução por salto (*hopping conduction*) (Rhim, N.; Dhahri, N.; Khelifi, M.; Hlil, E. K.; Dhahri, J., 2022). Em contraste, a região de alta frequência, correspondente à condutividade AC, apresenta um aumento gradual com a frequência, indicando o início da condução por salto e as contribuições tanto dos grãos quanto dos contornos de grãos (Elliott, S. R., 1977). Esse aumento na condutividade com a frequência está associado ao salto dos portadores de carga entre estados localizados (Amara, M. et al., 2022).

Figura 36 – Variação da condutividade AC (σ_{AC}) no domínio da frequência em várias temperaturas (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3



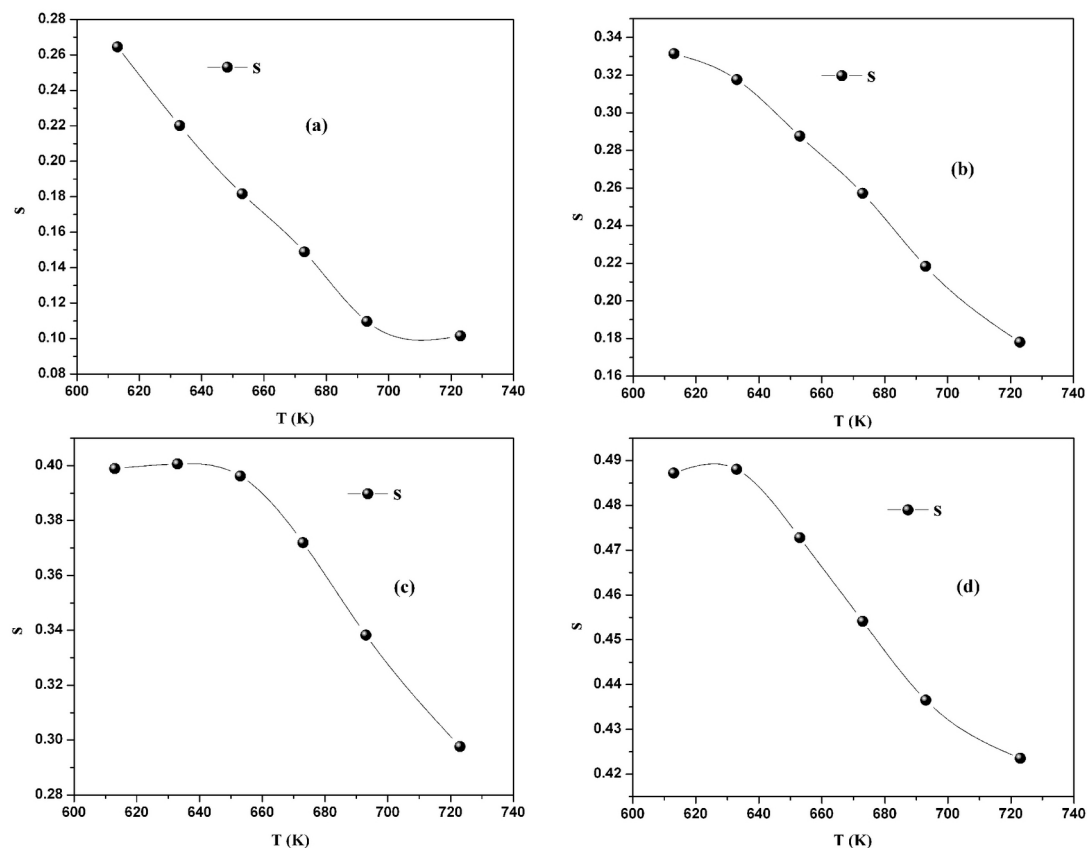
Fonte: Próprio autor

A dependência da frequência da condutividade AC pode ser descrita pela *universal power law de Jonscher* (Jonscher, A. K., 1977; Jonscher, A. K., 1999).

$$\sigma_{AC}(\omega, T) = \sigma_{DC}(T) + A \omega^s, \quad (53)$$

onde σ_{DC} é a condutividade DC, A é um fator pré-exponencial dependente da temperatura, e s é o expoente de frequência, com valores tipicamente na faixa de $0 < s < 1$. Vale destacar que as amostras investigadas exibem condutividade DC (σ_{DC}) na região de frequência abaixo de 10^3 Hz. Para determinar o mecanismo predominante de condução, é essencial analisar a dependência da temperatura do expoente de frequência s . A variação de s com a temperatura é apresentada nas Figuras 37 (a)–(d).

Figura 37 – Dependência da temperatura do expoente de frequência s com a temperatura de $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3



Fonte: Próprio autor

A diminuição observada no expoente s com o incremento da temperatura (Figura 37) sugere que o mecanismo de condução em todas as amostras, dentro da faixa de temperatura explorada, é compatível com o modelo CBH (Ben Taher, Y.; Oueslati, A.; Maaloul, N. K.; Khirouni, K.; Gargouri, M., 2015; Poria, K.; Parmar, R.; Dhankhar, S.; Kundu, R. S., 2024). No modelo de *correlated barrier hopping* (CBH), a condução elétrica ocorre via salto de *single-polaron* e *bipolaron* sobre uma barreira de Coulomb que separa dois centros de defeitos localizados (Ben Taher, Y.; Oueslati, A.; Maaloul, N. K.; Khirouni, K.; Gargouri, M., 2015). Nesse modelo, o expoente de frequência s pode ser calculado usando a seguinte relação da equação 54 (Poria, K.; Parmar, R.; Dhankhar, S.; Kundu, R. S., 2024; Wong, Y. J.; Hassan, J.; Hashim, M., 2013):

$$s = 1 - \frac{6k_B T}{W_M - k_B T \ln(1/\omega \tau_0)}, \quad (54)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann (8.6173×10^{-5} eV), T é a temperatura absoluta, W_M é a energia de ligação, ω_0 é a frequência angular, e τ_0 é o tempo característico de relaxação, tipicamente da ordem do período vibracional atômico ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ s) (Long, A. R., 1982). Para valores grandes de $W_M/k_B T$, o expoente de frequência s é dado pela equação 55 (Poria, K.; Parmar, R.; Dhankhar, S.; Kundu, R. S., 2024; Mahmoud, K. H.; Abdel-Rahim, F. M.; Atef, K.; Saddeek, Y. B., 2011).

$$s = 1 - \frac{6k_B T}{W_M} \quad (55)$$

A energia de ligação dos elétrons (W_M), definida como a energia requerida para mover um elétron completamente de um sítio localizado para outro, diminuiu de 0,00154 eV para 0,00065 eV com a adição de Al_2O_3 às amostras à base de $Bi_2Mo_2O_9$, conforme mostrado na Tabela 12. Isso sugere uma barreira reduzida para o salto dos portadores de carga e um aumento na condutividade elétrica de AC (σ_{AC}) nas amostras à base de $Bi_2Mo_2O_9$ com adição de Al_2O_3 .

Tabela 12 - Valores das energias de ativação e da energia de ligação de $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($X=0, 10, 20$ e 33% em peso).

Amostras	E_a (eV)	W_M (eV)
BMO	0,484	0,00154
10% Al_2O_3	0,532	0,00146
20% Al_2O_3	0,804	0,00097
33% Al_2O_3	0,812	0,00065

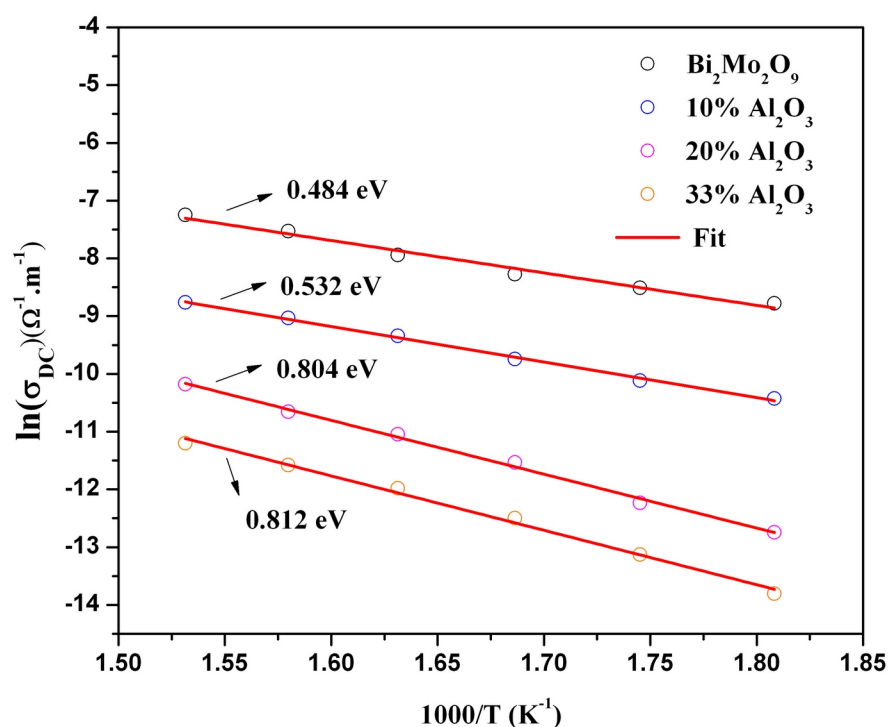
Fonte: Próprio autor

Os dados de σ_{DC} foram ajustados usando a equação de Arrhenius (Guerra, J. D. S.; Portugal, R. J.; Silva, A. C.; Guo, R.; Bhalla, A. S., 2014; Zeb, A. et al., 2023) expresso pela Equação 56.

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (56)$$

onde T é a temperatura em Kelvin, k_B é a constante de Boltzmann, σ_0 é o fator pré-exponencial, e E_a é a energia de ativação. Neste modelo, tanto a energia de ativação quanto o alcance do salto (*hopping range*) são assumidos como independentes da temperatura. A Figura 38 ilustra o gráfico de $\ln(\sigma_{DC})$ versus $1000/T$ a 100 Hz para as amostras compósitas cerâmicas de $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$. Como observado, σ_{DC} aumenta com a temperatura na faixa de 553 K a 653 K, indicando que a condução das amostras são ativadas termicamente. Com a adição de Al_2O_3 , a energia de ativação aumenta de 0,484 eV em $x = 0$ para 0,812 eV em $x = 33\%$ em peso, conforme mostrado na Tabela 12 e na Figura 38. Essa tendência reflete o aumento da resistividade das amostras (Bhalla, A. S., 2014; Zeb, A. et al., 2023) concomitante ao crescimento da concentração de Al_2O_3 .

Figura 38 – Variação da condutividade DC, σ_{DC} , com a inversa da temperatura das amostras de compósito cerâmico $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% em peso de Al_2O_3 , (c) 20% em peso de Al_2O_3 e (d) 33% em peso de Al_2O_3 . As linhas vermelhas correspondem ao melhor ajuste utilizado para o cálculo das energias de ativação.



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 13, nota-se que a composição não influencia de maneira significativa o coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) nas frequências de 1 Hz a 1 MHz. Por exemplo, em 1 MHz, os valores de TCC são inferiores aos de outras frequências, e sua variação é menor para composições de Al_2O_3 entre 20% e 33%. No entanto, o TCC pode reduzir a zero para adições de Al_2O_3 variando de 10% a 20% na frequência de 1 Hz. Em outras frequências, nota-se uma redução do TCC com o crescimento da frequência.

Tabela 13 - Valores de TCC (ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$) para as amostras $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($X=0, 10, 20$ e 33% em peso).

Frequência	BMO	10% Al_2O_3	20% Al_2O_3	33% Al_2O_3
1 Hz	-2,50256E6	-484251,51512	260501,92161	916447,75135
10 Hz	491747,82866	403367,1304	68053,04156	40740,72436
100 Hz	64253,33776	75135,39227	21703,83458	13904,46908

1 KHz	12316,02548	25297,0999	15728,44158	9859,25865
10 KHz	5755,83385	13791,26651	10383,51807	6174,02176
100 KHz	2180,51531	4346,79821	3495,95282	2426,07118
1 MHz	243,89755	309,70361	546,76396	513,80459

Fonte: Próprio autor

Para mitigar os efeitos das variações de temperatura ambiente, o ideal é que o coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) apresente um valor próximo a zero (Fechine et al., 2008). Uma estratégia eficaz para obter um TCC próximo da nulidade envolve a diminuição da porosidade e a adição de materiais com TCC negativo, resultando na formação de um compósito. Em outras aplicações, como nos sensores que respondem a mudanças térmicas, alterações significativas na capacitância podem ser vantajosas.

5.7.3 Circuitos Equivalentes

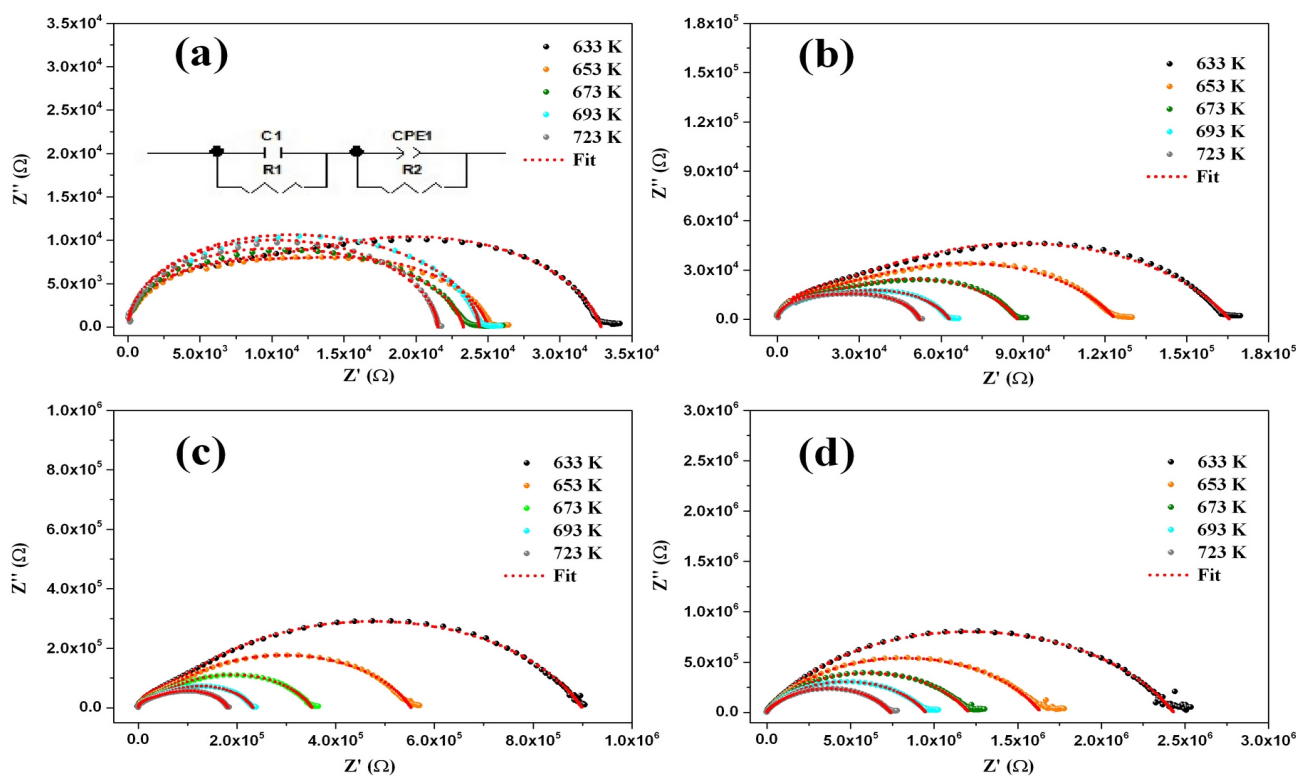
Os gráficos de impedância complexa ($-Z''$ vs. Z') mostram contribuições distintas à condução devido a diferentes processos de relaxação no sistema (Zulueta Et Al., 2022; Barsoukov; Macdonald, 2018). Os diagramas de Nyquist apresentados nas Figuras 39 (a)–(d) exibem arcos semicirculares partem da origem e diminuem de diâmetro com o aumento da temperatura, indicando redução da resistividade associada a grãos e contornos de grão, refletindo maior condutividade elétrica. A presença de dois arcos semicirculares indica duas constantes de tempo de relaxação ($\tau = RC$) em temperaturas abaixo de 653 K (Barsoukov; Macdonald, 2018; Sinclair; West, 1989), onde a relaxação em baixa frequência (LFR) está associada às fronteiras de grão, caracterizadas por maior resistência e capacitância, e a relaxação em alta frequência (HFR) está ligada aos grãos (Gerhardt, 1994). Com o incremento da temperatura de 633 K a 723 K, observa-se aumento da HFR e diminuição da LFR, tendência confirmada na Tabela C1. Os arcos semicirculares fundem-se em um arco único, destacando o predomínio das contribuições dos grãos no processo de condução (Barsoukov; Macdonald, 2018; Bowman et al., 2015). Para concentrações de Al_2O_3 de 10%, 20% e 33% em peso, o arco único sugere aumento geral das resistências dos grãos (R_g) e das fronteiras de grão (R_{gb}), embora ambos diminuam com a temperatura, indicando resposta elétrica dependente da temperatura (Tabela 14).

Foi utilizado um modelo de circuito equivalente para interpretar os diagramas no plano de impedância apresentado nas Figuras 39 (a)–(d). Nesse modelo, R representa resistência, Q é o CPE, e Os subscritos g e gb indicam as contribuições provenientes dos grãos e dos contornos de grão, respectivamente. Os parâmetros elétricos foram extraídos por ajuste dos dados experimentais com o software ZView, resumidos na Tabela 14. O componente CPE (Q_{gb}) caracteriza o comportamento capacitivo não ideal (Mukherjee, R.; Ghosh, B.; Saha, S.; Bharti, C.; Sinha, T. P., 2014), e a capacitância correspondente (C_{gb}) pode ser estimada pela relação apropriada.

$$C_{gb} = Q^{1/n} R^{(1-n)/n}, \quad (57)$$

onde n é um parâmetro empírico ($0 \leq n \leq 1$) que caracteriza a divergência em relação ao comportamento capacitivo ideal. Especificamente, $n = 1$ corresponde a um capacitor ideal, enquanto $n = 0$ descreve um comportamento puramente resistivo (Rafiq, M. A.; Maaz, K.; Karim, S.; Cho, S. O.; Hasan, M. M. et al., 2012).

Figura 39 – Espectro de impedância complexa (gráfico de Nyquist) de $(BMO)_{1-x}:(Al_2O_3)_x$ em (a) BMO puro, (b) 10% de Al_2O_3 , (c) 20% de Al_2O_3 e (d) 33% de Al_2O_3



Fonte: Próprio autor

Tabela 14 - Valores dos parâmetros de impedância em várias temperaturas dos compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ajustados no ZVIEW

Amostras	T (K)	C_g (pF)	R_g (Ω)	Q_1	n_1	C_{gb} (pF)	R_{gb} (Ω)	$\tau_g=R_g*C_g$ (μs)	$\tau_{gb}=R_{gb}*C_{gb}$ (μs)
$\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	633	25,84	9509	6,15E-10	0,871	118,37	23349	0,25	2,76
	653	25,05	9552	5,01E-10	0,887	111,,5	15478	0,24	1,73
	673	24,00	11555	4,33E-10	0,886	90,50	11751	0,28	1,06
	693	21,71	15136	2,13E-10	0,947	102,34	9270	0,33	0,95
	723	21,68	16501	3,23E-10	0,955	173,36	5015	0,36	0,87
10% Al_2O_3	633	10,29	165710	2,10E-09	0,681	25,81	39080	1,70	1,01
	653	10,40	123900	1,97E-09	0,690	27,33	37165	1,29	1,02
	673	10,67	87967	1,31E-09	0,721	27,99	37228	0,94	1,04
	693	10,58	63021	1,07E-09	0,725	22,73	35417	0,67	0,80
	723	10,94	52174	4,24E-10	0,778	19,08	46426	0,57	0,89
20% Al_2O_3	633	7,78	899180	5,06E-10	0,739	16,94	132280	7,00	2,24
	653	7,84	553100	5,66E-10	0,738	17,23	94803	4,33	1,63
	673	7,93	352020	5,84E-10	0,739	17,17	77286	2,79	1,33

	693	8,00	232300	5,40E-10	0,745	16,17	65774	1,86	1,06
	723	8,18	182040	4,30E-10	0,753	14,24	72026	1,49	1,03
33% Al₂O₃	633	5,25	2434100	3,44E-10	0,697	5,06	179430	12,77	0,91
	653	5,35	1639500	3,69E-10	0,698	5,28	149410	8,78	0,79
	673	5,38	1207900	4,35E-10	0,689	5,22	125250	6,50	0,65
	693	5,50	950310	4,96E-10	0,684	5,30	110740	5,23	0,59
	723	5,57	741060	5,42E-10	0,682	5,34	90557	4,13	0,48

Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÃO

As características dielétricas dos compósitos $(\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9, \text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ na faixa de micro-ondas e radiofrequência são significativamente afetadas pelo Al_2O_3 , que diminui a permissividade relativa (ϵ_r) com avanço da frequência do modo TE_{011} . Medições da antena revelaram uma ampla largura de banda operacional (4,07–5,77 GHz) dentro da faixa C, com valores de S_{11} abaixo de -30 dB e ganhos realizados que coincidem de perto com as simulações. A largura de banda atingiu aproximadamente 11%, aprimorada pela menor permissividade e fator de qualidade devido ao Al_2O_3 . Os padrões de radiação demonstraram desempenho consistente com alto ganho (até 5,5 dBi), fortes razões *front-to-back* e eficiências de antena superiores a 93%, independentemente da concentração de Al_2O_3 . Além disso, a incorporação de Al_2O_3 nas cerâmicas à base de BMO influencia de forma significativa seu comportamento elétrico ao modificar as contribuições provenientes dos grãos e dos contornos de grão, aumentar a energia de ativação e potencializar o transporte de carga por meio de mecanismos de salto (*hopping*). Esses resultados evidenciam o potencial desses compósitos para aplicações eletrônicas e dielétricas em altas temperaturas.

Os compósitos $(\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9, \text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ representam um avanço significativo ao combinar baixa temperatura de sinterização (600–700 °C) com propriedades dielétricas ajustáveis na micro-ondas, uma combinação incomum para materiais compatíveis com LTCC. A fase de controle BMO possui uma estrutura monoclinica de grupo espacial P121/n1 calcinado a 600 °C, enquanto a fase Al_2O_3 , uma estrutura hexagonal de grupo espacial R-3cH adicionado a 10, 20 e 33% em peso apresentou um resultado de difração de raios-X com refinamentos de R_{wp} bem abaixo de 15% e GoF próximo de 1. Assim, as fases se ajustaram nos picos dos difratogramas sem deslocamentos de picos e nenhuma fase espúria.

No MEV apresentou nas variações do compósito $(\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9, \text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ resultados esperados, em BMO puro, fase com aspecto liso e denso e grãos bem maiores e poucos poros mostrando uma boa densificação e nas concentrações de 10, 20 e 33% em peso de Al_2O_3 uma segregação das fases com grãos bem menores e aspecto rugoso com números maiores de poros. Ademais, em 20 e 33% de Al_2O_3 apresentam contornos de grãos bem definidos, isolando os grãos que proporciona perdas dielétricas e aumento da porosidade.

Na espectroscopia Raman percebe uma sobreposição dos modos de BMO ao Al_2O_3 , em destaque aos modos de translações Bi-O e Mo-O em bandas baixas, dobramentos de MoO_4 e MoO_6 em bandas intermediárias e estiramentos de MoO_4 e MoO_5 em bandas altas. A simulação no HFSS das amostras obtidas do compósito mostrou bom acoplamento da ARD a energia dado pela sonda com os valores VSWR próximo de 1. A ARD apresentou ganho estável e alta eficiência para qualquer concentração de Al_2O_3 e uma variação da frequência ressonante do modo $\text{HE}_{11\delta}$ de 4,07 a 5,77 GHz.

Nas medidas em micro-ondas observou uma queda da permissividade relativa (ϵ_r) de 33,45 a 12,02, e um aumento das perdas dielétricas ($\text{tg } \delta$) da ordem de 10^{-4} para 10^{-3} atribuído menor densificação, e segregação da fase, e diminuição dos grãos, e contornos de grãos mais definidos com o aumento da concentração da Al_2O_3 . Por outro lado, nas medidas de radiofrequência, amostras mostraram um aumento de permissividade relativa, perdas dielétricas e condutividade DC (σ_{DC}) com o aumento da temperatura de 303 K a 723 K.

O efeito da adição de Al_2O_3 à fase BMO proporcionou um aumento da ativação em 0,484 a 0,812 eV, e a queda da energia de ligação (W_M) de 0,00154 a 0,00065 eV, e uma diminuição nos valores de TCC ($\text{ppm. } ^\circ\text{C}^{-1}$) com aumento da concentração de Al_2O_3 . Obtém o valor zero TCC na variação composicional entre 10% e 20% de Al_2O_3 para frequência de 1 Hz. Além disso, a incorporação de Al_2O_3 melhora a estabilidade térmica (τ_f reduzido de +16,47 para +3,24 $\text{ppm. } ^\circ\text{C}^{-1}$) enquanto permite ajuste controlado da permissividade e da frequência ressonante. No geral, os compósitos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ combinam integridade estrutural, propriedades dielétricas sob medida e desempenho robusto de antena, tornando-os candidatos adequados para integração em sistemas de comunicação em micro-ondas na faixa de banda C e 5G.

REFERÊNCIAS

- AKO, R. T.; UPADHYAY, A.; WITHAYACHUMNANKUL, W.; BHASKARAN, M.; SRIRAM, S. **Dielectrics for terahertz metasurfaces: Material selection and fabrication techniques.** *Advanced Optical Materials*. [s.l.], v. 8, n. 3, art. no. 1900750, 2019.
- AL-DOURI, Y.; AMERI, M.; BOUHEMADOU, A.; BATO, K. M. **Investigation of structural, magneto-electronic, elastic, mechanical and thermoelectric properties of novel lead-free halide double perovskite Cs₂AgFeCl₆: First-principles study.** *Physica Status Solidi B*, [s.l.], v. 256, art. no. 1900131, 2019.
- ALMEIDA, José Silva de. **Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BiNbO₄ e suas aplicações em rádio frequência e antenas.** (Tese de doutorado em Física). Fortaleza, 2011. 132 f.
- AMAN, B.; ACHARYA, S.; REEJA-JAYAN, B. **Making the case for scaling up microwave sintering of ceramics.** *Advanced Engineering Materials*, [s.l.], v. 26, n. 9, 2024.
- AYAPPA, K. G.; DAVIS, H. T.; DAVIS, E. A.; GORDON, J. **Analysis of microwave heating of materials with temperature-dependent properties.** *AIChE Journal*, [s.l.], v. 37, p. 313, 1991.
- BACCARIN, L. I. P.; BRAGANÇA, S. R. **Thermodynamic simulations for optimizing the firing of traditional ceramic formulations using waste glass as a flux.** *Materials Today Communications*. [s.l.], v. 38, p. 107913, 2024.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory: Analysis and Design.** 3rd Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, 2005.
- BALARAMAN, A. Anju; DUTTA, S. **Inorganic dielectric materials for energy storage applications: a review.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, [s.l.], v. 55, art. no. 183002, 2022.
- BARTNIKAS, R. **Engineering Dielectrics Volume IIB Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Measurement Techniques.** [s.l.], ASTM International, 1987.
- BASARGAN, H.; ZSOLT, S.; TÖRÖK, Á. **Evaluation of intelligent transportation system in security consideration.** In: *TRANSBALTICA XI: Transportation Science and Technology: Proceedings of the International Conference TRANSBALTICA, 2-3 May 2019, Vilnius, Lithuania*, p. 273-282, 2020.
- CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering, an Introduction.** 7th ed., [s.l.], Wiley, 2007.
- CHANG, K. **RF and Microwave Wireless Systems.** Texas: Wiley, 2000.

CHATTERJEE, A.; BASAK, T.; AYAPPA, K. G. **Analysis of microwave sintering of ceramics.** *AICHE Journal*, [s.l.], v. 44, p. 2302-2311, 1998.

CHATTERJEE, S.; KUO, Y.; LU, J. **Thermal annealing effect on electrical properties of metal nitride gate electrodes with hafnium oxide gate dielectrics in nano-metric MOS devices.** *Microelectronic Engineering*, [s.l.], v. 85, n. 1, p. 202–209, jan. 2008.

CHEETHAM, A. K. **Solid State Chemistry Techniques.** *In: Cheetham, A. K.; Day, P. (Ed.). Solid State Chemistry Techniques.* Oxford: Oxford Science Publications, 1988. Cap. 2.

CHEN, H.-Y.; SLEIGHT, A. W. **Crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: a selective oxidation catalyst.** *Journal of Solid State Chemistry*, [s.l.], v. 63, Issue 1, p. 70-75.1986.

CHEN, L. F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K. **Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization.** Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

DAKULAGI, V.; BAKHAR, M. **Advances in smart antenna systems for wireless communication.** *Wireless Personal Communications*, [s.l.], v. 110, n. 2, p. 931-957, jan. 2020.

DENG, F. et al. **Quantitative Phase Analysis by the Rietveld Method for Forensic Science.** *Journal of Forensic Sciences*, [s.l.], v. 60, n. 4, p. 1040–1045, jul. 2015.

FECHINE, P. B. A.; MORETZSOHN, R. S. T.; COSTA, R. C. S.; DEROV, J.; STEWART, J. W.; DREHMAN, A. J.; JUNQUEIRA, C.; SOMBRA, A. S. B. **Magneto-dielectric properties of the $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ dielectric ferrite resonator antennas.** *Microwave and Optical Technology Letters*, [s.l.], v. 50, n. 11, p. 2852–2857, nov. 2008.

GEORGE, S.; SEBASTIAN, M. T.; RAMAN, S.; MOHANAN, P. **Novel low loss, low permittivity glass–ceramic composites for LTCC applications.** *International Journal of Applied Ceramic Technology*, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 172–179, jan. 2011.

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

HAN, L.; LI, L. **Integrated wireless communications and wireless power transfer: an overview.** *Physical Communication*, [s.l.], v. 25, p. 555-563, 2017.

HANZAZ, A. A. **Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) for wireless communication packaging and miniaturisation.** *Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists 2012 Vol II, IMECS 2012*, March 14–16, 2012, Hong Kong.

HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E. **Molecular structure of molybdenum oxide in bismuth molybdates by Raman spectroscopy.** Journal of Physical Chemistry, [s.l.], v. 95, n. 26, p. 10763–10772, dez. 1991.

HASSANIEN, A.; AMIN, M. G.; ZHANG, Y. D.; AHMAD, F. **Signaling strategies for dual-function radar communications: an overview.** IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine, [s.l.], v. 31, n. 10, p. 36-45, 2016.

HE, G. et al. **Ultrahigh Q $\text{Sr}_{1+x}\text{Y}_2\text{O}_{4+x}$ ($x = 0\text{--}0.04$) microwave dielectric ceramics for temperature-stable millimeter-wave dielectric resonator antennas.** Journal of Advanced Ceramics, [s.l.], v. 13, n. 2, p. 155–165, 2024.

HE, Z.; ASARE-YEBOAH, K.; BI, S. **Grain boundary engineering for high-mobility organic semiconductors.** Electronics. [s.l.], v. 14, n. 15, 2025.

HUANG, Y.-F.; GU, T.; RUI, G.; SHI, P.; FU, W.; CHEN, L.; LIU, X.; ZENG, J.; KANG, B.; YAN, Z.; STADLER, F. J.; ZHU, L.; KANG, F.; HE, Y.-B. **A relaxor ferroelectric polymer with an ultrahigh dielectric constant for high-energy-density capacitors.** Energy & Environmental Science, [s.l.], v. 14, p. 6021-6029, 2021.

ISHIZAWA, N.; MIYATA, T.; MINATO, I.; MARUMO, F.; IWAI, E. S. **A structural investigation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 2170 K.** Acta Crystallographica Section B, [s.l.], v. 36, n. 2, p. 228–230, 1980.

IWAO, M.; Umayahara, Y.; SHINDO, K. **A LTCC Material with Low Temperature Coefficient of Resonance Frequency.** Key Eng. Mater. [s.l.], v. 301, 105–108, 31 December 2005.

JEBLI, M.; et al. **Structural and morphological studies, and temperature and frequency dependence of AC conductivity in materials.** RSC Advances, [s.l.], v. 11, n. 45, p. 28098-28110, 2021.

JIANG, Y. et al. **Broadband and high-efficiency of garnet-typed ceramic dielectric resonator antenna for 5G/6G communication application.** Ceramics International, [s.l.], v. 48, n. 18, p. 26922-26927, 2022.

KAO, Kwan Chi. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes.** San Diego: Academic Press, 2004. ISBN 0-12-396561-6.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **An introduction to ceramics.** New York: Wiley, 1991.

KUDELSKI A. **Analytical applications of Raman spectroscopy.** Talanta. 2008 Jun 30;76(1):1-8., Epub 2008 Mar 6. PMID: 18585231.

LAVAKUSA, B.; RAMA DEVI, D.; BELACHEW, N.; BASAVAIH, E. K. **Selective synthesis of visible light active γ -bismuth molybdate nanoparticles for efficient**

photocatalytic degradation of methylene blue, reduction of 4-nitrophenol, and antimicrobial activity. RSC Advances, [s.l.], v. 10, n. 60, p. 36636–36643, 2020.

LEE, G. H.; KUMAR, S.; CHOI, H. C.; KIM, K. W. **Wideband High-Gain Double-Sided Dielectric Lens Integrated With a Dual-Bowtie Antenna.** IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters, [s.l.], v. 20, n. 3, p. 293-297, 2021.

LI, P. G.; LEI, M.; TANG, E. W. H. **Raman and photoluminescence properties of α -Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure.** Materials Letters, [s.l.], v. 64, n. 2, p. 161–163, 2010.

LI, W. et al. **Microwave dielectric properties of CaLnNbWO₈ (Ln = La, Nd, and Sm) ceramics for dielectric resonator antenna application.** Journal of the American Ceramic Society, [s.l.], v. 108, n. 6, e20419, 2025.

LUK, K. M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonant Antenna.** Research Studies Press, Hertfordshire, 2003.

MAN, Y.; ZONG, R.; ZHU, E. Y. **Preparation and Photoelectrochemical Properties of Bi₂MoO₆ Films.** Acta Physico-Chimica Sinica, [s.l.], v. 23, n. 11, p. 1671–1676, 2007.

MANU, K. M.; ANJANA, P. S.; SEBASTIAN, M. T. **Low permittivity SrCuSi₄O₁₀–LMZBS glass composite for LTCC applications.** Materials Letters, [s.l.], v. 65, p. 565–567, 2011.

MARIPRASATH, T.; KIRUBAKARAN, V.; MADICHETTY, S.; AMARESH, K. **An experimental study on spectroscopic analysis of alternating liquid dielectrics.** Electrical Engineering, [s.l.], v. 103, p. 921-929, 2020.

MARKENDAHL, J.; LUNDBERG, S.; KORDAS, O.; MOVIN, S. **On the role and potential of IoT in different industries: Analysis of actor cooperation and challenges for introduction of new technology.** In: *2017 Internet of Things Business Models, Users, and Networks, Anais...IEEE*, nov. 2017.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. **Rietveld refinement guidelines.** Journal of Applied Crystallography, [s.l.], v. 32, p. 36-50, 1999.

MOULSON, A. J., HERBERT, J. M. **Electroceramics: materials, properties, applications.** [s.l.], John Wiley & Sons, 2003.

MUKHERJEE, B.; PATEL, P.; MUKHERJEE, J. **A review of the recent advances in dielectric resonator antennas.** Journal of Electromagnetic Waves and Applications, [s.l.], v. 34, n. 9, p. 1095-1158, 2020.

MUNISSO, M. C.; ZHU, W.; PEZZOTTI, G. **Raman tensor analysis of sapphire single crystal and its application to define crystallographic orientation in polycrystalline alumina.** Physica Status Solidi (b), [s.l.], v. 246, n. 8, p. 1893–1900, 2009.

NELO, M.; VAHERA, T.; SIPONKOSKI, T.; JUUTI, J.; JANTUNEN, H. **Ultra-low permittivity ULTCC composite materials**. Applied Physics Letters, [s.l.], v. 118, n. 14, 2021.

NEWNHAM, E. E.; DE HAAN, Y. M. D. **Refinement of the α - Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures**. Zeitschrift für Kristallographie, [s.l.], v. 117, n. 1–6, p. 235–237, 1962.

OHRING, MILTON. **Engineering materials science**. San Diego: Academic Press, 1995. ISBN 0-12-524995-0.

OKU, T.; YAMAMOTO, T.; KAGEYAMA, K. **Dielectric properties of (Zr,Sn)TiO₄ microwave ceramics**. Japanese Journal of Applied Physics, [s.l.], v. 27, n. 6, p. 1138–1142, 1988.

OLIVEIRA, L. S. et al. **Study of the performance of dielectric resonator antennas based on the matrix composite of Al_2O_3 – CaTiO_3** . Microwave and Optical Technology Letters, [s.l.], v. 57, n. 4, p. 963–969, 2015.

OLIVEIRA, R. G. M. de. **Estudos das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ (NN) com daitivo de Bi_2O_3 para aplicações em componentes de rádio frequência e microondas**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

PALANI VELAYUDA SHANMUGASUNDRAM, H. P.; JAYAMANI, E.; SOON, K. H. **A comprehensive review on dielectric composites: Classification of dielectric composites**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, [s.l.], v. 157, art. no. 112075, 2022.

PAN, H.; LI, Y.-P.; ZHANG, E. H.-F. **Design and optimization of circularly polarized dielectric resonator antenna array based on Al_2O_3 ceramic**. Alexandria Engineering Journal, v. 82, p. 154–166, 2023.

PARDAVI, M. H. **Microwave Applications of Soft Ferrites**. Journal of Magnetism end Magnetic Materials., [s.l.], v. 215, p. 171–183, 2000.

PATTERSON, J. D.; BAILEY, B. C. **Solid-State Physics: Introduction to the Theory**. Springer, [s.l.], 2019.

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

PIRES JÚNIOR, G. F. D. M. **Estudo das propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas do compósito cerâmico $(\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22})_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ e sua aplicação em dispositivos de radiofrequência e micro-ondas**. 2014. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia de teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

POOLE, C.; DARWAZEH, I. **Microwave Active Circuit Analysis and Design**. London:Elsevier, 2015.

- PORTO, S. P. S.; KRISHNAN, E. R. **Raman effect of Corundum**. Journal of Chemical Physics, [s.l.], v. 47, n. 3, p. 1009–1012, 1967
- RAJESH, S.; JANTUNEN, H.; LETZ, M.; WILLHELM, S.P. **Low temperature sintering and dielectric properties of Alumina filled Glass composites for LTCC applications**. International Journal of Applied Ceramic Technology, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 52, 2012.
- RAO, K. J.; RAMESH, P. D. **Use of microwaves for the synthesis and processing of materials**. Bulletin of Materials Science, [s.l.], v. 18, p. 447, 1995.
- RAO, U. MOHAN; FOFANA, I.; JAYA, T.; RODRIGUEZ-CELIS, E. M.; JALBERT, J.; PICHER, P. **Alternative dielectric fluids for transformer insulation system: progress, challenges, and future prospects**. IEEE Access, [s.l.], v. 7, p. 184552-184571, 2019.
- RAPPAPORT, T. S. **Wireless communications : principles and practice**. United Kingdom: Prentice Hall, v. 2, 2002.
- RAPPAPORT, T. S.; SUN, S.; MAYZUS, R.; ZHAO, H.; AZAR, Y.; WANG, K.; WONG, G. N.; SCHULZ, J. K.; SAMIMI, M.; GUTIERREZ, F. **Millimeter wave mobile communications for 5G cellular: It will work!** IEEE Access, [s.l.], v. 1, p. 335–349, 2013.
- REANEY, I. M.; IDDLES, D. **Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks**. Journal of the American Ceramic Society, [s.l.], v. 89, n. 7, pp. 2063–2072, jul. 2006.
- REANEY, I. M.; IRELAND, P. T.; COLLIER, R.; IRELAND, D. **Structure-property relationships in microwave dielectrics**. Journal of the European Ceramic Society, [s.l.], v. 26, n. 10–11, p. 1965–1971, 2006.
- REILLY, Lee Martin. **Experimental and computational studies of bismuth molybdates**. London: University College London, 1999.
- REZENDE, Sergio M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. ed., São Paulo, Editora Livraria da Física, 2015.
- SADIKU, Matthew N. O. **Elementos de eletromagnetismo**. 3. ed., Porto Alegre: Bookman, 2012.
- SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista. . Acesso em: 13 mar. 2026. , 1996
- SALES, A. J. M. **Efeitos dos aditivos de cobre(Cu) e zinco(Zn), nas propriedades dielétricas da matriz de BiNbO₄ (BNO), para aplicações em rádio-frequência(RF) e microondas(MW)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de teleinformática) -Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SARAIVA, G. D. et al. **Temperature dependence Raman spectroscopy and DFT calculations of $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$** . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [s.l.], v. 224, 117340, 2020.

SCHANTZ, H. **The Art and Science of Ultrawideband Antennas**, 2. ed., Atlanta: Artech House, 2005.

SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. **Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review**. *International Materials Reviews*, [s.l.], v. 53, n. 2, p. 57-90, 2008.

SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. **Processing and characterization of high-Q microwave dielectrics**. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, [s.l.], v. 9, n. 2, p. 214–225, 2012.

SEBASTIAN, M. T.; JAWAHAR, I. N.; MOHANAN, P. **A novel method of tuning the properties of microwave dielectric resonators**. *Materials Science and Engineering B*, [s.l.], v. 97, n. 3, p. 258-264, fev. 2003.

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.

SEBASTIAN, M. T.; UBIC, R.; JANTUNEN, H. **Microwave materials and applications**. New Delhi, India: John Wiley & Sons, 2017. p. 1-52.

SEBASTIAN, M.T.; JANTUNEN, H. **Low loss dielectric Materials for LTCC Applications**. *International Materials Reviews*, [s.l.], v. 53, p. 57-90, 2008.

SEEVAKAN, K.; MANIKANDAN, A.; DEVENDRAN, P.; SLIMANI, Y.; BAYKAL, A.; ALAGESAN, E. T. **Structural, magnetic and electrochemical characterizations of $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ nanoparticle for supercapacitor application**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [s.l.], v. 486, sep. 2019.

SETHI, A.; SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for microwave applications**. *Journal of the American Ceramic Society*, [s.l.], v. 100, n. 3, p. 1083–1100, 2017.

SHEHBAZ, M.; DU, C.; ZHOU, D.; XIA, S.; XU, Z. **Recent progress in dielectric resonator antenna: materials, designs, fabrications, and their performance**. *Applied Physics Reviews*, [s.l.], v. 10, n. 2, p. 21303, abr. 2023.

SHELTON, R. N.; FLEMING, R. A. **Dielectric resonator materials based on BaTi_4O_9 and $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$** . *Journal of the American Ceramic Society*, [s.l.], v. 50, n. 4, p. 211–216, 1967.

SHIREY, H. M. **Low Temperature synthesis of the microwave dielectric material barium magnesium tantalate (BMT)**. Pittsburgh: University of Pittsburgh, The American Ceramic Society, 2002.

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*, [s.l.], v. 112, n. 7, 2012.

SILVEIRA, P. H. P. M. da; ELTOM, A. E.; LE SENÉCHAL, N. V.; SANTOS, J. L. dos; Gomes, A. V.; SILVA, E. M. H. P. da. **Evaluation of the effect of Fe_2O_3 as a sintering additive on densification, microstructure, and thermal stability of Al_2O_3** . *Advanced Materials & Sustainable Manufacturing*, [s.l.], v. 2, n. 1, p. 10005, 2025.

SULONG, T. A. T.; OSMAN, R. A. M. **Trends of microwave dielectric materials for antenna application**. *AIP Conference Proceedings*, [s.l.], vol. 1756, no. 1, 19 July 2016, <https://doi.org/10.1063/1.4958779>

SUTTON, W. H. **Microwave processing of ceramic materials**. *Journal of the American Ceramic Society*, [s.l.], v. 68, p. 376, 1989.

SVOBODA, J. A.; DORF, R. C. **Introduction to Electric Circuits**. 9. ed., Danvers,: Wiley, 2014.

SVOBODA, J.; RIEDEL, H. **Pore-boundary interactions and evolution equations for the porosity and the grain size during sintering**. *Acta Metallurgica*, [s.l.], v. 40, p. 2829, 1992.

TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e misturas de etanol/água**. 2008. 83f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

TOBY, B. H. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS**. *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 34, n. 2, p. 210–213, abr. 2001.

TORRACA, P. L.; CARUSO, F.; PADOVANI, A.; SPIGA, S.; TALLARIDA, G.; LARCHER, L. **Extraction of defects properties in dielectric materials from I-V curve hysteresis**. *IEEE Electron Device Letters*, [s.l.], v. 42, n. 2, p. 220-223, 2021.

TUMMALA, R. R. **Ceramics and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s**. *J. Am. Ceram. Soc.*, [s.l.], vol. 74, no. 5, pp. 895–908, 1991

ULLAH, U.; MAHYUDDIN, N.; ARIFIN, Z.; ABDULLAH, M. Z.; MARZUKI, A. **Antenna in LTCC technologies: a review and the current state of the art**. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, [s.l.], v. 57, n. 2, p. 241–260, 2015.

LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Report LAUR 86-748. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2000.

WANG, B.; LIANG, G.; JIAO, Y.; GU, A.; LIU, L.; YUAN, L.; ZHANG, W. **Two-layer materials of polyethylene and a carbon nanotube/epoxy composite: Fabrication and origin of high dielectric permittivity**. *Carbon*, [s.l.], v. 54, p. 224-233, 2013.

WANG, B.; LIU, L.; HUANG, L.; CHI, L.; LIANG, G.; YUAN, L.; GU, A. **Fabrication and origin of high-k carbon nanotube/epoxy composites with low dielectric loss through layer-by-layer casting technique.** Carbon, [s.l.], v. 85, p. 28-37, 2015.

WANG, B.; QIN, D.; LIANG, G.; GU, A.; LIU, L.; YUAN, L. **High-k materials with low dielectric loss based on two superposed gradient carbon nanotube/cyanate ester composites.** Journal of Physical Chemistry C, [s.l.], v. 117, p. 15487-15493, 2013.

WANG, D. et al. **Direct integration of cold sintered, temperature-stable $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ - K_2MoO_4 ceramics on printed circuit boards for satellite navigation antennas.** Journal of the European Ceramic Society, [s.l.], v. 40, n. 12, p. 4029–4034, set. 2020.

WANG, D. H.; GOH, W. C.; NING, M.; ONG, C. K. **Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO_3 at room temperature.** Applied Physics Letters, [s.l.], v. 88, n. 21, p. 212907, 22 maio 2006.

WERSING, W. **Microwave ceramics for resonators and filters.** Current Opinion in Solid State and Materials Science, [s.l.], v. 1, n. 5, p. 715–731, out. 1996.

WEST, Anthony R. **Solid state chemistry and its applications**, 2. ed., Chichester: Wiley, 2014. ISBN 978-1-119-94294-8

XIANG LI, LINYI CUI, JIKANG LI, YING CHEN, WEI HAN, SARA SHONKWILER, SARA MCMAINS, **Automation of intercept method for grain size measurement: A topological skeleton approach.** Materials & Design, [s.l.], Vol. 224, 2022.

XIONG, Z. **Research on application of GPS-based wireless communication system in highway landslide.** EURASIP Journal on Wireless Communications and Networking, [s.l.], v. 2021, n. 1, p. 163, 2021.

XU, Z.; CHEN, G.; FERNANDEZ, R.; GAO, Y.; TAFAZOLLI, R. **Enhancement of direct LEO satellite-to-smartphone communications by distributed beamforming.** IEEE Transactions on Vehicular Technology, [s.l.], p. 1-13, 2023.

YOUNG, R. **The Rietveld Method.** Oxford: Oxford University Press, 1993.

ZHANG, LEI; PU, YONGPING; CHEN, MIN. **Complex impedance spectroscopy for capacitive energy-storage ceramics: a review and prospects.** Materials Today Chemistry, [s.l.], v. 28, p. 101353, 2023.

ZHANG, WEI; LI, JIAN; WANG, MING. **Thermal Stability Enhancement by a Cationic Substitution Strategy in Red-Emitting $\text{Eu}_2\text{W}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ Solid-Solution Phosphors.** Journal of Physical Chemistry C, Washington, [s.l.], v. 128, n. 15, p. 8472-8480, 31 jul. 2024.

ZHANG, X. et al. **Ultra sensitive low-frequency visible light dielectric response in doped oxide ceramics.** Nature Communications, [s.l.], v. 16, n. 1, p. 1234, 2025.

ZHOU, D., PANG, L.-X., WANG, D. W., et al. **High Quality Factor, Ultralow Sintering Temperature $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ Microwave Dielectric Ceramics with Ultralow Density for Antenna Substrates.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering, [s.l.], Vol. 6 (8), pp. 11138-11143, 2018.

ZHOU, D.; RANDALL, C. A.; BAKER, A.; WANG, H.; PANG, L.-X.; YAO, X. **Dielectric properties of an ultra-low-temperature cofiring $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ multilayer.** Journal of the American Ceramic Society, [s.l.], v. 93, n. 5, p. 1443–1446, maio 2010.

ZHOU, D.; WANG, H.; PANG, L.-X.; RANDALL, C. A.; YAO, X. **Bi_2O_3 – MoO_3 binary system: an alternative ultralow sintering temperature microwave dielectric.** Journal of the American Ceramic Society, [s.l.], v. 92, n. 10, p. 2242–2246, out. 2009.

ZHOU, D.; WANG, H.; YAO, X.; PANG, L.-X. **Microwave dielectric properties of low temperature firing $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ceramic.** Journal of the American Ceramic Society, [s.l.], v. 91, n. 10, p. 3419–3422, 2008.

APÊNDICE A – PARÂMETROS ESTRUTURAIS DO COMPÓSITO CERÂMICO (BMO)_{1-x}: (Al₂O₃)_x

Tabela A1: Posições atômicas de (BMO)_{1-x}: (Al₂O₃)_x compósitos cerâmicos refinados.

Wyckoff (Átomos (S.O.F))	Parâmetros atômicos*						
4e (Bi1(1.00))							
X	0,8998	0,8998	-	0,8998	-	0,8998	-
Y	0,1209	0,1209	-	0,1209	-	0,1209	-
Z	0,7564	0,7564	-	0,7564	-	0,7564	-
4e (Bi2(1.00))							
X	0,6033	0,6033	-	0,6033	-	0,6033	-
Y	0,1229	0,1229	-	0,1229	-	0,1229	-
Z	0,7583	0,7583	-	0,7583	-	0,7583	-
4e (Bi3(1.00))							
X	0,2559	0,2559	-	0,2559	-	0,2559	-
Y	0,1232	0,1232	-	0,1232	-	0,1232	-
Z	0,7585	0,7585	-	0,7585	-	0,7585	-

4e (Bi4(1.00))

X	0,2530	0,2530	-	0,2530	-	0,2530	-
Y	0,1228	0,1228	-	0,1228	-	0,1228	-
Z	0,4122	0,4122	-	0,4122	-	0,4122	-

4e (Mo1(1.00))

X	0,9173	0,9173	-	0,9173	-	0,9173	-
Y	0,1230	0,1230	-	0,1230	-	0,1230	-
Z	0,0872	0,0872	-	0,0872	-	0,0872	-

4e (Mo2(1.00))

X	0,9216	0,9216	-	0,9216	-	0,9216	-
Y	0,1250	0,1250	-	0,1250	-	0,1250	-
Z	0,4163	0,4163	-	0,4163	-	0,4163	-

4e (Mo3(1.00))

X	0,5893	0,5893	-	0,5893	-	0,5893	-
Y	0,1272	0,1272	-	0,1272	-	0,1272	-

Z	0,0814	0,0814	-	0,0814	-	0,0814	-
4e (Mo4(1.00))							
X	0,5791	0,5791	-	0,5791	-	0,5791	-
Y	0,1321	0,1321	-	0,1321	-	0,1321	-
Z	0,4156	0,4156	-	0,4156	-	0,4156	-
4e (O1(1.00))							
X	0,2520	0,2520	-	0,2520	-	0,2520	-
Y	0,2610	0,2610	-	0,2610	-	0,2610	-
Z	0,2850	0,2850	-	0,2850	-	0,2850	-
4e (O2(1.00))							
X	0,0970	0,0970	-	0,0970	-	0,0970	-
Y	0,3130	0,3130	-	0,3130	-	0,3130	-
Z	0,0500	0,0500	-	0,0500	-	0,0500	-
4e (O3(1.00))							
X	0,4030	0,4030	-	0,4030	-	0,4030	-

Y	0,3080	0,3080	-	0,3080	-	0,3080	-
Z	0,4540	0,4540	-	0,4540	-	0,4540	-
<i>4e (O4(1.00))</i>							
X	0,0560	0,0560	-	0,0560	-	0,0560	-
Y	0,1870	0,1870	-	0,1870	-	0,1870	-
Z	0,3880	0,3880	-	0,3880	-	0,3880	-
<i>4e (O5(1.00))</i>							
X	0,0440	0,0440	-	0,0440	-	0,0440	-
Y	0,0460	0,0460	-	0,0460	-	0,0460	-
Z	0,1120	0,1120	-	0,1120	-	0,1120	-
<i>4e (O6(1.00))</i>							
X	0,4470	0,4470	-	0,4470	-	0,4470	-
Y	0,0660	0,0660	-	0,0660	-	0,0660	-
Z	0,3830	0,3830	-	0,3830	-	0,3830	-

4e (O7(1.00))

X	0,3990	0,3990	-	0,3990	-	0,3990	-
Y	0,4950	0,4950	-	0,4950	-	0,4950	-
Z	0,8200	0,8200	-	0,8200	-	0,8200	-

4e (O81(1.00))

X	0,9620	0,9620	-	0,9620	-	0,9620	-
Y	0,3000	0,3000	-	0,3000	-	0,3000	-
Z	0,5990	0,5990	-	0,5990	-	0,5990	-

4e (O9(1.00))

X	0,1770	0,1770	-	0,1770	-	0,1770	-
Y	0,4890	0,4890	-	0,4890	-	0,4890	-
Z	0,9040	0,9040	-	0,9040	-	0,9040	-

4e (O10(1.00))

X	0,1920	0,1920	-	0,1920	-	0,1920	-
Y	0,9880	0,9880	-	0,9880	-	0,9880	-
Z	0,9030	0,9030	-	0,9030	-	0,9030	-

4e (O11(1.00))

X	0,2550	0,2550	-	0,2550	-	0,2550	-
Y	0,4930	0,4930	-	0,4930	-	0,4930	-
Z	0,2270	0,2270	-	0,2270	-	0,2270	-

4e (O12(1.00))

X	0,4090	0,4090	-	0,4090	-	0,4090	-
Y	0,2570	0,2570	-	0,2570	-	0,2570	-
Z	0,6890	0,6890	-	0,6890	-	0,6890	-

4e (O13(1.00))

X	0,3260	0,3260	-	0,3260	-	0,3260	-
Y	0,2590	0,2590	-	0,2590	-	0,2590	-
Z	0,9010	0,9010	-	0,9010	-	0,9010	-

4e (O14(1.00))

X	0,1050	0,1050	-	0,1050	-	0,1050	-
Y	0,4370	0,4370	-	0,4370	-	0,4370	-

Z	0,4470	0,4470	-	0,4470	-	0,4470	-
4e (O15(1.00))							
X	0,1010	0,1010	-	0,1010	-	0,1010	-
Y	0,2510	0,2510	-	0,2510	-	0,2510	-
Z	0,8150	0,8150	-	0,8150	-	0,8150	-
4e (O16(1.00))							
X	0,4050	0,4050	-	0,4050	-	0,4050	-
Y	0,4440	0,4440	-	0,4440	-	0,4440	-
Z	0,0480	0,0480	-	0,0480	-	0,0480	-
4e (O17(1.00))							
X	0,0930	0,0930	-	0,0930	-	0,0930	-
Y	0,4940	0,4940	-	0,4940	-	0,4940	-
Z	0,6840	0,6840	-	0,6840	-	0,6840	-
4e (O18(1.00))							
X	0,1940	0,1940	-	0,1940	-	0,1940	-

Y	0,2600	0,2600	-	0,2600	-	0,2600	-
Z	0,5960	0,5960	-	0,5960	-	0,5960	-
<i>12c (All(1.00))</i>							
X	-	-	0,0000	-	0,0000	-	0,0000
Y	-	-	0,0000	-	0,0000	-	0,0000
Z	-	-	0,3520	-	0,3520	-	0,3520
<i>18e (O1(1.00))</i>							
X	-	-	0,3060	-	0,3060	-	0,3060
Y	-	-	0,0000	-	0,0000	-	0,0000
Z	-	-	0,2500	-	0,2500	-	0,2500

* BMO - SpacegroupNo=14 HermannMauguin=P12₁/n1 Setting=8 CellChoice=2 UniqueAxis=b Lattice=Monoclinic and Al₂O₃ -
SpacegroupNo=167 Setting=1 HermannMauguin=R-32/c, † Rexp: expected factor, Rwp: weighted profile factor, GoF: goodness of Fit

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE B – PERSPECTIVAS FUTURAS E TRABALHOS DECORRENTES DA TESE

PERSPECTIVAS FUTURAS

Para dar continuidade a contribuição científica dos compósitos cerâmicos $(\text{BMO})_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ será necessário a continuidade dos estudos dessas fases com novas perspectivas, como as contribuições já em andamento citada abaixo, bem como novas sugestões:

- a Obter o compósito por outra rota de síntese para melhor controle da porosidade;
- b Realizar o estudo com espectroscopia de impedância do compósito cerâmico (em andamento);
- c Realizar o estudo da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e Histerese do compósito.

TRABALHOS DECORRENTES DA TESE

➤ ARTIGO PUBLICADO EM REVISTA INTERNACIONAL:

Dielectric performance of $(\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9)_{1-x}:(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ceramic composites for microwave applications, *Materials Science and Engineering: B*, Volume 323, Part A, 2026,, ISSN 0921-5107, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118715>.

Lindemberg S. Oliveira, Marcelo A.S. Silva, Gilberto D. Saraiva, Raí F. Jucá, Antonio S.B. Sombra, Ralph Santos-Oliveira, Danielo G. Gomes, Pierre B.A. Fachine,

Experimental and Theoretical Investigations on the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Dibismuth Dimolybdenum, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol 129/Issue 43, American Chemical Society, ISSN 1932-7447, doi: 10.1021/acs.jpcc.5c04920.

Jucá, Raí F., da Silva Filho, José Gadelha, Oliveira, Lindemberg S., Ramiro de Castro, Antônio Joel, Silva, Marcelo A. S., Sombra, Antonio Sérgio B., Almeida Fachine,

Pierre Basílio, Soares, João Maria, Honorato Barreto, Antônio César, Freire, Paulo T. C., Saraiva, Gilberto Dantas.

➤ ARTIGOS AINDA EM CONSTRUÇÃO:

Effect of Al₂O₃ Addition on the Electrical and Dielectric Properties of Bi₂Mo₂O₉-Based Ceramics

The electrical behavior of (Bi₂Mo₂O₉)_{1-x}:(Al₂O₃)_x ceramic composites (x = 0–33 wt%) was systematically investigated using impedance spectroscopy over the frequency range of 1 Hz to 1 MHz and temperatures from 553 K to 723 K.