



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

**RONALDO GLAUBER MAIA DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DA  
MATRIZ CERÂMICA  $\text{BiVO}_4$  E OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE  $\text{TiO}_2$  E  $\text{CaTiO}_3$  PARA  
APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS**

**FORTALEZA**

**2019**

RONALDO GLAUBER MAIA DE OLIVEIRA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DA MATRIZ  
CERÂMICA  $\text{BiVO}_4$  E OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE  $\text{TiO}_2$  E  $\text{CaTiO}_3$  PARA  
APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- O51e Oliveira, Ronaldo Glauber Maia de.  
Estudo das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica BiVO<sub>4</sub> e os efeitos da adição de TiO<sub>2</sub> e CaTiO<sub>3</sub> para aplicações em engenharia de micro-ondas / Ronaldo Glauber Maia de Oliveira. – 2019.  
144 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.
1. Vanadato de bismuto. 2. Cerâmicas dielétricas. 3. Antenas ressoadoras dielétricas. I. Título.  
CDD 621.38
-

RONALDO GLAUBER MAIA DE OLIVEIRA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DA MATRIZ  
CERÂMICA  $\text{BiVO}_4$  E OS EFEITOS DA ADIÇÃO DE  $\text{TiO}_2$  E  $\text{CaTiO}_3$  PARA  
APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE MICRO-ONDAS

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

Aprovada em: 23/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Victor Alexandrovich Dmitriev  
Universidade Federal do Pará (UFPA)

---

Profa. Dra. Hilma Helena Macedo de Vasconcelos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Prof. Dr. Hugo Enrique Hernandez Figueroa  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Aos meus pais, Taniel e Margarida (in memoriam); aos meus irmãos; a minha esposa, Jucilene; aos meus filhos Mateus e Tiago, e a todos os familiares e amigos que acreditaram em mim.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus a pela saúde, coragem e paz concebida a mim durante a realização do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela orientação, pelo exemplo profissional, competência, presteza e paciência ofertadas.

Ao Dr. Mauro Miguel Costa do Departamento de Física da Universidade Federal do Mato Grosso, pela disponibilidade e importante contribuição prestada nos esclarecimentos dos resultados obtidos usando Espectroscopia de Impedância.

Ao Dr. Marcelo Antônio Santos Silva, pela constante parceria intelectual durante todo o curso.

Ao Departamento de Engenharia de Teleinformática.

A todos os demais colegas do Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM/UFC), pela colaboração incansável, discussões e ideias para este trabalho.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio recebido para realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio ao curso de pós-graduação em Engenharia de Teleinformática.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original."

(Albert Einstein)

## RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as propriedades estruturais e dielétricas da fase monoclinica da matriz cerâmica  $\text{BiVO}_4$  (BVO), com adição em massa de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), nas proporções de 8, 16, 24, 28 e 32%, e titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), de 15, 30, 45, 55 e 60%. O método de reação em estado sólido foi usado para a produção dos pós BVO. Após a calcinação, a  $500^\circ\text{C}$ , foi feita a análise de difração de raios-X para a caracterização da estrutura e da composição das amostras, comprovadas através do refinamento Rietveld. As amostras foram prensadas na forma de cilindros e sinterizadas a  $800^\circ\text{C}$ . O estudo da morfologia foi realizado através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e comparadas usando as medidas de densidade obtidas através da picnometria. A caracterização dielétrica foi realizada nas regiões de radiofrequências (RF) e micro-ondas (MW). Foi feito um estudo das propriedades com variação da temperatura para possível aplicação em dispositivos de RF e MW. O principal foco foi obter componentes dielétricos cerâmicos com constante dielétrica alta, baixas perdas dielétricas, estabilidade térmica, com boa largura de banda, ganho e eficiência. Em temperatura ambiente, na frequência de 1Hz em RF, foi identificado um valor gigante da constante dielétrica ( $\epsilon' = 2,6 \times 10^4$ ), bem acima dos valores encontrados na literatura, da ordem de  $10^2$  numa frequência de 10 Hz, e tangente de perdas dielétricas ( $\text{tg } \delta$ ) da ordem de  $10^{-1}$ . Da análise do comportamento em MW, obtida utilizando-se o método Hakki-Coleman, foi possível verificar uma constante dielétrica de 67 para a amostra pura e 15,75 para a adição de 32% de  $\text{CaTiO}_3$  (CTO) e tangente de perdas dielétricas na ordem de  $10^{-3}$ . A medida do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) mostrou a possibilidade de atingir a estabilidade térmica ( $\tau_f = 0$ ). Obteve-se um  $\tau_f = -244,02 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  para o BVO e  $-69 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  e  $-2,75 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  para a adição de 22,8% de  $\text{TiO}_2$  e 16% de CTO, respectivamente. A partir de 16% de CTO, os valores de  $\tau_f$  oscilam entre  $-79,06$  e  $-43,99 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , enquanto a adição de  $\text{TiO}_2$  manteve-se crescente. Simulações numéricas foram realizadas, mostrando razoável concordância com os dados experimentais. As cerâmicas são úteis para a aplicação em dispositivos de antenas, em sistemas de comunicações via satélite, radar, recepção de rádio.

**Palavras-chave:** Vanadato de bismuto; Cerâmicas dielétricas; Antenas ressoadoras dielétricas.



## ABSTRACT

In this study the structural and dielectric properties of the ceramic matrix monoclinic phase  $\text{BiVO}_4$  (BVO) were investigated with mass addition of titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) in the proportions of 8, 16, 24, 28 and 32wt.%, and calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) of 15, 30, 45, 55 and 60wt.%. The solid-state reaction method was used for the production of powders BVO. After calcination at  $500^\circ\text{C}$ , X-ray diffraction analysis was performed to characterize the structure and composition of the samples, proven through refinement Rietveld. The samples were pressed in the form of cylinders at  $800^\circ\text{C}$ . The study of the morphology was performed through Scanning Electron Microscopy (MEV) and the samples were compared using the density measurements obtained through the pycnometry. The dielectric characterization was performed in the radiofrequency regions (RF) and microwave (MW). A study of properties with temperature variation was made through possible application in RF and MW. The main objective was to obtain ceramic dielectric components with high dielectric constant, low dielectric losses, thermal stability, good bandwidth, gain and efficiency. At ambient temperature at 1Hz in RF, a giant dielectric constant value was identified ( $\epsilon' = 2,6 \times 10^4$ ), higher than the values found in the literature, of the order of 102 at a frequency of 10 Hz, and tangent of dielectric losses ( $\tan \delta$ ) of the order of  $10^{-1}$ . From the analysis of the behavior in MW, obtained using the Hakki-Coleman, it was possible to verify a dielectric constant of 67 in the pure sample and 15,75 in the addition of 32% of  $\text{CaTiO}_3$  (CTO) tangent of dielectric losses in the order of  $10^{-3}$ . The measurement of the temperature coefficient of the resonant frequency ( $\tau_f$ ) showed the possibility of achieving thermal stability ( $\tau_f = 0$ ). There was obtained  $\tau_f = -244,02 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  to BVO and  $-69 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  and  $-2,75 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  for the addition of 22,8% of  $\text{TiO}_2$  and 16% of CTO, respectively. From 16% of CTO, the values of  $\tau_f$  oscillate between  $-79.06$  and  $-43.99 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ , while the addition of  $\text{TiO}_2$  kept growing. Numerical simulations were performed showing reasonable agreement with the experimental data. Ceramics are useful for application in antenna devices, in satellite communications systems, radar, radio reception.

**Keywords:** Bismuth vanadate; Dielectric ceramics; Dielectric resonating antennas.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- a) Scheelite monoclinica, b) Scheelite tetragonal e c) Tetragonal zircon.....	20
Figura 2 - Modelos ideais de óxidos do tipo $ABO_4$ com estrutura scheelite.....	21
Figura 3 - Estrutura cristalina de $BiVO_4$ (Estrutura monoclinica, grupo espacial $I2/a$ ).....	22
Figura 4 - Estrutura do $BiVO_4$ .....	23
Figura 5 - Geometria da lei de Bragg's para a difração de raios X (planos de cristal hkl) ..	28
Figura 6 - Ilustração dos quatro principais mecanismos de polarização .....	34
Figura 7 - Campo elétrico uniforme manifestado dentro de um capacitor.....	36
Figura 8 - Desenvolvimento de polarização por um processo de difusão lenta .....	37
Figura 9 - a) Componentes reais e imaginárias da $\epsilon'$ e b) $\epsilon''$ x $\epsilon'$ no modelo de Debye .....	41
Figura 10 - a) $\epsilon''$ x f, b) $\epsilon' \times f$ e c) $\epsilon' \times \epsilon''$ associado ao modelo Cole-Cole.....	43
Figura 11 - a) $\epsilon''$ x f, b) $\epsilon' \times f$ e c) $\epsilon' \times \epsilon''$ associado ao modelo Cole-Davidson.....	44
Figura 12 - a) $\epsilon''$ x f, b) $\epsilon' \times f$ e c) $\epsilon' \times \epsilon''$ associado ao modelo Havriliak-Negami.....	46
Figura 13 - a) $\epsilon''$ , b) $\epsilon' \times f$ e c) plano de $\epsilon''$ x $\epsilon'$ associado ao modelo Havriliak-Negami.....	46
Figura 14 - Modelos de circuitos.....	47
Figura 15 - Plano complexo do número complexo Z.....	48
Figura 16 - Modelo de circuito simples. a) e b) Em série, c) e d) Em paralelo.....	50
Figura 17 - Modelo de circuito simples a) e b) Em série, b) e d) Em paralelo.....	51
Figura 18 - a) Estrutura com três RC em série, b) Diagrama de Nyquist.....	52
Figura 19 - Diagrama de impedância complexa com três semicírculos .....	52
Figura 20 - Esquemas gráficos de impedâncias experimentais .....	53
Figura 21 - Determinação de $\Delta f$ para a medição do fator de qualidade.....	55
Figura 22 - Estrutura para medidas de $\epsilon'$ e $tg \delta$ pelo método Hakki e Coleman.....	56
Figura 23 - Configuração experimental para a medição do $\tau_f$ .....	58
Figura 24 - Importantes formas geométricas para as DRA .....	61
Figura 25 - DRA cilíndrica vista. a) diagonal superior, b) lateral e c) lateral ampliada .....	62
Figura 26 - Fluxograma do procedimento experimental. ....	68
Figura 27 - (a) Moinho, (b) Recipiente para a moagem mecânica dos óxidos.....	70
Figura 28 - Difractogramas da amostra BVO calcinada em várias temperaturas .....	77
Figura 29 - Difractogramas da amostra padrão e do pó BVO calcinado .....	78
Figura 30 - Padrões de difração do refinamento de Rietveld para o pó do BVO.....	79
Figura 31 - Difractogramas da matriz BVO adicionada com $TiO_2$ e sinterizadas a $800^\circ C$ .....	80
Figura 32 - Difractogramas da matriz BVO adicionada com CTO e sinterizadas a $800^\circ C$ .....	81

Figura 33 - $\sigma'_{AC} \times f$ em temperatura ambiente para todas as amostras sinterizadas a 800°C	85
Figura 34 - $M' \times f$ para BVO, BVO-TiO <sub>2</sub> e BVO-CTO a 30°C	86
Figura 35 - $M'' \times f$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C	87
Figura 36 - $\varepsilon' \times f$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C	88
Figura 37 - $tg \delta' \times f$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32 sinterizadas a 800°C	90
Figura 38 - $\sigma_{AC} \times f$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C	92
Figura 39 - $Z' \times f$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C	93
Figura 40 - $Z'' \times f$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C	94
Figura 41 - $Z' \times Z''$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C	96
Figura 42 - $M' \times f$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C	99
Figura 43 - $M'' \times f$ para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C	100
Figura 44 - $\sigma_{DC}$ e $f_{max} \times 10^3/T$ para BVO, BVT e BVC, sinterizadas a 800°C	101
Figura 45 - Variação da capacitância com a temperatura (TCC). a) BVT e b) BVC	102
Figura 46 - Ajuste para identificar o modelo de relaxação dielétrica	104
Figura 47 - Resultados que simulam os circuitos equivalentes	105
Figura 48 - Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os resultados ( $R - CPE$ )	106
Figura 49 - $\tau_f$ das amostras BVO, BVO-TiO <sub>2</sub> e BVO-CTO sinterizadas a 800°C	110
Figura 50 - Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra BVO, BVT e BVC	111
Figura 51 - $S_{11}$ para as DRA com dados experimentais e simulados. a) BVT e b) BVC	112
Figura 52 - $Z'$ , experimental e simulada dos ressoadores dielétricos a) BVT e b) BVC	115
Figura 53 - Cartas de Smith para as DRA, BVO, BVT e BVC	115
Figura 54 - Padrão de radiação modelo para as antenas, por simulação numérica	117
Figura 55 - Ganho total da DRA monopolo (BVO e BVO-TiO <sub>2</sub> )	118

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre as grandezas e medidas de impedância complexa.....	40
Tabela 2 - Significado físico do coeficiente $q$ para valores de $n$ .....	49
Tabela 3 - Sequência de parâmetros no refinamento das amostras.....	71
Tabela 4 - Identificação da série cerâmica BVO produzida com as respectivas adições.....	72
Tabela 5 - Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do BVO.....	78
Tabela 6 - Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do BVO.....	78
Tabela 7 - Parâmetros refinados para o BVO.....	79
Tabela 8 - Parâmetros refinados para o BVO-TiO <sub>2</sub> e BVO-CTO.....	81
Tabela 9 - Densidade experimental, teórica e densificação (%) de todas as amostras.....	83
Tabela 10 - Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e tangente de perdas dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) em RF.....	84
Tabela 11 - Valores de $\epsilon'$ e $\text{tg } \delta$ em função da temperatura em 1 Hz.....	91
Tabela 12 - Valores de $Z'$ ( $\Omega$ ) e $\sigma$ ( $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ ) em função da temperatura em 1 Hz.....	97
Tabela 13 - Valores de TCC (ppm/°C) para as amostras BVO e BVO-TiO <sub>2</sub> .....	103
Tabela 14 - Valores de TCC (ppm/°C) para as amostras BVO e BVO-CTO.....	103
Tabela 15 - Resultados dos ajustes de $\alpha$ , $\beta$ e $\tau$ para as amostras BVO, BVT e BVC.....	104
Tabela 16 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente para BVO.....	106
Tabela 17 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente à temperatura ambiente.....	107
Tabela 18 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente à temperatura de 300°C.....	107
Tabela 19 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente à temperatura de 460°C.....	108
Tabela 20 - Valores das medidas obtidas na região de micro-ondas.....	109
Tabela 21 - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS.....	113
Tabela 22 - Valores experimentais e simulados do $S_{11}$ (em dB) das antenas.....	114
Tabela 23 - $f_r$ , (BW) em -10 dB com valores experimentais e simulados.....	114
Tabela 24 - Características da linha de transmissão obtidos da carta de Smith.....	116
Tabela 25 - Ganho, diretividade, potência de entrada, eficiência de radiação.....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	do inglês <i>alternate current</i>
BW	do inglês <i>Bandwidth</i>
CPE	do inglês <i>constant-phase element</i>
DC	do inglês <i>direct current</i> )
DRA	do inglês <i>Dielectric Ressonator antenna</i>
EDX	Detector de energia dispersiva
EI	Espectroscopia de Impedância
HEM	Modo Elétrico Híbrido
HFSS	do inglês <i>Ansoft's High Frequency Structure Simulator</i>
ICDD	do inglês <i>International Center for Diffraction Data</i>
ICSD	do inglês <i>Inorganic crystal structure database</i>
ITS	do inglês <i>Intelligent Transport Systems</i>
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais
LTCC	do inglês <i>Low Temperature Co-fired Ceramic</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEF	Método de elementos finitos
MW	do inglês <i>microwave</i>
PVA	Álcool Polivinílico
RD	Ressorador Dielétrico
RF	Radiofrequência
Rwp	do inglês ( <i>weighted residual error</i> )
TCC	Coefficiente de Variação da Capacitância com a Temperatura
TE	Modo transversal elétrico
TM	Modo transversal magnético
VSWR	do inglês <i>Voltage standing wave radio</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Área de um capacitor de placas planas paralelas
$C$	Capacitância
$C^*$	Capacitância elétrica complexa
$C'$	Parte real da capacitância
$C''$	Partes real da capacitância
$D$	Distância entre duas placas paralelas no capacitor ou espessura do dielétrico
$D$	Diâmetro do disco elétrico usado no ressoador
$G^*$	Condutância elétrica complexa
$G'$	Parte real da condutância
$G''$	Parte imaginária da condutância
$I$	Corrente que flui pelo sistema
$I^*$	Corrente complexa
$I_0$	Amplitude de corrente
$Y$	Admitância
$Y^*$	Admitância elétrica complexa
$Y'$	Parte real da Admitância
$Y''$	Parte imaginária da Admitância
$J_{0, 1 e 2}$	Funções de Bessel de ordem zero, um e dois
$K_{0, 1 e 2}$	Funções de Bessel modificadas de ordem zero, um e dois
$L$	Comprimento do ressoador dielétrico
$L$	Indutância
$l$	Variações longitudinais do campo
$m$	Massa
$m'_a$	Massa de água deslocada
$m_a$	Massa de água
$m_s$	Massa do sólido
$m_{p(a+s)}$	Massa do sistema água e sólido contidos no picnômetro
$n$	Número inteiro
$n$	Expoente do CPE que caracteriza a mudança de fase
$P_d$	Polarização difusa
$P_{ds}$	Polarização difusa final estática

$Q$	Carga elétrica
$Q(t)$	Carga remanescente no tempo
$Q_0$	Carga original
$q$	Fator de proporcionalidade com valores numéricos para o CPE
$Q_L$	Perda total do sistema
$Q_u$	Fator de qualidade descarregado
$Q_d$	Perdas dielétricas
$Q_c$	Perdas devido a condutividade das placas metálicas
$Q_r$	Perdas por radiação
$Q_{ext}$	Perdas devido ao acoplamento externo
$R$	Raio do semicírculo no modelo Debye
$R$	Elemento que impõe uma resistência à passagem de elétrons
$R_L$	Resistência elétrica no comprimento do fio
$R_P$	Resistência em paralelo
$r_s$	Resistência em série
$R_{Exp}$	Fator R esperado
$S_{11}$	Coefficiente de reflexão
$t$	Tempo
$T_c$	Temperatura de Curie
$v$	Volume
$v_s$	Volume do sólido
$v'_a$	Volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro
$v$	Volume do capacitor
$V$	Diferença de potencial aplicada ou tensão
$V^*$	Tensão complexa
$V_0$	Amplitude de tensão
$Z$	Impedância
$Z^*$	Impedância complexa
$ Z^* $	Módulo da impedância complexa
$Z'$	Parte real da impedância
$Z''$	Parte imaginária da impedância
$\alpha$	Parâmetro que depende da geometria, do comprimento de onda
$\alpha_L$	Coefficiente de expansão linear

$\vec{B}$	Densidade de fluxo magnético ou indução magnética
$\beta$	Parâmetro que depende da geometria, do comprimento de onda
$\vec{D}$	Densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico
$\varepsilon$	Constante dielétrica
$\varepsilon_0$	Constante dielétrica absoluta no vácuo
$\varepsilon_s$	Constante dielétrica estática em baixas frequências
$\varepsilon_\infty$	Constante dielétrica estática em altas frequências
$\varepsilon^*$	Constante dielétrica relativa complexa
$\varepsilon'$	Parte real da constante dielétrica
$\varepsilon''$	Parte imaginária da constante dielétrica
$\vec{E}$	Vetor campo elétrico
$\vec{H}$	Campo magnético
$\vec{J}$	Vetor denominado densidade de corrente elétrica
$\eta$	Eficiência
$tg \delta$	Tangente de perda dielétrica
$\Delta f$	Largura de banda
$\tau$	Tempo de relaxação dielétrica do material
$\tau_f$	Coefficiente de Temperatura da Frequência de Ressonância
$\mu$	Permeabilidade para um metal não magnético
$\sigma$	Condutividade
$\rho$	Densidade
$\rho_s$	Densidade do sólido
$\rho_a$	Densidade da água a temperatura ambiente
$\rho$	Resistividade
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_0$	Comprimento de onda ressonante no espaço livre
$\lambda_g$	Comprimento de onda orientador de uma onda numa haste dielétrica infinita
$\chi$	Fator de qualidade do ajuste
$\omega$	Frequência angular
$\phi$	Ângulo de fase entre a corrente e a tensão complexas



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>1.1</b>	<b>Motivação para o trabalho e justificativa</b> .....	18
<b>1.2</b>	<b>Estrutura do trabalho</b> .....	19
<b>1.3</b>	<b>Materiais cerâmicos de estrutura scheelite</b> .....	20
<b>1.4</b>	<b>Cerâmicas de estrutura cristalina <math>ABO_4</math></b> .....	21
<b>1.5</b>	<b>Cerâmica Vanadato de Bismuto (<math>BiVO_4</math>)</b> .....	22
<b>1.6</b>	<b>Adições para o BVO</b> .....	23
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	25
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	25
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	25
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	26
<b>3.1</b>	<b>Materiais Dielétricos</b> .....	26
<b>3.2</b>	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	28
<b>3.3</b>	<b>Picnometria</b> .....	30
<b>3.4</b>	<b>Capacitores</b> .....	31
<b>3.5</b>	<b>Relaxação Dielétrica</b> .....	33
<b>3.6.</b>	<b>Espectroscopia de Impedância</b> .....	37
<b>3.6.1</b>	<i>Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância</i> .....	38
<b>3.6.2</b>	<i>Modelo de Debye</i> .....	41
<b>3.6.3</b>	<i>Modelos Não Debye</i> .....	42
<b>3.6.3.1</b>	<i>Modelo de Cole-Cole</i> .....	42
<b>3.6.3.2</b>	<i>Modelo de Cole-Davidson</i> .....	44
<b>3.6.3.3</b>	<i>Modelo de Havriliak-Negami</i> .....	45
<b>3.7</b>	<b>Circuitos Equivalentes</b> .....	46
<b>3.8</b>	<b>Estudo das propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas</b> .....	54
<b>3.8.1</b>	<i>O método Hakki-Coleman</i> .....	56
<b>3.8.2</b>	<b>Coeficiente de temperatura na frequência ressonante (<math>\tau_f</math>)</b> .....	58
<b>3.8.3</b>	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	59
<b>3.8.4</b>	<i>Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRA)</i> .....	60
<b>3.8.4.1</b>	<i>Análise da DRA cilíndrica</i> .....	62
<b>3.8.4.2</b>	<i>Simulação numérica</i> .....	64
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	68

4.1	Preparação do BiVO <sub>4</sub> .....	69
4.2	Caracterização estrutural do BVO .....	70
4.2.1	<i>Difração de Raios-X</i> .....	70
4.2.2	<i>Identificação estrutural e refinamento</i> .....	71
4.3	Fabricação de amostras cerâmicas de BVO com adições de TiO <sub>2</sub> e CTO.....	72
4.4	Medidas em radiofrequência .....	73
4.4.1	<i>Em temperatura ambiente</i> .....	73
4.4.2	<i>Com variação de temperatura</i> .....	73
4.5	Obtenção do circuito equivalente.....	74
4.6	Medidas em Micro-ondas.....	74
4.6.1	<i>Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (<math>\tau_f</math>)</i> .....	75
4.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
4.8	Medidas e simulação numérica das Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)..	75
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	77
5.1	Caracterização estrutural das amostras.....	77
5.1.1	<i>Difração de Raio-X e Refinamento do BVO</i> .....	77
5.1.2	<i>Análise da difração de Raio-X das amostras com adição de TiO<sub>2</sub> e CTO</i> .....	80
5.2	Resultados da picnometria das amostras BVO, BVO-TiO <sub>2</sub> e BVO-CTO .....	82
5.3	Análise dielétrica em radiofrequência .....	83
5.3.1	<i>RF à temperatura ambiente</i> .....	83
5.3.2	<i>RF com variação de temperatura</i> .....	88
5.4	Identificação do modelo não Debye para algumas das cerâmicas estudadas .	104
5.5	Circuitos Equivalentes .....	105
5.6	Análise em Micro-ondas.....	108
5.6.1	<i>Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (<math>\tau_f</math>)</i> .....	109
5.7	Microestrutura.....	110
5.8	Simulação das amostras usando o HFSS.....	112
7	<b>CONCLUSÕES</b> .....	119
8	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	123
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	124
	<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA</b> .....	132
	<b>ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICO INTERNACIONAL</b> .....	132
	<b>PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE</b> .....	136
	<b>OUTROS ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓD. INTERNACIONAIS</b> ...	140

<b>ARTIGOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS.....</b>	<b>142</b>
<b>PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE .....</b>	<b>142</b>

## **1 INTRODUÇÃO**

Desde a antiguidade, diversos materiais fazem parte da vida cotidiana do homem, incluindo os materiais cerâmicos. Com o passar dos anos, a evolução do conhecimento humano, perpassando a idade da pedra, bronze, ferro até os tempos modernos, mostra o avanço na produção e utilização dos diversos materiais, objetivando a melhoria da qualidade de vida da humanidade. Estes novos materiais incluem diversos metais e tipos de cerâmicas, onde os cientistas descobriram que com a interação entre materiais diferentes, pode-se produzir novos materiais com características estruturais relativamente específicas, como propriedades mecânicas, elétricas, óticas, magnéticas e térmicas, que possam satisfazer as necessidades da sociedade moderna (LUK; LEUNG, 2003; WILLIAM D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Considerando que desde a década de 60, tem havido em alta velocidade, a crescente necessidade de novas tecnologias para atender as demandas de mercado, principalmente na produção de equipamentos e componentes que operem em frequências bem definidas, focados no desenvolvimento e aprimoramento de produtos de informática e comunicação, tais como: condensadores, condutores, memórias, atuadores e displays entre outros, é destacada a importância de estudar criteriosamente as diversas possibilidades utilizando materiais diferente.

Com o aumento da demanda por dispositivos eletrônicos de alta velocidade e circuitos de alta frequência, a caracterização das propriedades de novos materiais cerâmicos torna-se essencial para o avanço nos processos de fabricação destes dispositivos, operando na faixa de Radiofrequência (RF) e Micro-ondas (MW) (OLIVEIRA, 2012), sendo relevante neste processo, baixa temperatura de sinterização dos materiais para serem utilizados em “circuitos integrados híbridos”, encapsulados em cerâmica, onde componentes eletrônicos são integrados a componentes microeletrônicos. Neste contexto, materiais cerâmicos dielétricos são utilizados e estudados, destacando-se por suas propriedades elétricas e possibilidades de aplicações (SALES, 2011).

### **1.1 Motivação para o trabalho e justificativa**

Nos últimos anos, o setor de comunicações tem crescido, alimentado por melhorias na fabricação de circuitos digitais de radiofrequência e também de micro-ondas, bem como pela integração de circuitos em grande escala e tecnologias de miniaturização que

tornam os equipamentos ainda menores, mais baratos e mais confiáveis (MARKENDAHL et al., 2017). Esta demanda exige materiais que ofereçam maior largura de banda para a telefonia celular, aumento na transmissão de pacotes de dados para fotos e vídeos de alta resolução, televisão operando na faixa de micro-ondas e sistemas de internet e intranet que buscam cada vez mais transmissão de dados de alta velocidade através de roteadores sem fio (RAPPAPORT, 2002; RAPPAPORT et al., 2013).

Neste contexto, aparecem os materiais dielétricos desempenhando um papel fundamental na sociedade global. A fim de atender às especificações dos sistemas atuais e futuros, são necessários componentes de micro-ondas aprimorados ou novos baseados em materiais dielétricos dedicados e novos projetos. O recente progresso na telecomunicação por micro-ondas, radiodifusão por satélite e sistemas inteligentes de transporte (ITS) resultou em uma crescente demanda por ressonadores dielétricos (RD) (SEBASTIAN; UBIC; JANTUNEN, 2017).

Este trabalho teve como motivação o desenvolvimento de material com baixa temperatura de sinterização, de fácil fabricação e que possuísse características termoestáveis em radiofrequência com Coeficiente de Variação da Capacitância com a Temperatura (TCC) próximo de zero e em micro-ondas, com  $\tau_f$  na faixa de  $-10$  ppm/°C a  $+10$  ppm/°C e que funcione eficientemente como capacitores e antena ressoadora dielétrica (DRA). Portanto, o BVO se apresenta como candidato a matriz de estudo, principalmente pela sua baixa temperatura de sinterização (LTCC) e na literatura ter-se apenas o estudo de algumas propriedades elétricas e dielétricas do BVO em RF e MW, mas, não há um estudo detalhado em RF, principalmente em temperatura ambiente nem o comportamento como circuito equivalente e DRA. Para que se tenha a estabilidade térmica desejada, pode-se fazer adições de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$  (CTO). Ressalta-se ainda que a literatura não registra, para as adições propostas, estudo em RF, Circuitos Equivalentes, DRA e nem em MW.

Uma vasta literatura destaca as vantagens de dispositivos que apresentam estas características de estabilidade térmica. Neste caso, as aplicações são várias na área de engenharia de micro-ondas incluindo a área militar ou espacial, telecomunicações, células de combustível, supercondutividade, entre outras.

## **1.2 Estrutura do trabalho**

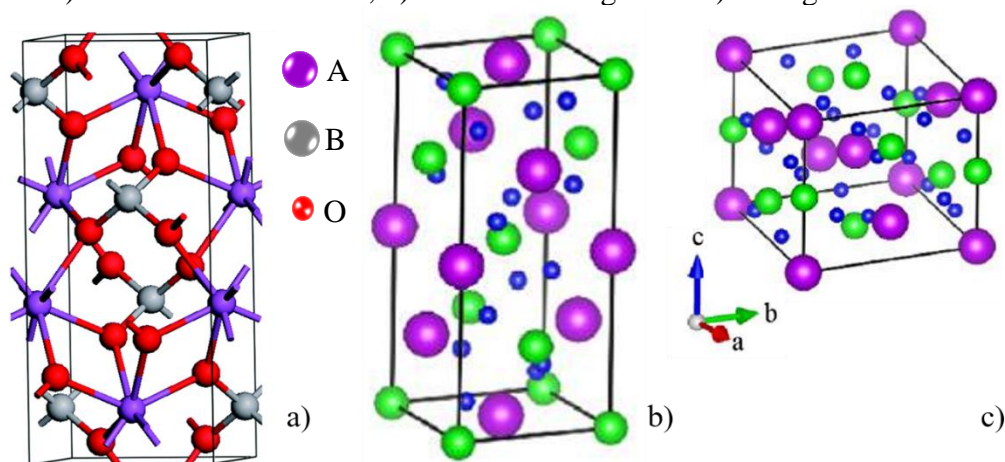
Este trabalho está organizado em nove capítulos. O primeiro capítulo faz uma apresentação do trabalho, motivação, caracterização de materiais cerâmicos do tipo Scheelite

com estrutura  $ABO_4$ , trata da estrutura  $BiVO_4$  (BVO) e as possíveis adições. O segundo capítulo traz a justificativa do trabalho e seus objetivos são apresentados no capítulo 3. A fundamentação teórica é dada no capítulo 4, abordando materiais dielétricos, difração de Raios-X, picnometria, capacitores, tipos de relaxação, espectroscopia de impedância, circuitos equivalentes, micro-ondas e simulação numérica. Em seguida, os procedimentos experimentais, no capítulo 5, onde é descrito todo o processo de pesquisa, produção e análise das amostras BVO,  $BVO-TiO_2$  (BVT) e  $BVO-CaTiO_3$  (BVC). Já o capítulo 6 aborda os resultados e discussões em função das medidas obtidas experimentalmente. O capítulo 7 apresenta as conclusões do trabalho, seguidas das perspectivas futuras e a produção decorrente do estudo.

### 1.3 Materiais cerâmicos de estrutura scheelite

Os materiais com estrutura scheelite apresentam condução iônica e eletrônica mistas, características importantes e de interesse para aplicação como catalisadores em materiais oxidados. Também são possíveis candidatos para uso como eletrólitos ou materiais catódicos em células de combustível de óxido sólido (HOFFART et al., 1994), normalmente ocorrendo a adsorção de oxigênio na reação catódica em sistemas eletroquímicos. Este é um tipo de estrutura muito simples e flexível para a substituição. Dependendo da composição, as scheelites podem ser essencialmente inativos ou altamente ativos (SLEIGHT; LINN, 1976).

Figura 1- a) Scheelite monoclinica, b) Scheelite tetragonal e c) Tetragonal zircon



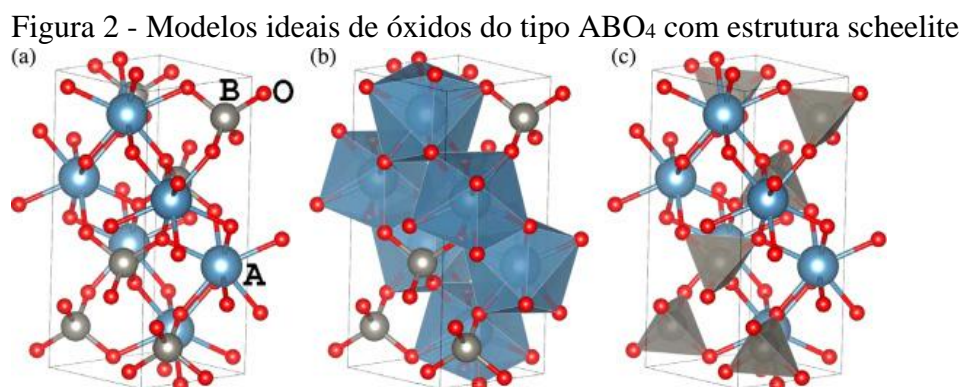
Fonte: a) Liu (2015), b) Yue (2016) e c) Yue (2016).

Na literatura, há registro de três fases, scheelite monoclinica, scheelite tetragonal e tetragonal zircon, de estrutura da célula unitária para BVO como mostra a Fig. 1. A transição de fase reversível no BVO ocorre entre estrutura de scheelite monoclinica e estrutura de scheelite tetragonal a cerca de 255°C, transitando de uma fase ferroelástica para paraelástica, enquanto que a transição irreversível da estrutura do tipo tetragonal zircon para o BVO monoclinico ocorre após o tratamento térmico a 400-500°C (POOKMANEE; KOJINOK; PHANICHPHANT, 2012), quando preparado por reação de estado sólido em altas temperaturas (BHATTACHARYA; MALLICK; HARTRIDGE, 1997).

A estrutura de BVO de tipo scheelite consiste em tetraedros VO<sub>4</sub> isolados que estão conectados a um canto por dodecaedro BiO<sub>8</sub> (LIU et al., 2015), ou seja, a estrutura scheelite pode ser representada pela fórmula geral para óxidos do tipo ABO<sub>4</sub>. Portanto o cátion (A) é coordenado para oito oxigênios de oito diferentes tetraedros, com simetria da estrutura scheelite centrada no corpo tetragonal (SLEIGHT; LINN, 1976).

#### 1.4 Cerâmicas de estrutura cristalina ABO<sub>4</sub>

O termo ABO<sub>4</sub> é uma classificação geral. A e B são dois elementos não necessariamente diferentes combinados com oxigênio. Pode-se destacar como exemplos, CaWO<sub>4</sub>, SrMoO<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub> e BiVO<sub>4</sub>. Estes podem ser agrupados de acordo com as valências de A e B como compostos I-VII, II-VI, III-V e IV-IV, como pode ser visto na Fig. 2. A abordagem desta estequiometria é importante para diferenciar os tipos de valências que separam íons em metais com e sem transição (VORRES, 1962).



Fonte: Toblero (2015).

Estas estruturas são muito usadas por serem consideradas fotocatalisadores ideais. Elas possuem uma área de superfície específica elevada, baixo tamanho de cristalito e uma

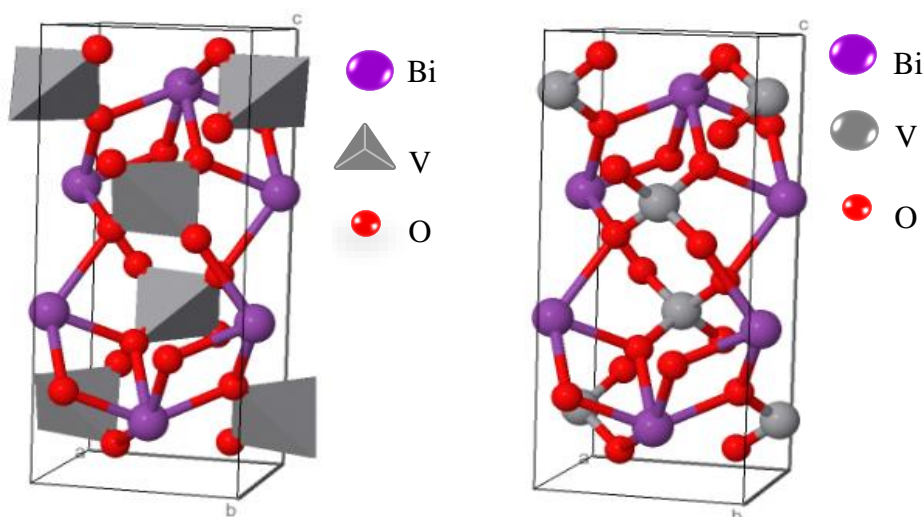
eficiente separação de cargas que facilitam a realização da oxidação/redução de poluentes adsorvidos na sua superfície (LUÉVANO-HIPÓLITO; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, 2017).

### 1.5 Cerâmica Vanadato de Bismuto ( $\text{BiVO}_4$ )

Cerâmicas dielétricas a base de pentóxido de vanádio são boas candidatas como materiais de LTCC, por conta do seu baixo ponto de fusão em torno de  $690^\circ\text{C}$ . Cerâmicas dielétricas a base de pentóxido de vanádio são boas candidatas como materiais de LTCC, por conta do seu baixo ponto de fusão em torno de  $690^\circ\text{C}$ . Estas, quando associado ao óxido de bismuto, mudam de estado em aproximadamente  $817^\circ\text{C}$ , podendo apresentar propriedades fotocatalíticas, ferroelásticas, dielétricas e uso em pigmentos. O  $\text{BiVO}_4$  monoclinico possui uma constante dielétrica em micro-ondas alta ( $\epsilon'$ )  $\sim 68$  e um fator de qualidade ( $Q_f$ )  $\sim 8,000$  GHz, o que o torna um forte candidato para aplicações de dispositivos de micro-ondas (ressoadores dielétricos) e rádio frequência (capacitores) (SLEIGHT; LINN, 1976; VALANT; SUVOROV, 2004; YU; KUDO, 2006).

A estrutura de cristal BVO é mostrada na Fig. 3, onde os íons  $\text{V}^{5+}$  estão localizados em sítios tetragonais e a estrutura  $\text{Bi}^{3+}$  apresenta um número de 12 coordenadas em uma estrutura monoclinica (OLIVEIRA et al., 2017).

Figura 3 - Estrutura cristalina de  $\text{BiVO}_4$  (Estrutura monoclinica, grupo espacial  $I2/a$ )



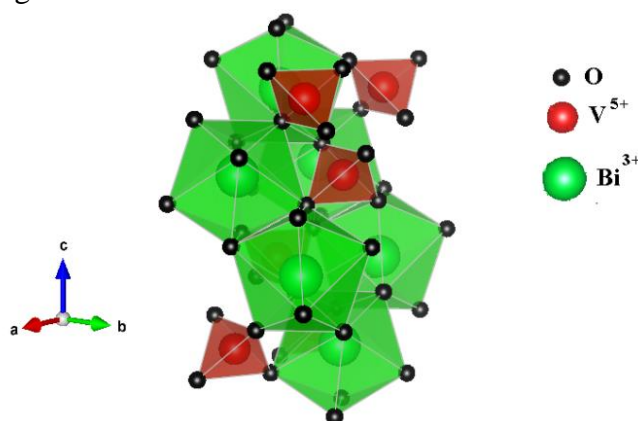
Fonte: elaborada pelo autor.



Pertencentes à família  $ABO_4$ , mostrada na Fig. 4, as cerâmicas a base de vanadado de bismuto são exploradas como potenciais dielétricos para LTCC por reagirem com temperatura de sinterização menor que  $900^\circ\text{C}$  (GU et al., 2015).

A matriz BVO estudada neste trabalho, é resultado da mistura de  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  e caracterizada por fase monoclínica, pertencente ao grupo espacial  $I2/a$ . As estruturas scheelite do tipo  $ABO_4$ , a qual o BVO pertence, podem ser relacionadas com luminescência e possível comportamento ferroelétrico (LU, 1986). Outros cristais simples de estrutura semelhante, como  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$  e  $\text{PbWO}_4$ , também apresentam medidas de condutividade elétrica em temperaturas moderadas, por conta da condução de íons de oxigênio.

Figura 4 - Estrutura do  $\text{BiVO}_4$



Fonte: elaborada pelo autor.

A adição de óxidos de baixo ponto de fusão é popularmente adotada para reduzir a temperatura de sinterização de materiais dielétricos e é o método mais usado para obtenção de melhorias na densificação e nas propriedades dielétricas de cerâmicas (OLIVEIRA, 2012).

### 1.6 Adições para o BVO

A matriz cerâmica BVO é bastante estudada na literatura, especialmente com foco em aplicação em fotocatalizadores, por geralmente ser aceito que o mecanismo de oxidação parcial pode envolver o transporte de vagas de íons de oxigênio do interior para as regiões de superfície dos cristalitos do catalisador de óxido, o que é novamente indicativo do transporte relativamente fácil de vagas de íons de oxigênio nestes materiais (LU, 1986).

Alguns estudos também descrevem na literatura as propriedades dielétricas e elétricas do BVO, aplicados na região de micro-ondas e radiofrequência. No entanto, não constam estudos com as adições que se trabalhou nesta pesquisa: óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e

titanato de cálcio (CTO). Para além das características descritas acima, analisou-se o comportamento dos compósitos como ressoadores dielétricos e as especificidades para o funcionamento em circuitos eletrônicos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é estudar as propriedades elétricas e dielétricas da matriz cerâmica  $\text{BiVO}_4$  adicionada com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$ , buscando avaliar sua potencial aplicação como dispositivos que operam na faixa de radiofrequência e micro-ondas, tais como capacitores e antenas ressoadoras dielétricas (RD).

O desenvolvimento destes materiais será realizado com o intuito de elaborar compósitos termoestáveis na faixa de radiofrequência e micro-ondas, para aplicação como capacitores e antenas, respectivamente.

### 2.2 Objetivos específicos

- Estudar a matriz cerâmica  $\text{BiVO}_4$  em suas características e aplicações;
- Produzir a matriz cerâmica  $\text{BiVO}_4$ , com a adição de  $\text{TiO}_2$  e a mistura com CTO;
- Identificar a fase e a estrutura da matriz, adição e mistura através da difração de Raio x em conjunto com o refinamento Rietveld;
- Avaliar as superfícies das amostras através da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Fazer um estudo completo das amostras na região de radiofrequência e micro-ondas;
- Estudar características importantes do material como densidade, constante dielétrica, tangente de perda, condutividade, TCC,  $\tau_f$ , Espectroscopia de Impedância (EI), simulações de antenas e circuito elétrico;
- Fazer um estudo dedicado da estabilidade térmica do material, na faixa de micro-ondas e radiofrequência;
- Analisar o funcionamento dos compósitos como DRA;
- Identificar as grandezas envolvidas nos circuitos equivalentes a serem trabalhados;
- Avaliar os resultados e apresentar perspectivas futuras do trabalho.

A seguir fundamentaremos todo o trabalho de pesquisa, com a apresentação dos respectivos procedimentos experimentais, resultados e as sucessivas conclusões.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Materiais Dielétricos

Derivada do prefixo Grego *dia*, a palavra dielétrica significa “através de”, mas, dielétrico é referido ao material que permite a passagem do campo elétrico ou fluxo elétrico e não de partículas, ou seja, o dielétrico não permite a passagem de nenhuma partícula, incluindo o elétron. Assim, não há a condução de corrente elétrica. Todo material dielétrico real é imperfeito, e assim, permite em certo nível a passagem de pequena quantidade de partículas (OLIVEIRA, 2012).

Mesmo pertencentes à família dos materiais caracterizados como bons isolantes, os materiais dielétricos apresentam um comportamento condutivo quando submetidos a campos elétricos, magnéticos ou eletromagnéticos. Tal condutividade pode ser observada através de polarização induzida e quando submetidos a campos elétricos, a polarização varia linearmente com o campo, magnetização se submetidos a campos magnéticos e irradiação quando submetidos à excitação eletromagnética, entre outras. Os principais materiais dielétricos pertencem à classe de materiais cerâmicos e são normalmente chamados de Eletrocerâmicos. Eles são amplamente utilizados em circuitos de micro-ondas, osciladores, filtros (RD), antenas dielétricas, capacitores e outros dispositivos que constituem os equipamentos eletrônicos e de telecomunicação (SANTOS, 2009).

Para Patterson e Bailey (2005, p. 509 e 510), alguns materiais sólidos apresentam comportamento dielétrico que podem ser de quatro tipos:

➤ Polarização da nuvem eletrônica em torno dos átomos.

Quando um campo elétrico externo é aplicado, a nuvem eletrônica é distorcida. A polarização resultante está diretamente relacionada à constante dielétrica. Anormalidades podem ser identificadas na constante dielétrica ou no índice de refração na frequência de ressonância e para os sólidos em frequências muito baixas.

➤ Movimento dos íons carregados.

Este efeito ocorre principalmente em cristais iônicos em que os íons positivos e negativos podem se mover uns com os outros e assim polarizar o cristal.

➤ Rotação de moléculas com momentos de dipolo permanentes.

Em um campo elétrico, os dipolos tendem a se alinhar com os campos elétricos, enquanto os efeitos térmicos tendem a se opor a esse alinhamento e, portanto, o fenômeno depende da temperatura.

➤ Blindagem dielétrica de gás eletrônico.

Este fenômeno é interessante para os metais, pois envolve interações de Coulomb em nuvens de gás de elétrons. Esta técnica de utilização da constante dielétrica com frequência depende do vetor onda (PATTERSON; BAILEY, 2005).

O comportamento dos campos eletromagnéticos e suas interações com a natureza podem ser representados pelas equações de Maxwell, caracterizando os fenômenos eletromagnéticos. A relação de  $\vec{B}$  com o  $\vec{H}$ ,  $\vec{D}$  com  $\vec{E}$ , e  $\vec{J}$  com  $\vec{E}$ , são dados por:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (2)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3)$$

onde:

$\vec{B}$  é a densidade de fluxo magnético ou indução magnética;  $\mu$  é a permeabilidade magnética;  $\vec{H}$  é o campo magnético;  $\vec{D}$  é a densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico;  $\varepsilon$  é a constante dielétrica;  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico;  $\vec{J}$  é o vetor denominado densidade de corrente elétrica e  $\sigma$  é a condutividade do material.

A explicação das propriedades físicas dos materiais é feita através da estrutura atômica identificada na teoria microscópica, representada aqui, pelos parâmetros:  $\mu$ ,  $\varepsilon$  e  $\sigma$ . A natureza desses parâmetros é diretamente associada com o efeito agregado de deformação da estrutura atômica e ao movimento de portadores de carga causado por campos eletromagnéticos.

Grande quantidade de fenômenos eletromagnéticos pode ser representada com poucas variáveis. É comum usarmos os valores relativos de  $\mu$  e  $\varepsilon$  que são dados por:

$$\mu = \mu' \mu_0 \Rightarrow \mu' = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (4)$$

$$\varepsilon = \varepsilon' \varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (5)$$

Precisamos lembrar que  $\mu'$  e  $\varepsilon'$  são respectivamente, permeabilidade e constante dielétrica relativa (ou simplesmente constante dielétrica) e geralmente caracterizam as propriedades eletromagnéticas dos materiais. A dependência destes parâmetros com algumas variáveis físicas tais como temperatura, densidade, a intensidade de campo e frequência, deixa em aberto as possibilidades de resposta do material quanto a sua estrutura interna. No espaço livre, permeabilidade e constante dielétrica valem respectivamente:  $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ H.m}^{-1}$  e  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ .

### 3.2 Difração de Raios-X (DRX)

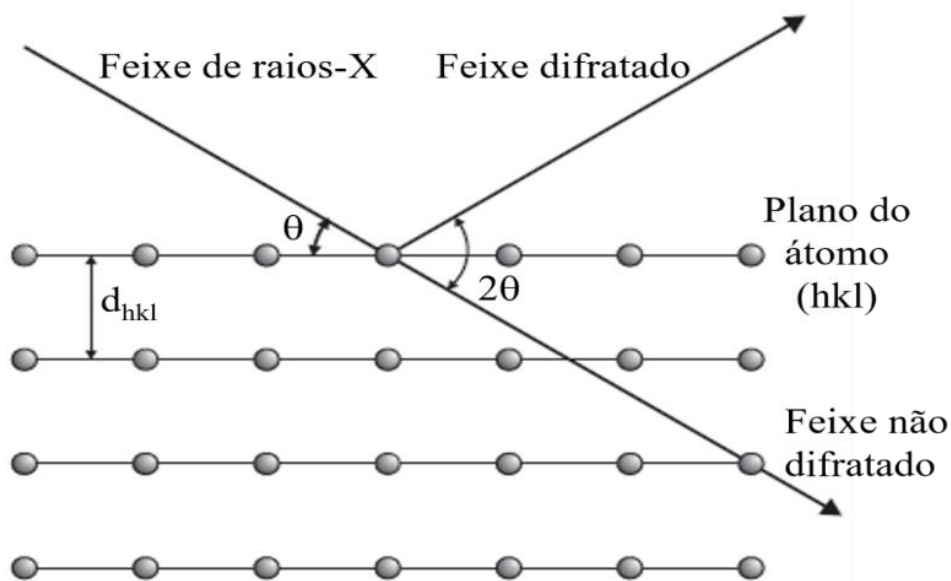
A difração de Raios-X (DRX) em pó uma técnica usada para determinar a estrutura com a respectiva fase de um material cristalino, sua orientação, tamanho do cristalito, tensão, densidade de deslocamento e distâncias inter-reticulares, assim como os elementos que fazem parte dos compósitos (RAJALINGAM, 2015). Para a melhor eficiência desta técnica analítica, o pó deve estar finamente moído, homogeneizado e com massa média bem definida.

O princípio fundamental da DRX é que a interação de raios incidentes com a amostra produz um raio difratado quando a Lei de Bragg é satisfeita. A Lei de Bragg é dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (6)$$

onde  $n$  um número inteiro de o comprimento de onda da radiação eletromagnética ( $\lambda$ ) com o ângulo de difração ( $\theta$ ), normalmente é conhecido como ângulo de Bragg e o espaçamento interplanar da rede em uma amostra cristalina, ou seja, a separação perpendicular ( $d_{hkl}$ ), (TILLEY, 2006).

Figura 5 - Geometria da lei de Bragg's para a difração de raios X (planos de cristal hkl)



Fonte: Tilley (2006).

Os raios-X difratados são então detectados, processados e contados, ao digitalizar a amostra através de um ângulo no intervalo de  $2\theta$ , como mostra a Fig. 5. Todas as possíveis direções de difração da rede devem ser atingidas devido à distribuição aleatória do material em pó. A conversão dos picos de difração em d-espaçamentos, permite a identificação do mineral, pois, cada mineral tem um conjunto de espaçamentos d únicos.

O método Rietveld foi inicialmente desenvolvido como um método de refinamento de estruturas cristalinas usando dados de difração. É um processo de minimização complexa que leva em consideração a soma das diferenças ponderadas e quadradas entre intensidades observadas e calculadas a cada passo em um padrão. O método Rietveld requer um conhecimento da estrutura cristalina aproximada de todas as fases de interesse (não necessariamente todas as fases presentes) em uma mistura (LIFSHIN, 1999).

Para o início do procedimento de refinamento, alguns principais parâmetros precisam ser ajustados, dos quais destacamos:

- Parâmetros de estrutura;
- Posições atômicas;
- Ocupações do sítio atômico;
- Parâmetros vibratórios térmicos atômicos, isotrópicos ou anisotrópicos;
- Perfil incluindo u, v, w e assimetria.

Os dados de entrada para um refinamento são semelhantes aos necessários para calcular um padrão de difração, isto é, simetria de grupo espacial, posições atômicas, ocupação do sítio e parâmetros de rede (LIFSHIN, 1999).

Com respeito ao método de Rietveld, os requisitos básicos para o refinamento são: medidas precisas de intensidade dadas no intervalo  $2\theta$  e um modelo próximo a estrutura real do cristal (SCHERRER, 1918).

Os parâmetros u, v e w de uma amostra padrão podem ser obtidos a partir do refinamento de Rietveld, obedecendo a Eq. (7):

$$\beta_{ins} = \sqrt{utg^2\theta + vtg\theta + w} \quad (7)$$

onde  $\beta_{inst}$  é a largura característica do instrumento.

Outra característica importante obtida no refinamento é o erro residual ( $R_{WP}$ ), que é um fator de confiança do refinamento é determinado pela Eq. (8).

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_i^{Obs} - Y_i^{Calc})}{\sum_i w_i (Y_i^{Obs})}} \quad (8)$$

onde  $Y_i^{Obs}$  e  $Y_i^{Calc}$  são as intensidades observadas e calculadas para cada ponto e  $w_i = \frac{1}{Y_i^{Obs}}$  é o peso médio (ponderação) para cada ponto.  $R_{wp}$  é o peso residual. Já o fator  $R$  esperado ( $R_{Exp}$ ) identifica se o modelo é ideal para um dado padrão de difração observado, ou seja, para um bom refinamento o fator  $R_{Exp}$  deve sempre se aproximar do  $R_{wp}$  como mostra a Eq. (9).

$$R_{Exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (Y_i^{Obs})}} \quad (9)$$

Outro parâmetro de extrema importância para o refinamento é o  $\chi^2$  conhecido como “Goodness of Fit”, também conhecido como parâmetro G ou  $S_{GOF}$ , que é representado pela Eq. (10):

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (Y_i^{Calc} - Y_i^{Obs})^2}{N - P} \Rightarrow \chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{Exp}} \right)^2 \quad (10)$$

Um bom refinamento pelo método de Rietveld depende das condições relacionadas ao método e de condições não relacionadas, como preparação da amostra e contaminações com outros agentes, podendo afetar diretamente o refinamento.

### 3.3 Picnometria

A picnometria é um método usado para medida de densidade, também conhecido como método de Arquimedes. Tal técnica é utilizada para determinar a densidade das cerâmicas e comparar suas densificações com os resultados teóricos (OLIVEIRA, 2012).

Ao utilizar o princípio de Arquimedes, temos de acordo com a Eq. (11), que o volume do sólido é igual ao volume da água deslocada com a adição do sólido:

$$v_s = v'_a \quad (11)$$

Onde:

$v_s$  = volume do sólido (cm<sup>3</sup>),  $v'_a$  = volume de água deslocada com adição do sólido no picnômetro (cm<sup>3</sup>).

E a massa da água deslocada será apresentada pela Eq. (12):



$$m'_a = m_a + (m_s - m_{p(a+s)}) \quad (122)$$

Sendo:

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

E finalmente na Eq. (13) teremos a equação para o cálculo da densidade de amostra com qualquer geometria:

$$\rho_s = \frac{m_s \cdot \rho_a}{m_a + (m_s - m_{p(a+s)})} \quad (133)$$

Para tal equação:

$\rho_s$  = densidade do sólido (g/cm<sup>3</sup>),  $\rho_a$  = densidade da água a 25°C (g/cm<sup>3</sup>).

A massa do sólido é determinada utilizando uma balança analítica de precisão, bem como a massa do picnômetro vazio e contendo água destilada (OLIVEIRA, 2012).

### 3.4 Capacitores

Os capacitores executam importantes funções nos circuitos elétricos e eletrônicos, realizando diversas atividades que incluem o bloqueio, acoplamento e desacoplamento, separação, corrente alternada (AC) – corrente contínua (DC), filtragem, armazenamento de energia, etc. Eles bloqueiam a corrente contínua, mas permitem a passagem de corrente alternada, portanto podem acoplar correntes alternadas de um trecho de circuito a outro, desacoplando a componente DC (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os materiais dielétricos são considerados isolantes elétricos, embora seja possível sua polarização na presença de um campo elétrico. Este fenômeno da polarização, que é o resultado do estímulo e orientação dos dipolos elétricos (eletrônicos, iônicos e orientação), explica a capacidade dos dielétricos para aumentar a quantidade de carga que pode ser armazenada nos capacitores, onde a eficiência pode ser determinada em termos de uma constante dielétrica. Nem todos os tipos de polarização precisam estar presentes em um dielétrico, no entanto, alternar campos elétricos para um tipo de polarização específico contribui para a polarização total, pois a constante dielétrica depende da frequência e cada

mecanismo de polarização deixa de funcionar quando a frequência de campo aplicada excede a sua frequência de relaxamento (WILLIAM D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Nos materiais dielétricos, a resistividade DC tem um valor finito, no entanto, um capacitor carregado irá descarregar gradualmente através de sua própria resistência de acordo com a Eq. (14):

$$Q(t) = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (144)$$

em que a carga remanescente no tempo  $t$  é  $Q(t)$ ,  $Q_0$  é a carga original e  $\tau = R_L C$  é a constante de tempo do capacitor ou tempo de relaxação dielétrica do material.  $\tau$  irá depender somente do material dielétrico, evidenciado pela Eq. (15):

$$\tau = R_L C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \rho \quad (1515)$$

Embora a análise acima seja aplicável para a grande maioria dos capacitores, há exceções, por exemplo, para altas tensões de trabalho, maiores que 1 kV, a resistência DC pode ser determinada considerando que as superfícies externas dos eletrodos devem estar sempre secas e limpas (MOULSON; HERBERT, 2003) e ainda, perdas dielétricas sob um campo elétrico AC.

Para Kao (2004), também deve ser observado que:

As derivações e os eletrodos sempre apresentam uma indutância  $L$  no circuito. É por isso que um capacitor possui uma frequência de ressonância que pode ser muito alta, dependendo do valor de  $L$ . Para aplicações gerais, é importante manter o valor da indutância indesejada  $L$  tão pequena quanto possível.

Sabendo que a capacitância dos capacitores depende da temperatura, principalmente em materiais ferroelétricos, do campo elétrico aplicado e da frequência, tornando-se possível suportar uma pequena alteração no campo elétrico e na frequência. Para capacitores de alta constante dielétrica, é aconselhável usar material com pequeno coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) (KAO, 2004).

O TCC é definido de acordo com a Eq. (16):

$$TCC = \frac{1}{C} \frac{dC}{dT} \quad (166)$$

Que pode ser escrito em função do coeficiente de temperatura da constante dielétrica (TCD) e do coeficiente de expansão linear ( $\alpha_L$ ), mostrada na Eq. (17):

$$TCC = \frac{I \partial \varepsilon'}{\varepsilon' \partial T} + \frac{I \partial A}{A \partial T} - \frac{I \partial d}{d \partial T} \Rightarrow TCC = TCD + \alpha_L \quad (1717)$$

Se o capacitor é preenchido com um dielétrico comum, seu efeito pode ser levado em consideração através da introdução da constante dielétrica relativa complexa que é dada por:  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ , em que  $\varepsilon'$  é a parte real da constante dielétrica, e  $\varepsilon''$  a parte imaginária, conhecida como fator de perdas dielétricas devido à polarização e ao movimento dos dipolos elétricos. O processo de reordenamento dos dipolos elétricos do material dielétrico, promove dissipação de parte da energia do campo elétrico aplicado, o que nos leva ao conceito de perda dielétrica, representada pela Eq. (18):

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

Esta “tangente de perdas” ( $tg \delta$ ), também conhecida por “fator de dissipação” representa a relação entre a energia dissipada e a energia acumulada no dielétrico.

Quando uma tensão AC é aplicada a um capacitor ideal, nenhuma energia é dissipada, no entanto, na prática, há dissipação que depende do material. Às vezes é oportuno desconsiderar as perdas no capacitor e tratá-lo como capacitor ideal. Para isso é necessário “desviar” estas perdas por uma resistência em paralelo ( $R_p$ ) ou em uma resistência série ( $r_s$ ).

Na seção a seguir, iremos descrever o efeito da relaxação dielétrica em um material dielétrico.

### 3.5 Relaxação Dielétrica

O fenômeno da relaxação dielétrica em sólidos é um dos temas mais em física e engenharia de materiais, cuja história remonta dos gregos antigos até hoje e cujo entendimento teórico não oferece uma solução completamente satisfatória (JONSCHER, 1999).

Através do estudo da relaxação dielétrica é possível compreender a natureza e a origem das perdas dielétricas, que podem ser úteis na determinação da estrutura e defeitos nos sólidos (ATTIA; SEYAM; NEMR, 2018).

A relaxação dielétrica em materiais é caracterizada por uma defasagem na frequência de um grupo de dipolos, em relação ao tempo, quando submetido à aplicação de um campo externo. Quando uma tensão alternada é aplicada a uma amostra, os dipolos responsáveis pela polarização não são mais capazes de acompanhar as oscilações do campo elétrico em certas frequências. A reversão de campo e a reorientação de dipolos que ficam

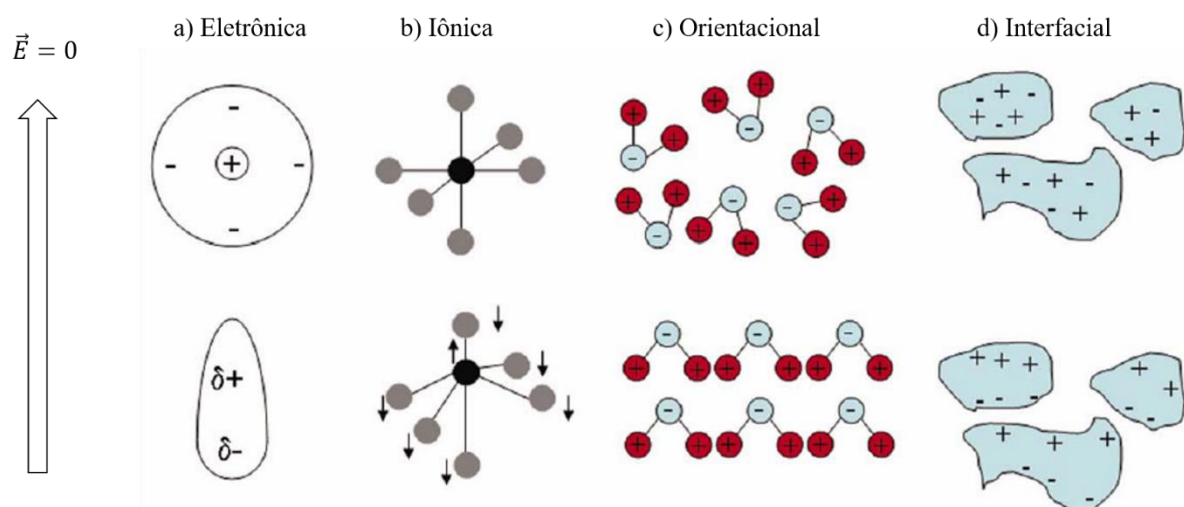
fora de fase originam uma dissipação de energia. Ao longo de uma grande faixa de frequências, diferentes tipos de polarizações causam várias regiões de dispersão e na frequência crítica a polarização característica de cada contribuição do mecanismo depende da natureza dos dipolos. A dissipação de energia, que está diretamente relacionada com as perdas dielétricas, pode ser caracterizada por alguns fatores (OLIVEIRA, 2012):

- a) perda associada a processos ressonantes, características do deslocamento elástico de íons e elétrons,
- b) perdas dipolares, devido à reorientação do momento dipolar ou o deslocamento dos íons entre duas posições de equilíbrio.

Para os materiais sólidos, os mecanismos de relaxação dielétrica são muito sensíveis a fatores como, temperatura, campo elétrico, substituições iônicas, defeitos estruturais, etc. Os defeitos dependem da heterogeneidade intrínseca, extrínseca e envolvem tratamentos térmicos especiais, substituições iônicas, aditivos no tamanho do grão e a natureza do contorno de grão (SALES, 2011).

Em materiais cerâmicos, a dispersão dos íons ao longo da amostra e a redistribuição da carga espacial difusa, são causadas pela aplicação de um campo elétrico alternado. Esse processo leva um tempo considerável para a nova distribuição de carga estabelecer-se após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado de tempo de relaxação (SALES, 2011).

Figura 6 - Ilustração dos quatro principais mecanismos de polarização



Fonte: Webb (2011).

A aplicação de um campo elétrico não representa a instantaneidade da polarização em um dielétrico devido à inércia das cargas elétricas do material. Existem alguns mecanismos de polarização elétrica, seja nos moderados campos elétricos ou em materiais com condutividade muito baixa, levando à dispersão dielétrica e a dissipação de energia (KAO, 2004), dentre elas, podemos destacar:

- a) A polarização eletrônica ou polarização óptica mostrada na Fig. 6a, pode aparecer diante da ação de um campo elétrico causando uma deformação ou translação na distribuição, inicialmente simétrica, das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas. As cargas positivas e negativas não são mais coincidentes espacialmente (WEBB, 2011);
- b) A Fig. 6b mostra a polarização atômica ou iônica, onde o campo elétrico faz com que os átomos ou íons de uma molécula poliatômica sejam deslocados em relação a outros átomos ou íons da molécula. Como essa polarização é uma distorção dos modos normais de vibração da rede cristalina, ela é considerada uma polarização vibracional e é intensificada com o aumento da temperatura;
- c) A polarização orientacional, representada na Fig. 6c, ocorre apenas em materiais constituídos por moléculas ou partículas com um momento de dipolo permanente. É um processo de rotação, que encontra não só a resistência devido à agitação térmica, mas também devido à inércia da resistência das moléculas circundantes (KAO, 2004);
- d) As polarizações de cargas espacial e interfacial ocorrem principalmente em materiais amorfos ou em policristalinos sólidos, como mostra a Fig. (6d). Portadores de carga, que podem ser injetados no material a partir dos contatos elétricos, podem ficar presos na estrutura sólida do material (uma barreira de potencial, possivelmente um contorno de grão) ou nas interfaces, ficando impossibilitados de alguma movimentação ou de libertar-se. Como a distribuição de campo fica distorcida, a constante dielétrica do material será alterada (MOULSON; HERBERT, 2003).
- e) A polarização dipolar, onde as forças moleculares não impedem os dipolos de se orientarem de acordo com o campo. Ao aumentar a temperatura, diminuem as forças moleculares e a viscosidade da substância, de forma que se intensifica a polarização dipolar, ao mesmo tempo em que aumenta a energia dos movimentos térmicos das moléculas, o que faz diminuir a influência orientadora do campo;

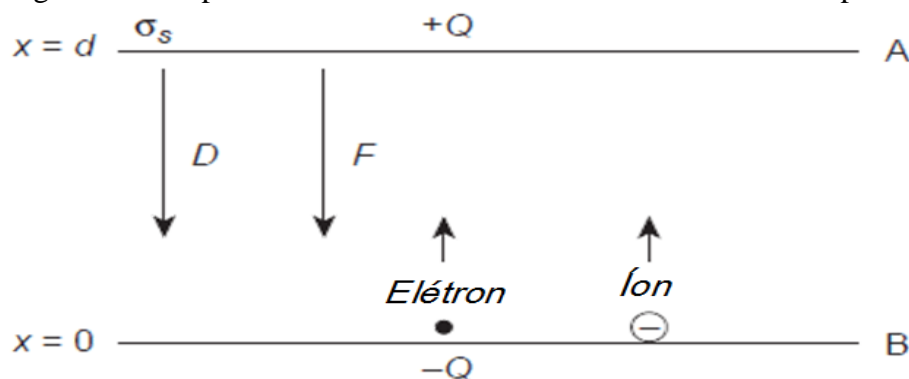
- f) A polarização espontânea ocorre em materiais, somente nos monocristais ou em cristalitos de um material policristalino, cuja estrutura cristalina exhibe ordenamento elétrico. Em materiais ferroelétricos, a polarização elétrica espontânea ocorre devido a uma transição de fase na temperatura de Curie ( $T_c$ ), sem a ajuda de campo elétrico externo (SALES, 2011);

Considerando sólidos, tais como semicondutores ou materiais dielétricos, pode-se imaginar que um portador de carga não vai se mover livremente como no espaço livre, sofrendo muitas colisões com os fônons, que são vibrações na rede. As impurezas e imperfeições do material durante o deslocamento de  $x = 0$  para  $x = d$  é mostrado na Fig. 7. O tempo de duração destas colisões é chamado de tempo de relaxação ou tempo livre médio ( $\tau$ ) (KAO, 2004). A constante dielétrica é uma quantidade complexa como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (1918)$$

onde  $\varepsilon'(\omega)$  é a parte real, que corresponde a constante dielétrica da amostra e  $\varepsilon''(\omega)$  é a parte imaginária, que corresponde à perda dielétrica, que pode ser utilizada para determinar o tipo de mecanismo dielétrico da amostra. Tanto as partes real e imaginária dependem da frequência (ATTIA; SEYAM; NEMR, 2018).

Figura 7 - Campo elétrico uniforme manifestado dentro de um capacitor



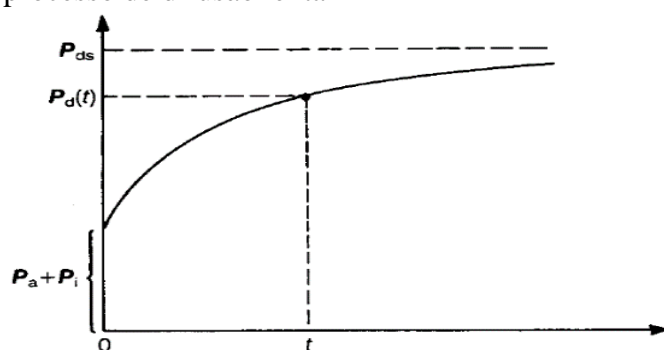
Fonte: Kao (2004).

A Fig. (8) ilustra como, a partir da aplicação de um campo elétrico, a lenta polarização de difusão,  $P_d$ , causada pela polarização de carga espacial que alcança seu valor final estático  $P_{ds}$  (MOULSON; HERBERT, 2003). Admite-se que em um tempo  $t$ , a polarização  $P_d(t)$  cresce a uma taxa proporcional a  $P_{ds} - P_d(t)$ . Com a condição  $P_d = 0$ , no instante inicial  $t = 0$ , obtemos a Eq. (20):

$$P_d = P_{ds} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (190)$$

onde  $\tau$  é um tempo de relaxação.

Figura 8 - Desenvolvimento de polarização por um processo de difusão lenta



Fonte: Moulson e Herbert (2003).

Na literatura encontram-se vários modelos e equações experimentais para identificar a relaxação dielétrica em materiais. Dos modelos conhecidos, o mais simples, por ser representado por um único processo no tempo de relaxação é o modelo de Debye. Os demais modelos conhecidos por modelos não Debye, receberam o nome de seus primeiros estudiosos, que foram: Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami, em que cada um propôs equações empíricas para descrever curvas experimentais (OLIVEIRA, 2012).

### 3.6. Espectroscopia de Impedância

A EI envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um pequeno potencial contínuo em *milivolts*, sobre o qual é sobreposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude, de forma a tornar possível a investigação das propriedades físicas inerentes a materiais (BARTNIKAS, 1987), circuitos (SVOBODA; DORF, 2014), dispositivos eletrônicos (CHATTERJEE; KUO; LU, 2008), processos eletroquímicos, entre outros (OLIVEIRA, 2012; PIRES JÚNIOR, 2014). É uma medida analítica, não destrutiva (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005), adequado para o estudo e desenvolvimento de materiais cerâmicos e dispositivos que podem ser realizadas no intervalo de 0.1mHz até 32MHz. Ela pode ser automatizada controlando por exemplos, a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização e a precisão de medida (JONSCHER, 1999; MOULSON; HERBERT, 2003).

Os resultados destas medidas podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas, tais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos. Esta correspondência é possível devido à utilização de medidas da condutividade total em AC em uma faixa de frequência que pode se estender de  $10^{-4}$  Hz até  $10^7$  Hz. Como resultado, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos micro estruturais e também, obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que apenas as medidas de condutividade em DC não seriam capazes de fornecer. Medidas DC fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir em um material (OLIVEIRA, 2012).

Ao submeter uma amostra a tensões e correntes alternadas, as medidas de amplitude e deslocamento de fase são verificados pelo método da EI, que avalia a resposta dielétrica do material através das componentes real e imaginária da impedância, utilizando-se circuitos analógicos, ou através da análise por transformada rápida de Fourier (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Esta resposta não é imediata, pois podem ocorrer fenômenos de relaxação dielétrica. É possível associar os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e microestrutural (KAO, 2004).

Em um circuito AC, onde a frequência angular  $\omega$  é diferente de zero, a impedância é representada pela Eq. (21):

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (201)$$

Nessa equação, a impedância  $Z$  do circuito AC é equivalente à resistência  $R$ . No caso de um sistema AC, não somente resistores impedem a passagem de corrente, mas também capacitores (retardam sinal) e indutores (adiantam o sinal) (SANTOS, 2009).

### ***3.6.1 Grandezas Analisadas nas Medidas de Espectroscopia de Impedância***

Para o estudo da EI, é necessário que a amostra esteja submetida a um campo elétrico alternado, com frequência variável de  $\omega = 2\pi f$ , de pequena amplitude de tensão, mostradas pelas Eq. (22) e (23):



$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (2221)$$

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (222)$$

em que  $V_0$  é a amplitude da tensão,  $I_0$  é a amplitude da corrente elétrica e  $\phi$  é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão.

Considerada uma generalização da lei de Ohm, a impedância complexa,  $Z^*$ , pode ser escrita na forma da Eq. 24, em que  $Z'$  é a parte real e  $Z''$  é a parte imaginária da impedância elétrica:

$$Z^* = Z' + jZ'' \Rightarrow Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (234)$$

Sendo  $Z^*$  um número complexo, pode ser representado pelo seu módulo, mostrado na equação 25 e pelo ângulo de fase, representado pela Eq. 26:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2524)$$

$$\phi = \text{tg}^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (2625)$$

O estudo das amostras dielétricas submetidas à tensão alternada descreve os resultados através da componente da constante dielétrica complexa. Os valores dessas componentes, real  $\varepsilon'$ , e imaginária,  $\varepsilon''$ , são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como mostra a Eq. 27:

$$C^* = C' + jC'' \quad (2726)$$

$C'$  e  $C''$  são, respectivamente, as partes real e imaginária da capacitância elétrica, dadas por:

$$C' = \frac{I}{\omega |Z^*|^2} \Rightarrow C' = \varepsilon' \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (28)$$

$$C'' = \frac{I}{\omega |Z^*|^2} \Rightarrow C'' = \varepsilon'' \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (29)$$

onde,  $|Z^*|$  o módulo da impedância complexa,  $A$  é a área da amostra,  $d$  a espessura,  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo e  $\omega$  é a frequência angular.

As equações acima possibilitam calcular os valores das partes real e imaginária da capacitância complexa e em seguida os respectivos valores das constantes dielétrica real e imaginária. Por exemplo, se for usado um capacitor de placas paralelas de área  $A$  e a separação entre os eletrodos,  $d$ , temos:

$$\varepsilon' = \frac{d}{A} C' \quad (270)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{A} C'' \quad (281)$$

A dependência dos processos de relaxação do material com a temperatura e frequência, pode ser adequada para representar seus resultados em termos do módulo elétrico  $M^*$ , particularmente quando há dispersão na parte imaginária da constante dielétrica, pois neste caso, haverá o surgimento de pico na parte imaginária do módulo. Para esta situação, módulo elétrico é definido na forma da Eq. 32 (MACEDO; MOYNIHAN; BOSE, 1972):

$$M^* = \frac{I}{\varepsilon^*} = \frac{I}{\varepsilon' - j\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + j \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \Rightarrow M^* = M' + jM'' \quad (32)$$

No estudo da EI, existem outras grandezas que são derivadas da impedância elétrica complexa, das quais podemos destacar algumas na Tabela 01:

Tabela 1 - Relação entre as grandezas e medidas de impedância complexa

Parte complexa	Componente real	Componente imaginária
Impedância ( $Z^*$ )	$Z'$	$Z''$
Admitância ( $Y^*$ )	$Y' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$Y'' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$
Condutância ( $G^*$ )	$G' = Y'$	$G'' = Y''$
Capacitância ( $C^*$ )	$C' = \frac{1}{\omega} \frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{-Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$

Fonte: Teruya (2008).

Admitância ( $Y$ ) é basicamente a relação entre a corrente e a tensão em um capacitor ideal, onde não existe perda dielétrica associada. No entanto, se houver alguma perda dielétrica em um capacitor, associamos essa perda a grandeza chamada condutância ( $G$ ).

O estudo da relaxação dielétrica em materiais é relatado na literatura, onde é apresentado vários modelos e equações empíricas, dentre elas destacamos o modelo de Debye, que é o mais simples e, a partir dele foram desenvolvidos outros como, Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami, os quais descreveremos a seguir.

### 3.6.2 Modelo de Debye

Inicialmente, precisa-se destacar que nenhum material é totalmente livre de perdas dielétricas, absorção e dispersão. Dos modelos relacionados ao estudo da relaxação dielétrica, o mais simples é o modelo de Debye, que tem em seu processo um único tempo de relaxação (OLIVEIRA, 2012).

O primeiro modelo de relaxação dielétrica foi proposto em 1929 por Debye e pode ser resumido pela seguinte equação:

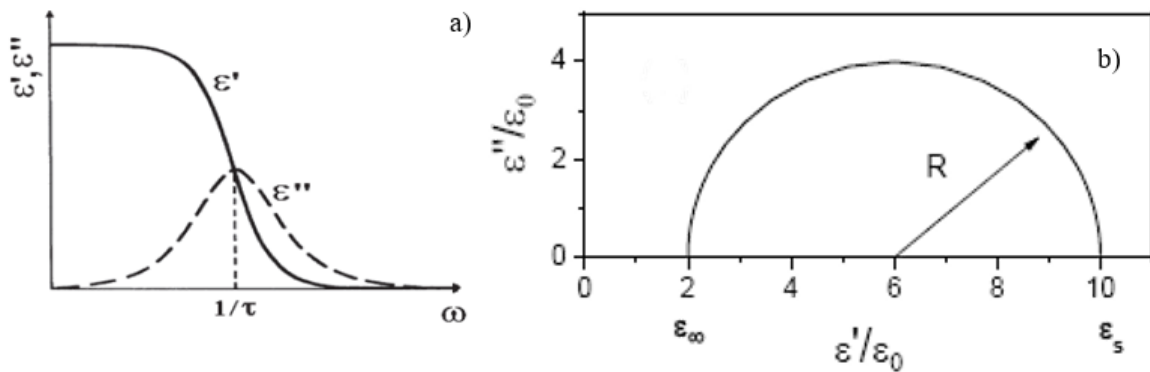
$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \Rightarrow \varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (3329)$$

em que  $\varepsilon_s$  é a constante dielétrica estática em baixas frequências ( $\omega \rightarrow 0$ ),  $\varepsilon_\infty$  é a constante dielétrica para altas frequências ( $\omega \rightarrow \infty$ ) e  $\tau$  é o tempo de relaxação. No entanto, as componentes real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência angular são representadas pelas equações 34 e 35:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (34)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (35)$$

Figura 9 - a) Componentes reais e imaginárias da  $\varepsilon'$  e b)  $\varepsilon'' \times \varepsilon'$  no modelo de Debye



Fonte: Barranco e Guerra (2010) e b) Teruya (2008).

A Fig. 9a, mostram as curvas da constante dielétrica real e imaginária em função da frequência associada ao modelo de Debye, identificadas também na Fig. (9b). Podemos ver que a constante dielétrica real ( $\epsilon'$ ) tem um valor mais alto em baixa frequência e decresce para valores de alta frequência. Vemos também que a curva da constante dielétrica imaginária ( $\epsilon''$ ) apresenta um pico de formato simétrico em relação à posição do seu máximo, denominado de pico de relaxação dielétrica, e a sua posição é dada pela relação  $\omega\tau = 1$ .

Fazendo as operações adequadas, podemos eliminar  $\omega$  das equações da constante dielétrica real e imaginária nas equações 32 e 33 e encontramos:

$$\left(\epsilon' - \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 = R \quad (36)$$

onde  $R$  corresponde à equação para o raio círculo mostrado na Fig. 9b, com o centro localizado nas coordenadas:  $\epsilon' = \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)$  e  $\epsilon'' = 0$ .

Resultados experimentais em materiais dielétricos polares mostraram que é preciso corrigir esse modelo, ou seja, na prática, poucos sistemas obedecem às equações de Debye com precisão (OLIVEIRA, 2012).

### 3.6.3 Modelos Não Debye

As equações de Debye, representadas pelas expressões 34 e 35, baseadas em um tempo de relaxação, não são suficientes para descrever os fenômenos de relaxamento para a maioria dos materiais dielétricos, que geralmente são sistemas condensados. Analisaremos a seguir alguns dos modelos que propõem correções ao modelo de Debye.

#### 3.6.3.1 Modelo de Cole-Cole

Com o objetivo de interpretar resultados experimentais que não poderiam ser caracterizados pelo modelo de Debye, Cole-Cole propuseram uma alteração na equação de Debye, adicionando o expoente  $(1 - \alpha)$  ao termo  $j\omega\tau$  ( $0 \leq \alpha < 1$ ), resultando em uma equação empírica para descrever a constante dielétrica complexa. Em termos gerais é possível que devido ao efeito de campo, o tempo de relaxamento medido com base na equação de Cole-Cole é maior do que o tempo de relaxamento real.

Diante das observações, a constante dielétrica complexa é dada pela Eq. (37):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (37)$$

Assim, da equação de Cole-Cole, temos que as componentes real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência angular são representadas pelas Eq. (38) e (39):

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2} \quad (38)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \operatorname{cos}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\right)^2} \quad (39)$$

Na Fig. (10a) e (10b), são mostradas as curvas das componentes real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência, respectivamente. As diferenças entre as curvas de Cole-Cole e de Debye são que o pico da curva de  $\varepsilon''$  versus a frequência se alarga quando  $\alpha$  aumenta e a curva de  $\varepsilon'$  real decresce mais suavemente com a frequência.

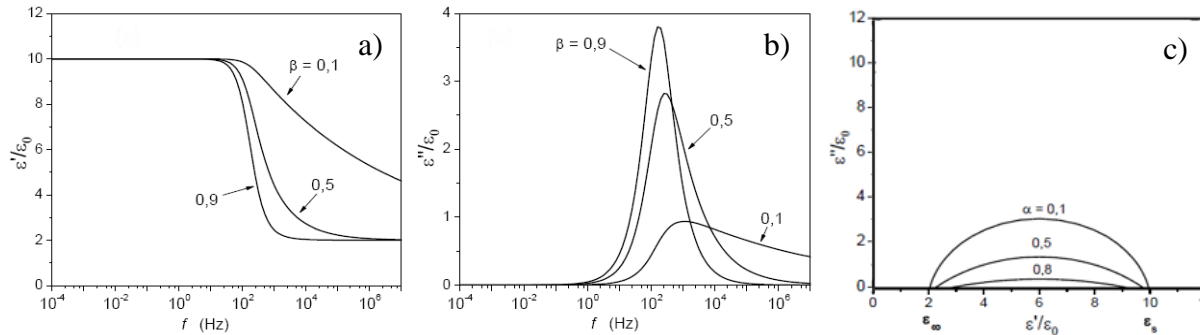
Na Fig. 10c é mostrado um arco de círculo para  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$  onde o centro do círculo está localizado e que pode ser expresso pelas Eq. (40) e (41):

$$\varepsilon' = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \quad (300)$$

$$\varepsilon'' = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{tg}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (311)$$

$$R = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right) \operatorname{sec}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \quad (42)$$

Figura 10 - a)  $\varepsilon'' \times f$ , b)  $\varepsilon' \times f$  e c)  $\varepsilon' \times \varepsilon''$  associado ao modelo Cole-Cole.



Fonte: Teruya (2008).

Vale destacar que quando  $\alpha = 0$  temos uma relaxação tipicamente Debye e quando  $\alpha = 1$  temos a função puramente Cole-Cole. O modelo também relaciona uma distribuição particular de tempos de relaxação para a interpretação dos resultados de EI para dielétricos e materiais sólidos ou líquidos de baixa condutividade.

### 3.6.3.2 Modelo de Cole-Davidson

Para explicar a situação em que as correspondentes curvas de  $\varepsilon''$  versus  $f$  não são simétricas em relação ao máximo, como nos dois casos anteriores (Debye e Cole-Cole), Cole e Davidson propuseram outra função conhecida hoje como a equação de Cole-Davidson que é outro tipo de modificação da equação de Debye, introduzindo ao termo  $(1 + j\omega\tau)$ , o expoente  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (4332)$$

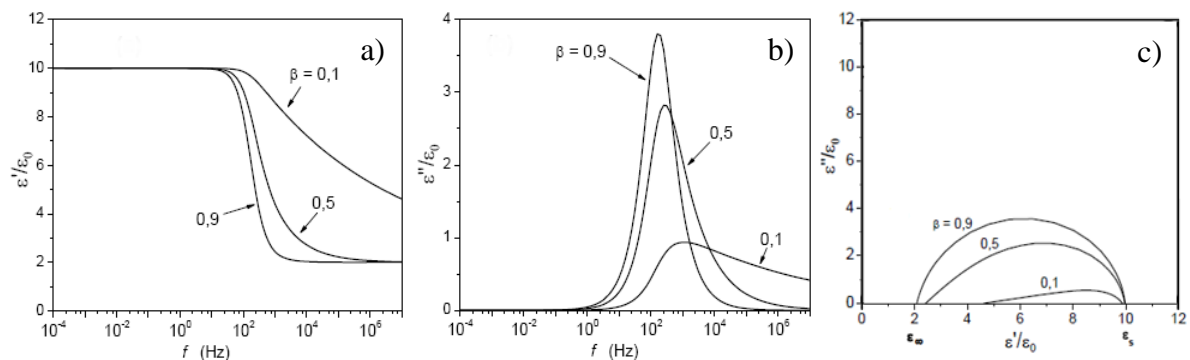
sendo as partes real e imaginária da constante dielétrica elétrica representadas pelas Eq. (44) e (45):

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \phi \cos \phi \beta \quad (4433)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \phi \sin \phi \beta \quad (45)$$

A Fig. (11a) e (11b) mostram que as curvas das componentes real e imaginária da constante dielétrica são distintas das obtidas com os modelos anteriores.

Figura 11 - a)  $\varepsilon''$  x  $f$ , b)  $\varepsilon'$  x  $f$  e c)  $\varepsilon'$  x  $\varepsilon''$  associado ao modelo Cole-Davidson.



Fonte: Teruya (2008).

Neste modelo se  $\beta = 1$ , temos uma relaxação representada pelo modelo de Debye e quando  $\beta = 0$  temos o modelo Cole-Davidson. É notável ainda que neste modelo a curva que é um círculo deformado, sofrendo um achatamento no plano complexo.

### 3.6.3.3 Modelo de Havriliak-Negami

Havriliak e Negami propuseram uma equação empírica mais geral que envolvesse as equações de Debye, Cole-Cole e Cole-Davidson. A equação de Havriliak-Negami é dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[(1 + j\omega\tau)^{(1-\alpha)}]^\beta} \quad (46)$$

No caso particular de  $\beta = 1$  a equação de Havriliak-Negami se reduz a equação de Cole-Cole e se  $\alpha = 0$  ela se reduz a equação de Cole-Davidson e quando  $\beta = 1$  e  $\alpha = 0$  obtém-se a equação de Debye.

A equação de Havriliak-Negami também pode ser representada pelas partes real e imaginária de  $\varepsilon^*$ , como mostram as Eq. 47 e 48:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{M^\beta} \cos\beta\phi \quad (47)$$

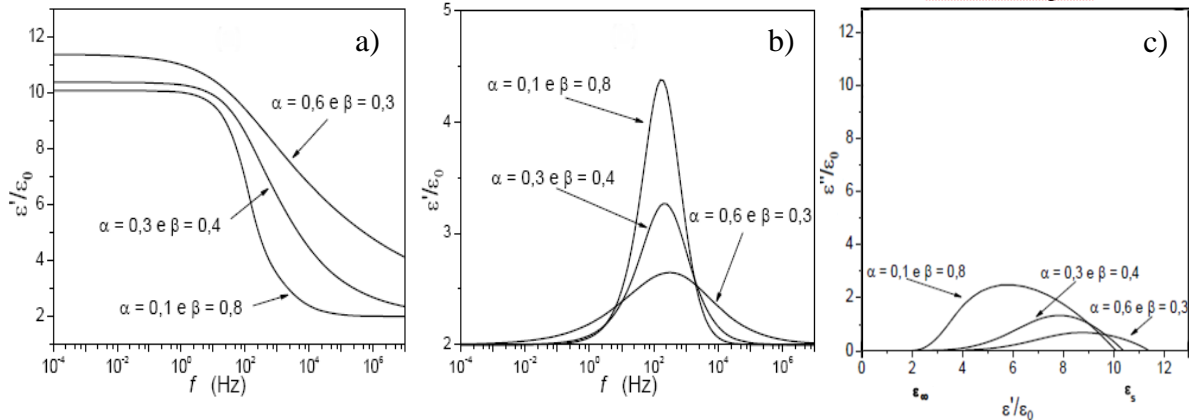
$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{M^\beta} \sen\beta\phi \quad (48)$$

onde  $M$  e  $\phi$  são dados por:

$$M = \left[ \left( 1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left( (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sen\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4934)$$

$$\phi = \arctg \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sen\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)} \quad (350)$$

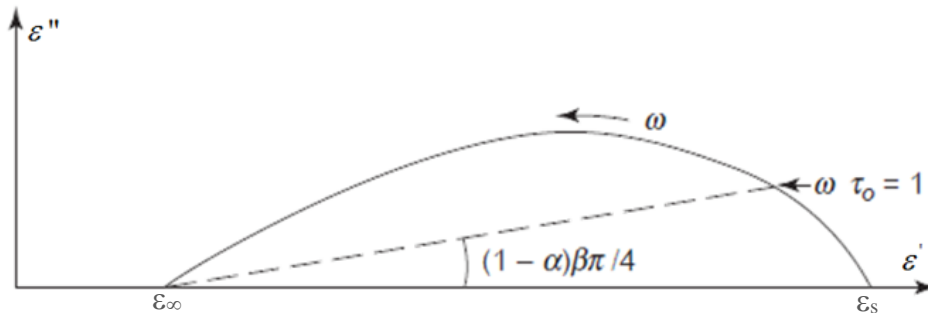
Figura 12 - a)  $\epsilon'' \times f$ , b)  $\epsilon' \times f$  e c)  $\epsilon' \times \epsilon''$  associado ao modelo Havriliak-Negami.



Fonte: Teruya (2008).

As funções de Havriliak-Negami e os seus casos particulares (Cole-Cole e Cole-Davidson) são frequentemente utilizadas na interpretação de resultados experimentais de medidas dielétricas (TERUYA, 2008).

Figura 13 - a)  $\epsilon''$ , b)  $\epsilon' \times f$  e c) plano de  $\epsilon'' \times \epsilon'$  associado ao modelo Havriliak-Negami



Fonte: Teruya (2008).

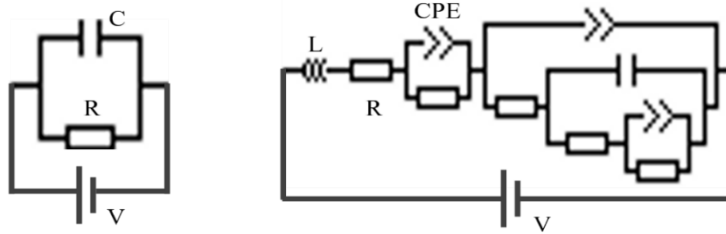
Diante dos modelos apresentados, Havriliak-Negami é o que proporciona melhor para resultados mais experimentais se  $\alpha$  e  $\beta$  forem escolhidos adequadamente. O Arco  $\epsilon' - \epsilon''$  para  $\alpha = 2/3$  e  $\beta = 1/2$  é mostrado na Fig. 13.

### 3.7 Circuitos Equivalentes

Um circuito elétrico ou uma rede elétrica é uma integração de elementos elétricos interligados de maneira específica, formando um circuito, como mostra a Fig. 14. Para que se tenha um circuito é necessário elementos ativos, ou seja, que forneçam energia ao sistema, como por exemplo tensão ( $V$ ), e elementos passivos, isto é, que consumam energia, como: Resistor ( $R$ ), capacitor ( $C$ ), elementos de fase constante ( $CPE$ ) e indutores ( $L$ ).



Figura 14 - Modelos de circuitos



Fonte: elaborada pelo autor.

Dois conceitos comuns são relevantes para a resistência. Um é o curto-circuito, onde a resistência do circuito é zero, e o seu oposto que é um circuito aberto, no qual as conexões externas possuem resistência infinita. Outra grandeza importante, além da capacitância descrita na sessão 4.4, é a condutância, definida por  $G = 1/R$ . Neste caso, a lei de Ohm também pode ser expressa como  $I = GV$ .

Em alguns circuitos, pode-se ter um indutor (fio enrolado), que quando a corrente passa através deste, um fluxo magnético é produzido, resultando em indutância ( $L$ ). Em um circuito DC, um indutor é como um curto-circuito. No entanto, se uma fonte de corrente ou tensão for ligada ou desligada do circuito com um indutor, haverá uma mudança na corrente e na tensão no decorrer do tempo, resultando em uma tensão através do indutor diferente de zero (YUAN et al., 2010):

$$V(t) = L \frac{dI(t)}{dt} \quad (361)$$

Quando a corrente ou a tensão variam de forma periódica com o tempo, tem-se um circuito do tipo corrente ou tensão alternada (AC). Neste tipo de circuito, temos as grandezas fundamentais representadas pelas Eq. (52) e (53).

$$V(t) = V_m \text{sen}(2\pi ft + \theta) \quad (52)$$

$$I(t) = I_m \text{sen}(2\pi ft + \phi) \quad (53)$$

onde  $\theta$  e  $\phi$  são os ângulos de fase para a tensão e corrente, respectivamente.

Considerando que a tensão através do resistor é descrita por uma onda sinusoidal, a corrente através do resistor, baseado na lei de Ohm, é dada pela Eq. (54):

$$I_R(t) = \frac{V_m}{R} \text{sen}(2\pi ft + \theta) \quad (5437)$$

A Eq. (55), representa a corrente através de um capacitor ideal:

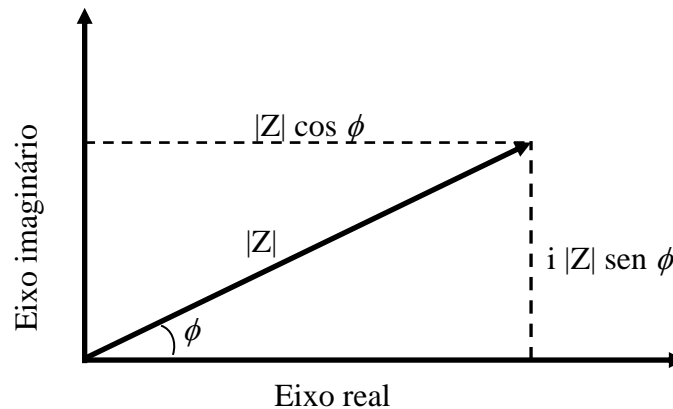
$$I_C(t) = \omega C V_m \text{sen}(2\pi ft + 90^\circ) \quad (55)$$

E para o indutor, temos:

$$V_L(t) = \omega L I_m \text{sen}(2\pi ft + 90^\circ) \quad (538)$$

A impedância é uma quantidade complexa que pode ser representada em um plano complexo, como mostra a Fig. 15.

Figura 15 - Plano complexo do número complexo  $Z$ .



Fonte: Yuan (2010).

Com base na definição de resistência descrita pela lei de Ohm, a relação corrente-tensão em impedância pode ser expressa como mostrada na Eq. (21).

Em circuitos equivalentes, pode-se ter ainda elementos dependentes da frequência, dentre eles elementos de fase constante (*CPE*), que consiste em elementos de circuito não intuitivos que aparecem em sistemas reais. Em geral o plano complexo de impedância deve ser um semicírculo com o centro no eixo dos  $x$ . No entanto, em sistemas reais este arco de círculo não é simétrico. Portanto, a impedância do *CPE* em série com um resistor em um circuito elétrico simples é dada pela Eq. (57).

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (57)$$

onde  $q$  é um fator numérico de proporcionalidade e  $n$  é o expoente do *CPE* que caracteriza a mudança de fase. Para valores inteiros de  $n$  ( $n = 1, 0, -1$ ), o *CPE* representa  $C$ ,  $R$  e  $L$ ,

respectivamente. De acordo com Yuan (2010), os significados físicos do coeficiente  $q$  para  $n = 1, 0$  e  $-1$  são listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Significado físico do coeficiente  $q$  para valores de  $n$

$n$	Grandeza no CPE	$q$	Unidades
1	Capacitância	$C$	$F = \Omega^{-1}s$
0	Resistência	$R^{-1}$	$\Omega^{-1}$
-1	Indutância	$L^{-1}$	$H^{-1} = \Omega^{-1}s^{-1}$

Fonte: Adaptado de Yuan (2010).

Quando  $n = 1 - \varepsilon$ , sendo  $0 < \varepsilon \leq 0,2$ , o *CPE* corresponde a distorção da capacitância devido à rugosidade da superfície do eletrodo ou distribuição/acumulação de transportadores de carga, ou seja, o *CPE* tende a ser mais capacitivo. Para  $n = 0 \pm \varepsilon$ , onde  $0 < \varepsilon \leq 0,2$ , o *CPE* representa resistência distorcida e o *CPE* tende a ser mais resistivo. Se  $n = 0,5 \pm \varepsilon$ , onde  $0 < \varepsilon < 0,1$ , o *CPE* está relacionado à difusão, com desvios da segunda Lei de Fick. Para  $n < 0$ , o *CPE* descreve energia indutiva acumulada (STOYNOV; VLADIKOVA, 2005).

Para o estudo experimental de materiais, é prematuro ou talvez complicado, indicar um modelo físico-elétrico simples, capaz de representar todos os processos. No entanto, os dados experimentais da impedância podem ser aproximados pela impedância de um circuito equivalente, formado por resistores, capacitores e indutores entre outros elementos.

O estudo das propriedades em todo espectro de frequência para materiais dielétricos complexos, onde há relaxação de dipolos, e que são adequados *CPE*, foi realizado pela primeira vez por Cole-Cole. Na forma normalizada, o dielétrico complexo da constante dielétrica para a distribuição Cole-Cole pode ser escrita pela Eq. (58).

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = [1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^{-1} \quad (58)$$

onde  $\tau_0$  é o tempo médio de relaxação e  $\alpha$  é um parâmetro que descreve a largura da distribuição da propriedade do material.

A impedância é caracterizada por uma quantidade complexa que indica a existência de uma defasagem entre a voltagem e a corrente. No entanto, circuitos equivalentes onde não são aplicadas frequências muito elevadas ( $>$  de  $10^7$  Hz) são normalmente usados para análise de dados experimentais através da espectroscopia de impedância. Neste caso, a impedância é aproximada pela impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores,

capacitores e em alguns casos, indutores ideais e *CPE*. Assim, durante a aplicação de um campo, é possível construir circuitos equivalentes, onde ocorrem processos de condução e polarização.

Para um circuito equivalente *RC* em série, mostrado na Fig. (16a) e (16b), onde os elementos do circuito são considerados ideais ou independentes da frequência e uma mesma corrente percorre os dois elementos de circuito, a impedância é dada pela Eq. (59):

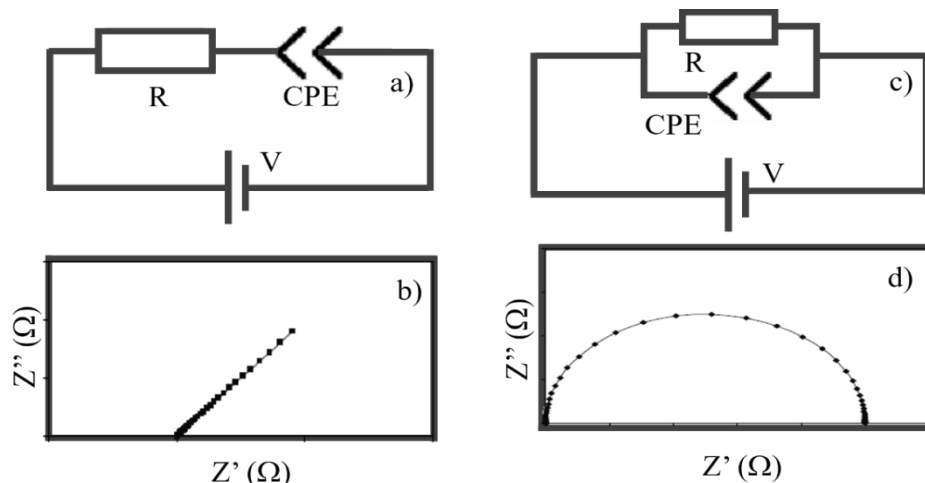
$$Z(\omega) = R + (i\omega C)^{-1} \Rightarrow Z(\omega) = R - i(\omega C)^{-1} \quad (59)$$

Já a impedância em um circuito *RC* em paralelo, como mostra a Fig. (16c) e (16d), pode ser calculada através da Eq. (60):

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2\tau^2} - \frac{\omega R\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (390)$$

Quando a superfície do eletrodo não for uniforme ou áspera, o diagrama de impedância é assimétrico, principalmente devido ao efeito geométrico. Neste caso, a representação do circuito precisa ser alterada, substituindo capacitância por um *CPE* para refletir o efeito geométrico.

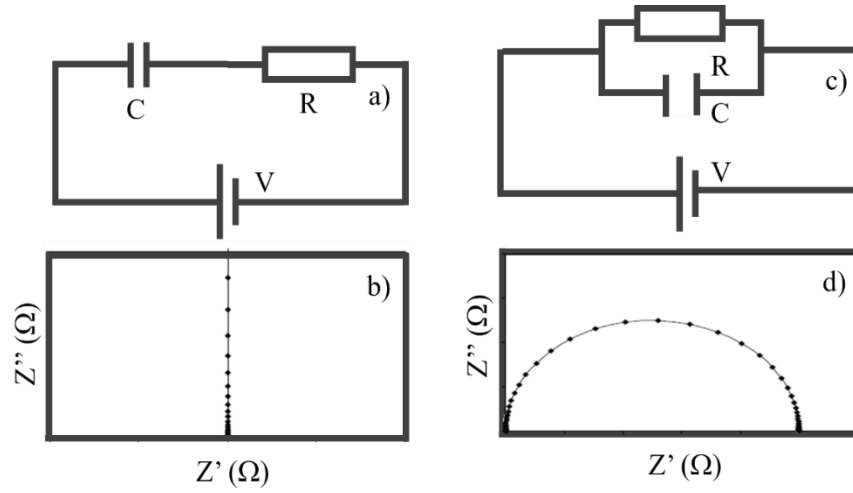
Figura 16 - Modelo de circuito simples. a) e b) Em série, c) e d) Em paralelo



Fonte: elaborada pelo autor.

A Eq. (57) representa a impedância no circuito *RC* em série, em que *C* e substituído por um *CPE*, como mostra a Fig. (17a) e (17b) e a Eq. (61) é apropriada para o cálculo da impedância para estes componentes em paralelo como pode ser visto na Fig. (17c) e (17d).

Figura 17 - Modelo de circuito simples a) e b) Em série, b) e d) Em paralelo



Fonte: elaborada pelo autor.

$$Z_{CPE}(\omega)^{-1} = q(i\omega)^n = q\omega^n \left( \cos\left(\frac{\pi}{2}n\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2}n\right) \right) \quad (401)$$

Para materiais policristalinos onde há efeito dos grãos, dos contornos de grãos e eletrodo, é possível identificar três semicírculos. A impedância geral dos elementos em série pode ser calculada pela soma das impedâncias individuais do ramo, como mostrado na Eq. (62).

$$Z(\omega) = \sum_{k=1}^n (R_k^{-1} + i\omega C_k)^{-1} \quad (62)$$

Uma estrutura com três circuitos  $RC$  em série pode ser caracterizada por três constantes de tempo, como mostra a Eq. (63), que é usada para descrever a impedância de amostras em massa.

$$Z(\omega) = Z_1(\omega) + Z_2(\omega) + Z_3(\omega) \Rightarrow$$

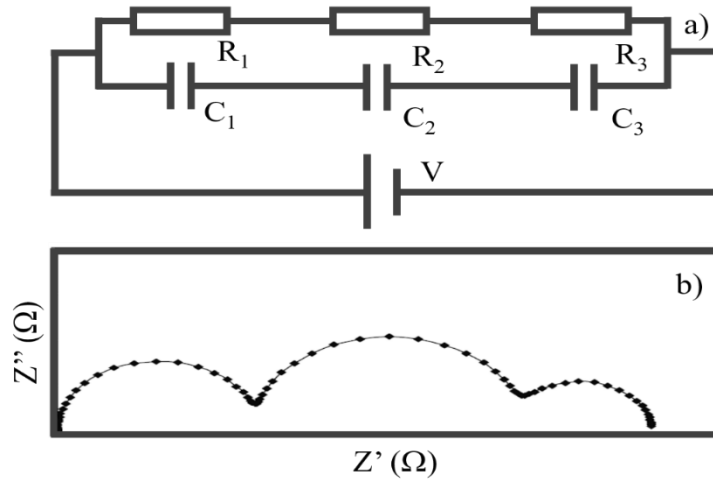
$$Z(\omega) = \frac{R_1}{1+\omega^2\tau_1^2} - i \frac{\omega R_1\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{R_2}{1+\omega^2\tau_2^2} - i \frac{\omega R_2\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2} + \frac{R_3}{1+\omega^2\tau_3^2} - i \frac{\omega R_3\tau_3}{1+\omega^2\tau_3^2} \quad (63)$$

$$\text{onde: } \tau_1 = R_1C_1; \tau_2 = R_2C_2; \tau_3 = R_3C_3$$

O diagrama de impedância do plano complexo que forma uma estrutura com três  $RC$  é caracterizada por três tempos de relação  $\tau_1, \tau_2$  e  $\tau_3$ , da forma descrita acima e

representados pela Fig. (18a) e (18b).

Figura 18 - a) Estrutura com três  $RC$  em série, b) Diagrama de Nyquist

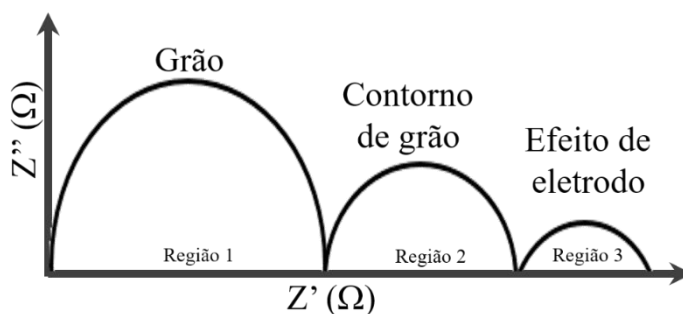


Fonte: elaborada pelo autor.

Existem outros padrões de espectroscopia de impedância onde outras combinações de elementos de circuitos podem ser utilizadas para expressar esses resultados, por exemplo, quando a cerâmica apresenta irregularidades como rugosidade, alterando os valores da capacitância que pode ser substituída por um  $CPE$ .

Um caso de particular interesse e que representa bem o comportamento de muitos materiais dielétricos é o de dois ou três circuitos  $RC$  paralelo e em série. A representação com dois circuitos em série pode ser utilizada para estudar materiais onde há uma possível existência de duas regiões diferentes onde, cada uma, é caracterizada por uma condutância DC e uma capacitância.

Figura 19 - Diagrama de impedância complexa com três semicírculos

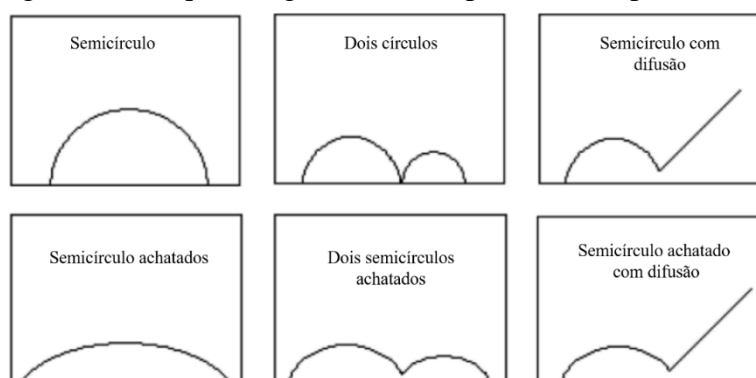


Fonte: elaborada pelo autor.

O significado físico da escolha desses parâmetros é que a região 1 corresponde ao volume relativamente condutor da amostra, a região 2 representa uma barreira altamente

capacitiva e levemente condutora e a região 3 pode ser caracterizada por efeitos de contato elétrico. Estas regiões podem ser representadas pela Fig. 19, onde fica perceptível três semicírculos em que há polarização devido aos grãos, contornos de grãos e efeitos de eletrodo.

Figura 20 - Esquemas gráficos de impedâncias experimentais



Fonte: Yuan (2010).

A representação gráfica mais comum de impedância experimental é um gráfico complexo representado por determinadas curvas, onde o diagrama esperado, por vezes, pode fornecer informações adicionais. Alguns modelos desses sistemas são mostrados na Fig. (20). O resultado mais encontrado é um semicírculo, sendo que para altas frequências temos a representação da resistência e a largura do semicírculo representa a transferência de carga na resistência.

Os circuitos apresentados constituem o que há de mais básico para a representação de mecanismos físicos reais em termos de elementos ideais que não possuem qualquer dispersão inerente em frequência. Na análise dos resultados de espectroscopia de impedância é comum o uso de circuitos elétricos equivalentes que possam representar o comportamento dielétrico do material (OLIVEIRA, 2012).

O circuito elétrico representa um modelo físico, contudo, é importante referir à possibilidade da existência de vários circuitos elétricos equivalentes, que ajustem o mesmo espectro experimental. Por isso, não se deve assumir que um determinado circuito equivalente, que produz um bom ajuste aos dados experimentais, representa o modelo exato da amostra (GRAÇA, 2006). Quanto mais heterogêneo for o material, mais difícil será associar os dados de espectroscopia de impedância a um modelo físico baseado em circuitos elementares. O ajuste dos dados experimentais a funções teóricas é, normalmente, realizado através de processos computacionais, associados a métodos numéricos (SALES, 2011).

### 3.8 Estudo das propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas

As técnicas mais comuns de medidas das propriedades elétricas e dielétricas de micro-ondas para caracterização de materiais, consistem em métodos ressoantes e não ressoantes, que apresentam características distintas que se complementam. Estas técnicas para medir propriedades em micro-ondas foram bastante revisadas por Courtney (COURTNEY; MOTIL, 1999; CHEN et al., 2004).

➤ Método não-ressonante

Neste método, as propriedades dos materiais são basicamente deduzidas da sua impedância e das velocidades das ondas nos materiais, sendo que, quando uma onda eletromagnética se propaga de um material para outro, tanto a impedância da onda característica, como a mudança da velocidade da onda, resulta em uma reflexão parcial da onda eletromagnética da interface entre os dois materiais.

Os métodos não ressonantes incluem principalmente métodos de reflexão e métodos de transmissão/reflexão. Em um método de reflexão, as propriedades dos materiais são calculadas com base na reflexão da amostra e em um método de transmissão/reflexão, as propriedades do material são calculadas com base na reflexão da amostra e na transmissão através da amostra (CHEN et al., 2004).

➤ Método ressonante

Os métodos ressonantes geralmente têm precisões e sensibilidades mais altas do que os métodos não ressonantes, por isso são mais adequados para amostras de baixa perda. Os métodos ressonantes geralmente incluem o método do ressoador e o método de perturbação de ressonância. O método do ressoador baseia-se no fato de que a frequência de ressonância e o fator de qualidade de um ressoador dielétrico com dimensões determinadas são estimados pela sua constante dielétrica e permeabilidade (CHEN et al., 2004).

Ao se estudar cerâmicas dielétricas na faixa de frequência de micro-ondas, geralmente se usa o termo "fator de qualidade" ( $Q_u$ ), que é o inverso da tangente de perdas ( $tg \delta$ ), que é uma medida da perda de energia de um sistema de micro-ondas. Esse fator de qualidade é medido por:

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energia máxima armazenada por ciclo}}{\text{Energia média dissipada por ciclo}} \quad (6441)$$

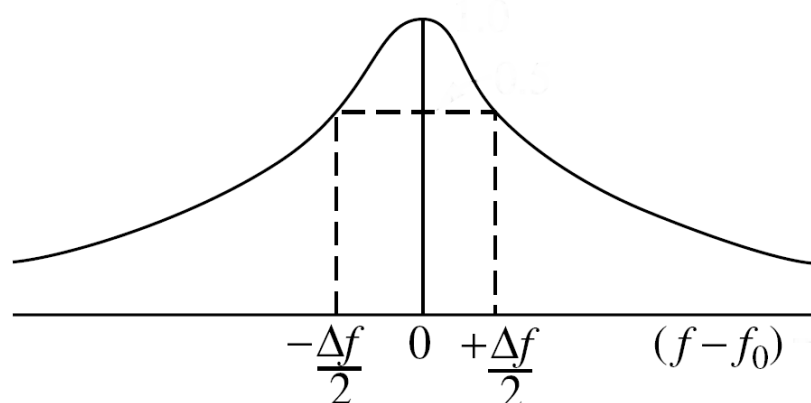


Em um ressonador de micro-ondas, algumas perdas são consideradas, tais como: perdas dielétricas ( $Q_d$ ), perdas devido a condutividade das placas metálicas ( $Q_c$ ), perdas por radiação ( $Q_r$ ). O fator de qualidade está relacionado com a soma do inverso destas perdas, como mostra a Eq. (65) (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

$$\frac{1}{Q_u} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_r} \quad (65)$$

Geralmente, a perda por radiação pode ser ignorada na maioria das cavidades ressonantes, pois os acoplamentos dessas cavidades são blindados.

Figura 21 - Determinação de  $\Delta f$  para a medição do fator de qualidade



Fonte: Adaptado de Chen, et. al (2004, p. 135).

Considerando perdas devido ao acoplamento externo, que será somada às demais perdas, tem-se que o fator de qualidade ( $Q_L$ ) será determinado experimentalmente a partir da forma do pico de ressonância, conforme ilustrado na Fig. (21). Esta largura de banda ( $BW$ ) é definida como a largura da curva de ressonância em meio ponto de potência (3 dB abaixo do pico).

O  $Q_L$  é obtido pela Eq. (66), a partir da frequência de ressonância medida em  $f$  e largura de banda de meia potência (-3 dB)  $\Delta f$  de ressonância do modo  $TE_{011}$  (CHEN et al., 2004):

$$Q_L = \frac{f}{\Delta f} \quad (66)$$

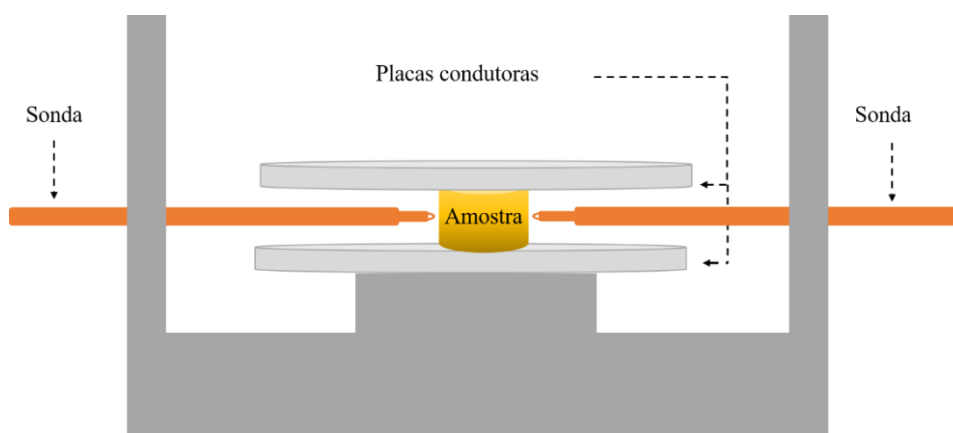
Para medidas reais, o ressoador sob teste é acoplado ao circuito de medição externo. Neste contexto, tem-se que a medida do fator de qualidade é crucial em métodos ressonantes para a determinação da perda tangente de materiais.

### 3.8.1 O método Hakki-Coleman

A maioria dos materiais dielétricos para aplicações de micro-ondas requerem altas constantes dielétricas, alto fator de qualidade e constante de estabilidade térmica estável ( $\tau_f \leq |10| \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ) (HA et al., 2006). As características dielétricas na faixa de micro-ondas são obtidas utilizando o método de medição da ressonância (HAKKI; COLEMAN, 1960). Este método utiliza uma amostra de formato cilíndrico posicionada entre duas placas de cobre, como mostra a Fig. (22), que permite a verificação da propagação de vários modos  $TE$  e  $TM$ , sendo o modo  $TE_{011}$  geralmente mais utilizado por sua fácil identificação (DUBE et al., 2005).

A amostra a ser analisada é o ressoador dielétrico (DR), pois o sinal de micro-ondas é sempre transmitido quando as frequências produzidas pelo analisador coincidem com as frequências de ressonância naturais da amostra. O analisador de rede interpreta os sinais detectados pela antena receptora e, com auxílio de um software, é analisado o espectro característico da amostra para determinar os modos de ressonância do ressoador, a constante dielétrica ( $\epsilon$ ), a tangente de perda dielétrica ( $tg \delta$ ) e o fator de qualidade do material ( $Q_L = 1/tg \delta$ ) (OLIVEIRA, 2012).

Figura 22 - Estrutura para medidas de  $\epsilon'$  e  $tg \delta$  pelo método Hakki e Coleman



Fonte: elaborada pelo autor.

A relação entre diâmetro do disco da amostra dielétrica e à altura deve ser cerca de 2:1, para se obter uma boa visualização na separação do modo  $TE_{011}$  e para que não seja perturbação por outros modos adjacentes.

A parte real da constante dielétrica do ressonador pode ser calculada usando os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , a frequência de ressonância ( $f$ ) e do diâmetro ( $D$ ) do disco dielétrico usando a Eq. (69), mostrada abaixo (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

$$\varepsilon' = 1 + \left[ \frac{c}{\pi D f} \right]^2 (\alpha^2 + \beta^2) \quad (6942)$$

onde,  $c$  é a velocidade da luz,  $D$  é o diâmetro do ressonador,  $f$  é a frequência de ressonância,  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros que dependem da geometria, do comprimento de onda ressonante dentro do ressonador dielétrico e das propriedades dielétricas e são representadas pelas Eq. (70) e (71) respectivamente.

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda_0} \left[ \varepsilon' - \left( \frac{l \lambda_0}{2L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (70)$$

$$\beta = \frac{\pi D}{\lambda_0} \left[ \left( \frac{l \lambda_0}{2L} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \quad (431)$$

sendo  $\lambda_0$  o comprimento de onda ressonante no espaço livre,  $L$  o comprimento do RD e  $l$ , as variações longitudinais do campo ao longo do eixo.

O fator de qualidade para o modo  $TE_{011}$  pode ser medido usando o método Hakki e Coleman, que pode assumir valores baixos, pois a perda ocorre devido às placas condutoras e efeitos de radiação. A  $tg \delta$  pode ser calculada a partir da Eq. 72.

$$tg \delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s \quad (442)$$

sendo que:  $A = 1 + \frac{W}{\varepsilon'}$ ,  $B = \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^3 \left( \frac{1+W}{30\pi^2 \varepsilon' l} \right)$ ,  $R_s = \sqrt{\frac{\pi f \mu}{\sigma}}$  e  $W = \frac{j_1^2(\alpha)}{\beta_1^2(\beta)} \frac{K_0(\beta)K_2(\beta) - K_1^2(\beta)}{K_1^2(\beta)j_1^2(\beta) - j_0(\alpha)j_2(\alpha)}$  e  $\lambda_g$  é o comprimento de onda orientador de uma onda numa haste dielétrica infinita,  $\mu$  é a permeabilidade para um metal não magnético =  $4\pi \cdot 10^{-7}$  H/m,  $j_{0,1}$  e  $j_{2,1}$  são as funções de Bessel de ordem zero, um e dois, respectivamente e  $K_{0,1}$  e  $K_{2,1}$  são as funções de Bessel modificadas de ordem zero, um e dois, respectivamente (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

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

O parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressoador é conhecido como coeficiente de temperatura na frequência de ressonância ( $\tau_f$ ). Ele indica o quanto a frequência de ressonância varia com a mudança de temperatura. A origem desta grandeza está relacionada ao coeficiente de expansão linear  $\alpha_L$ , a qual afeta as dimensões do ressoador e sua constante dielétrica com a temperatura (WERSING, 1996; REANEY; IDDLES, 2006; SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

A Eq. (73), representa a expressão matemática para o  $\tau_f$ :

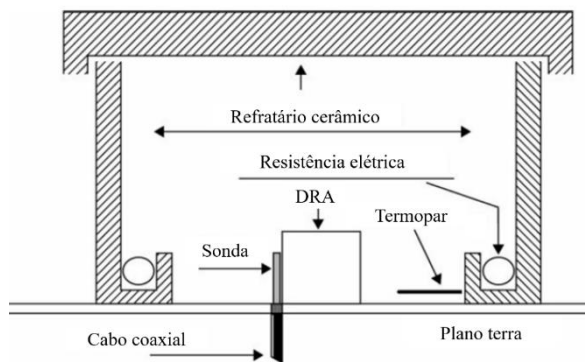
$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (73)$$

onde  $\tau_\epsilon$  é o coeficiente de temperatura da constante dielétrica e  $\alpha_L$  é o coeficiente de expansão linear do material dielétrico.

Para um ressoador ideal, o  $\tau_f$  deve ser próximo de zero, portanto, deve ter o dobro do valor de  $\alpha_L$  e deve ser negativo. Para a maioria dos materiais cerâmicos eletrônicos,  $\alpha_L$  é de cerca de +10 ppm/°C, indicando a influência significativa de  $\tau$  em  $\tau_f$  (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

Quando a temperatura varia lentamente, pode-se experimentalmente medir o  $\tau_f$  através do deslocamento do pico de frequência de ressonância. Para a obtenção dos dados do  $\tau_f$ , deve-se manter o ressoador sob temperatura controlada. Desta forma, a variação da frequência de ressonância é plotada em função da temperatura (WERSING, 1996; KONO et al., 2006; SEBASTIAN; JANTUNEN, 2008).

Figura 23 - Configuração experimental para a medição do  $\tau_f$ .



Fonte: Sebastian et al. (2017, p. 72).

O DR é colocado próximo à sonda de alimentação (ver Fig. (23), de forma a obter ressonância. O modo  $TE_{011}$  é identificado e o sistema é aquecido lentamente ( $\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ), variando da temperatura ambiente ( $T_{amb} \sim 25^\circ\text{C}$ ) até a temperatura final ( $T_f$ ) de aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ . A sonda é mantida apenas dentro do forno para que não perturbe a frequência de ressonância. O deslocamento ou não da frequência com o aquecimento no modo de reflexão é observado usando um analisador de rede quando a temperatura está estável. A variação da frequência de ressonância é traçada como uma função da temperatura. O  $\tau_f$  é calculado a partir da inclinação da curva usando a Eq. (74) (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

$$\tau_f = \frac{f_{T_f} - f_{T_{amb}}}{f_{T_{amb}}} \Rightarrow \tau_f = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \quad (74)$$

Em geral,  $f$  é tomada como sendo a frequência de ressonância em temperatura ambiente. O valor de  $\tau_f$ , nesse caso, é dado em ppm/ $^\circ\text{C}$  (partes por milhão por grau Célsius). Para aplicações em dispositivos de micro-ondas, onde a estabilidade térmica é característica fundamental, é interessante que o módulo de  $\tau_f$  seja próximo de zero (WERSING, 1996; MOULSON; HERBERT, 2003).

### 3.8.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é realizada através de um aparelho que pode fornecer informações sobre a morfologia, ou seja, características microestruturais e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida.

A principal razão de sua popularidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Resoluções na ordem de 2 a 5  $\eta\text{m}$  são geralmente obtidas por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1  $\eta\text{m}$  (YAMAMOTO; YAMADA; NEGISHI, 1997).

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de milhares de vezes, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra e os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Outro aspecto muito importante no MEV é o fato de se poder variar o aumento da imagem somente variando a área varrida sem ter que modificar outros parâmetros do MEV.

#### **3.8.4 Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRA)**

Durante muitos anos, o ressoador dielétrico (RD) tem sido usado principalmente em circuitos de micro-ondas, como osciladores e filtros, onde o RD é normalmente feito com material de elevada constante dielétrica,  $\epsilon' > 20$ . O fator de qualidade,  $Q$ , é geralmente, entre 50 e 500, mas pode chegar a 10.000 (LUK; LEUNG, 2003). Por conta da possibilidade de miniaturização, baixo custo de produção, baixas perdas e estabilidade térmica para aplicações tradicionais, o RD é geralmente tratado como um dispositivo armazenador de energia, em vez de um radiador (KAJFEZ; GUILLON, 1998). A ideia de usar o RD como uma antena não tinha sido amplamente aceita até que a função original da antena ressoadora dielétrica cilíndrica (DRA) ser publicada (BALANIS, 2013).

As DRA têm a grande vantagem de não possuírem perdas por condução elétrica como ocorre nas antenas metálicas tradicionais. Suas perdas, que são pequenas, na prática são referentes a imperfeições nos materiais dielétricos, dos quais as antenas são fabricadas. Com isso, as DRA possuem grande eficiência de radiação, tornando possível a utilização em aplicações acima de micro-onda, onde as perdas por condução se tornam muito grande (LUK; LEUNG, 2003).

O uso de um RD como antena ressoante foi proposto em 1983 através da publicação do estudo de antenas ressoadoras cilíndricas (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983). Logo após o estudo da DRA cilíndrica, estudos posteriores para geometrias retangulares (MCALLISTER; LONG; CONWAY, 1983) e semiesféricas (MCALLISTER; LONG, 1984) foram realizados. Outras formas de DRA também acabaram recebendo atenção,

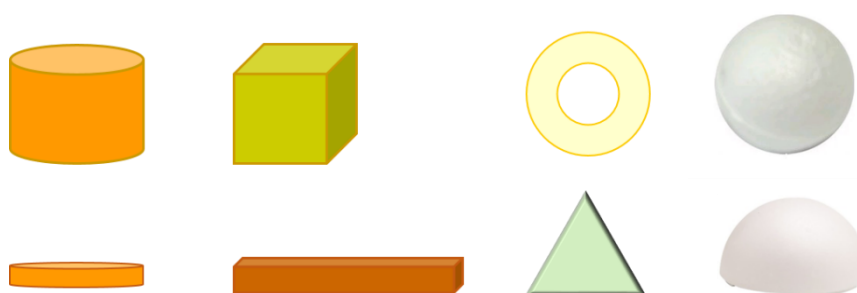
incluindo a triangular (ITTIPIBOON et al., 1993), esférica (LUK; LEUNG; YUNG, 1994) e anel-cilíndrico (MONGIA et al., 1993).

Os estudos também mostraram que as DRA operando em seus modos fundamentais irradiam como um dipolo magnético, independentemente de suas formas e quando comparadas com as antenas de microfita levam vantagens devido sua maior largura de banda (BW). Isso porque a antena microfita irradia somente em duas linhas estreitas, enquanto que as DRA irradiam através de toda sua superfície, exceto a superfície em contato com o plano aterrado. Na Fig. 24, são apresentadas diferentes formas geométricas para DRA (LUK; LEUNG, 2003).

As DRA destacam-se principalmente devido:

- A geometria proporcionar fabricação simples, principalmente na forma cilíndrica, esférica, retangular, triangular e anel cilíndrico;
- Serem facilmente compactáveis para operação em alta frequência;
- Possuem dimensão proporcional ao comprimento de onda no espaço livre na frequência de ressonância ( $f_0$ ) da DRA;
- Têm grande eficiência de radiação por não apresentarem perdas por condução;
- Possuírem mecanismo de excitação simples, flexíveis e fáceis de controlar;
- Diferentes padrões de radiação de campo distante são permitidos. Para uma dada geometria do ressoador, o padrão de radiação pode ser alterado simplesmente por meio da mudança do modo de ressonância excitado (OLIVEIRA, 2012).

Figura 24 - Importantes formas geométricas para as DRA



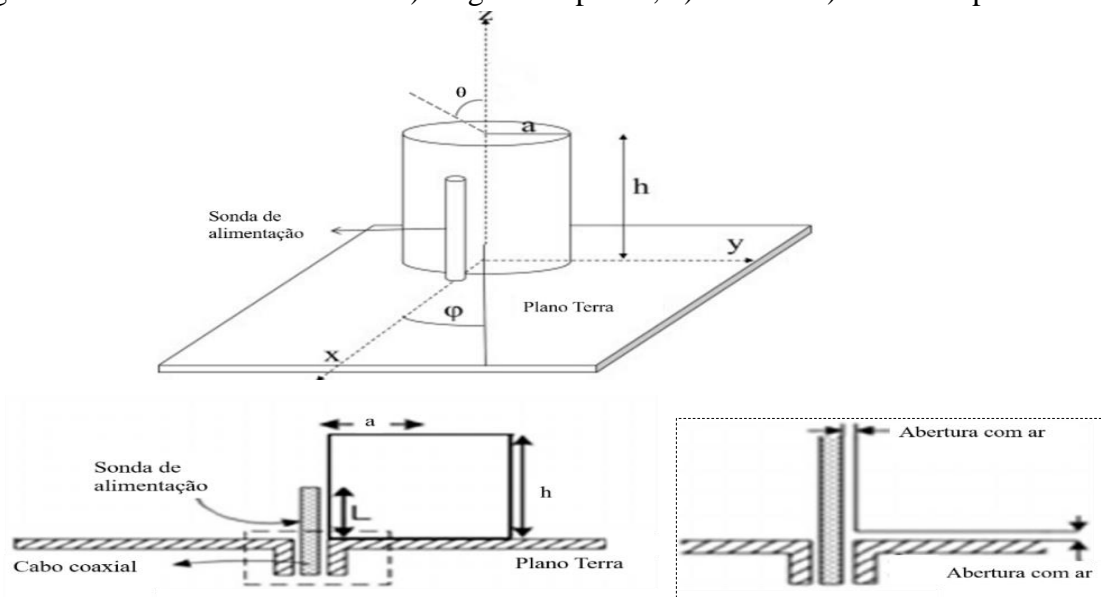
Fonte: elaborada pelo autor.

Existem especificações que os vários tipos de DRA devem satisfazer, incluindo a frequência de ressonância ( $f_0$ ), a distribuição de campo dentro do ressoador, o campo radiado e a largura de banda (BW) (OLIVEIRA, 2012; PIRES JÚNIOR, 2014).

### 3.8.4.1 Análise da DRA cilíndrica

Uma análise simples para a DRA cilíndrica foi realizada usando o cilindro de raio  $a$  e altura  $h$  da Fig. (24). Esta geometria permite a propagação de três tipos de modos:  $TE$  e  $TM$  (em relação a  $z$ ) e o modo híbrido ( $HEM$ ), dependente de  $\phi$ .

Figura 25 - DRA cilíndrica vista. a) diagonal superior, b) lateral e c) lateral ampliada



Fonte: adaptado de Luk e Leung (2003, p. 07)

Uma cavidade cilíndrica pode ser a representação de um ressonador dielétrico, com o seu volume preenchido por material dielétrico. A solução das equações de Maxwell para a propagação de ondas eletromagnéticas numa cavidade cilíndrica é simplificada considerando-se os modos de propagação de um guia de onda circular (OLIVEIRA, 2012).

Os modos  $TE$  e  $TM$  podem ser entendidos como aqueles modos cujas componentes de campo elétrico e magnético, respectivamente, em um dado eixo é nula. O modo  $HEM$  com relação a um eixo de propagação é um modo híbrido que possui os campos elétrico e magnético transversais ao eixo de propagação. Geralmente, os modos que são utilizados para aplicações em que o ressonador é o elemento radiante são os modos  $TM_{01\delta}$ ,  $TE_{01\delta}$  e  $HEM_{11\delta}$  (PETOSA, 2007).

Para o modelo de cavidade ressonante em coordenadas cilíndricas e considerando que as condições de contorno são satisfeitas, onde as paredes condutoras são perfeitamente magnéticas e que a sonda de alimentação seja temporariamente ignorada, é possível escrever



para uma DRA cilíndrica de raio  $a$  e altura  $h$ , a distribuição de campo normalizada para os modos  $TE$  e  $TM$  na direção de  $z$ , de acordo com as Eq. (75) e (76). (LONG; MCALLISTER; SHEN, 1983; LUK; LEUNG, 2003), sabendo que este modelo fornece uma precisão razoável para a previsão da frequência de ressonância, mas não prevê um comportamento de campo mais complexo, como os modos híbridos.

$$TE: H_z^{npm} = J_n \left( \frac{X_{np}^{TE}}{a} r \right) \begin{Bmatrix} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{Bmatrix} \text{sen} \left[ \frac{(2m+1)\pi}{2h} z \right] \quad (75)$$

$$TM: E_z^{npm} = J_n \left( \frac{X_{np}^{TM}}{a} r \right) \begin{Bmatrix} \text{sen}(n\phi) \\ \text{cos}(n\phi) \end{Bmatrix} \text{cos} \left[ \frac{(2m+1)\pi}{2h} z \right] \quad (76)$$

Os índices subscritos em cada modo ( $TE_{npm}$ ) e ( $TM_{npm}$ ) se referem às variações do campo nas direções azimutal e axial, e  $J_n$  é a função de Bessel de ordem  $n$ , no caso de primeira ordem. A escolha do  $\text{sen}(n\phi)$  e  $\text{cos}(n\phi)$  depende da posição de alimentação e  $X_{np}^{TE}$ ,  $X_{np}^{TM}$  são as raízes que satisfazem as equações características:  $TE: J_n(X_{np}^{TE}) = 0$  e  $TM: J'_n(X_{np}^{TE}) = 0$ .

As frequências ressonantes são determinadas pelo modo subscrito  $npm$ , usados para identificar as variações de campo ao longo das direções  $\phi$ ,  $r$  e  $z$ , respectivamente. Os três índices  $n$ ,  $p$  e  $m$  são adicionados como índices após a classificação do modo, sendo que, diferentes combinações de  $npm$  indicam diferentes modos degenerados. Em geral, todos os modos podem ser escritos na forma de  $TE_{npm+\delta}$  e  $TM_{npm+\delta}$ , e esta nomenclatura é historicamente baseada na nomenclatura de modo cilíndrico em guias de onda dielétricos. Assim, a frequência de ressonância de um determinado modo pode ser resolvida a partir da equação de separação 77.

$$k_\rho^2 + k_z^2 = \epsilon_r \left( \frac{2\pi f}{c} \right)^2 \quad (77)$$

em que  $f$  é a frequência de ressonância no espaço livre,  $k_\rho$  e  $k_z$  são os números de onda dentro do ressonador nas direções  $r$  e  $z$ , respectivamente, e  $c$  a velocidade da luz. Os números de onda, assumindo superfícies condutoras perfeitamente magnéticas, estão indicados pelas Eq. (78) e (79).

$$k_\rho = \frac{1}{a} \begin{Bmatrix} X_{np}^{TE} \\ X_{np}^{TM} \end{Bmatrix} \quad (78)$$

$$k_z = \frac{(2m + 1)}{2d} \quad (7945)$$

Após os rearranjos, a frequência de ressonância para o modo  $npm$  pode ser obtida pela Eq. 80.

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r}} \sqrt{\left\{ \begin{matrix} X_{np}^{TE^2} \\ X_{np}^{TM^2} \end{matrix} \right\} + \left[ \frac{\pi a}{2d} (2m + 1) \right]^2} \quad (8046)$$

Pode-se verificar que o ressoador dielétrico cilíndrico oferece grande flexibilidade, pois através da razão raio ( $a$ ) e altura ( $h$ ) do ressoador, pode-se controlar a frequência de ressonância e o fator de qualidade com boa precisão, uma vez que a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e a permeabilidade ( $\mu$ ) são características do próprio material em estudo.

Em termos de mecanismos de excitação das DRA, temos: abertura, microfita, sonda coaxial, coplanar, dentre outras. Pode-se excitar diferentes modos de ressonância, dependendo da posição da sonda. Quando o excitador é colocado no centro da DRA, o modo  $TM_{11\delta}$  é excitado. Se posicionarmos o alimentador lateralmente, teremos a excitação do modo  $HEM_{11\delta}$ . Esta segunda técnica é bastante utilizada, pois evita a perfuração da antena (PETOSA, 2007). O inconveniente, neste caso, é a existência de gaps entre a sonda e a DRA, o que pode alterar drasticamente a sua constante dielétrica efetiva (OLIVEIRA, 2012; SALES, 2016)(SALES, 2010).

#### 3.8.4.2 Simulação numérica

O design de antenas modernas é uma tarefa desafiadora, considerando como parte importante do projeto, o ajuste dos parâmetros de geometria e material. Esse ajuste garante que a resposta da antena satisfaça as especificações de desempenho prescritas com relação a características planejadas como: impedância de entrada, padrão de radiação, eficiência da antena, etc. (BALANIS, 2005; SCHANTZ, 2005).

As formas mais eficientes de se analisar e otimizar projetos de DRA são baseadas em simulações numéricas, que podem ser realizadas, inclusive, por pacotes comerciais.

Para este tipo de projeto, é comum o uso do programa HFSS (Ansoft's High Frequency Structure Simulator), que é um programa que calcula os parâmetros "S" (CHANG, 2000) de estruturas passivas e a distribuição tridimensional de seus campos.

Os parâmetros S são relações entre ondas que saem e entram nos portos do dispositivo.  $S_{11}$  é o coeficiente de reflexão de entrada,  $S_{12}$  é o coeficiente de transmissão,  $S_{21}$  é o coeficiente de transmissão inverso e  $S_{22}$  é o coeficiente de reflexão da saída (CHANG, 2000). Uma antena possui um circuito de uma porta e é descrita por um único parâmetro de dispersão  $S_{11}$  que, além de fornecer o sinal refletido, quantifica a incompatibilidade de impedância entre a antena e a fonte. Assim, o  $S_{11}$  chamado de Gamma, é dado pela Eq. (88):

$$\Gamma = \frac{V_-}{V_+} e^{2\gamma x} \quad (81)$$

Para a linha de transmissão com um bom casamento de impedância, não há reflexão, e a magnitude da tensão ao longo da linha é igual a  $|V_+|$ . Para uma linha de transmissão terminada com impedância  $Z_L$ , existe uma onda refletida, sendo que as ondas incidentes e refletidas interferem produzindo um padrão de onda estacionária ao longo da linha.

A relação de tensão de onda estacionária (VSWR) é definida como a relação entre a tensão máxima e a tensão mínima, dada por:

$$VSWR = \frac{|V_{max}|}{|V_{min}|} \Rightarrow VSWR = \frac{1 + |\Gamma_L|}{1 - |\Gamma_L|} \quad (8247)$$

O HFSS utiliza como base, os métodos de elementos finitos (MEF), onde este divide os objetos presentes no modelo em um grande número de pequenas regiões (elementos). Através do HFSS é possível estimar parâmetros importantes da antena, como diagramas de radiação, diretividade e ganho (ALMEIDA, 2011).

O ganho da antena ( $g$ ), parâmetro importante na análise de amostras, é dado por:

$$g = e_r D \quad (8348)$$

onde  $D$  é a diretividade.

Outro parâmetro relevante é a eficiência de uma antena, que é a relação da potência entregue à antena em relação à potência irradiada por esta antena. Uma antena de alta eficiência, tem a maior parte da energia presente na entrada da antena irradiada e de baixa eficiência tem a maior parte da potência absorvida como perdas dentro da antena, ou refletida devido a incompatibilidade de impedância. Em geral a eficiência é descrita de acordo com a Eq. 84.

$$e_0 = e_r e_c e_d \quad (84)$$

onde,  $e_0$  é a eficiência total,  $e_r$  de reflexão,  $e_c$  de condução e  $e_d$  dielétrica, sendo que normalmente  $e_c$  e  $e_d$  são muito difíceis de calcular, mas podem ser determinados experimentalmente. No geral é mais conveniente escrever a Eq. (91) como:

$$e_0 = e_r e_{cd} = e_{cd} = (1 - |\Gamma|^2) \quad (85)$$

onde  $e_{cd} = e_c e_d$  é a eficiência da radiação da antena, que é usada para relacionar o ganho e a 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).

Para a análise dos parâmetros mais técnicos, é usada a carta de Smith, que permite relacionar coeficientes de reflexão complexos com as impedâncias complexas, e pode ser utilizada para a determinação de impedâncias, para a determinação do coeficiente de reflexão e de onda estacionária. Na carta de Smith, estão desenhadas circunferências de resistência e reatância constantes em número suficiente para permitir uma precisão razoável na leitura de impedâncias e reatâncias. Para os valores positivos, as reatâncias são indutivas e correspondem às curvas localizadas acima do eixo real e para os valores negativos, reatâncias são capacitivas e correspondem às curvas localizadas abaixo do eixo real. As resistências são sempre positivas.

O gráfico de Smith é baseado em dois conjuntos de círculos que se cortam em ângulos cruzados. Um conjunto de círculos representa a razão  $R/Z_0$ , onde  $R$  é o componente resistivo da impedância da  $Z_x = R + jX$  e o outro conjunto representa a relação  $jX/Z_0$ , onde  $X$  é o componente reativo da impedância da linha  $Z_x = R + jX$ .  $Z_0$  é geralmente tomada como a impedância característica de uma linha de transmissão e é escolhido apenas para ser um número que fornecerá uma exibição conveniente no gráfico de Smith (SILVA, 2001).

A impedância ( $Z$ ) obtida através da carta de Smith pode ser facilmente usada para convertê-la numa admitância ( $Y$ ), e vice-versa. Em termos matemáticos, uma admitância é simplesmente o inverso de uma impedância, ou seja:  $Y = 1/Z$ , onde a admitância ( $Y$ ) contém tanto uma parte real quanto uma parte imaginária, semelhante à impedância ( $Z$ ), isto é:  $Y = G \pm jB$ , onde  $G$  é a condutância e  $B$  a susceptância (SILVA, 2001).

Para Balanis (2005, p. 66) pode-se escrever a potência de radiação total como mostra a Eq. (86).

$$P_{rad} = e_{cd} P_{in} \quad (8649)$$

onde  $e_{eff}$  é a eficiência de radiação da antena (adimensional) e  $P_{in}$  é a potência de entrada total (aceita).

Para converter os valores em dB para watts pode-se usar a relação 87.

$$P_{rad}(dB) = 10 \log_{10} P_{rad}(W) \quad (87)$$

Pode-se também relacionar a potência radiada com a perda de retorno ( $RL$ ) através da Eq. 88 (CHANG, 2000).

$$RL = 10 \log \frac{P_{in}}{P_{rad}} \quad (88)$$

A largura de banda para a antena ( $BW$ ) é definida como a faixa de frequência ( $f$ ) sobre a qual o desempenho da antena atende um valor específico (BALANIS, 2005).

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s - 1}{\sqrt{2Q}} \quad (89)$$

Em geral a  $BW$  é a faixa de frequência em que a perda de retorno da antena é maior que certo valor, por exemplo -10 dB. Este valor é diretamente relacionado como fator de qualidade ( $Q$ ) da antena.

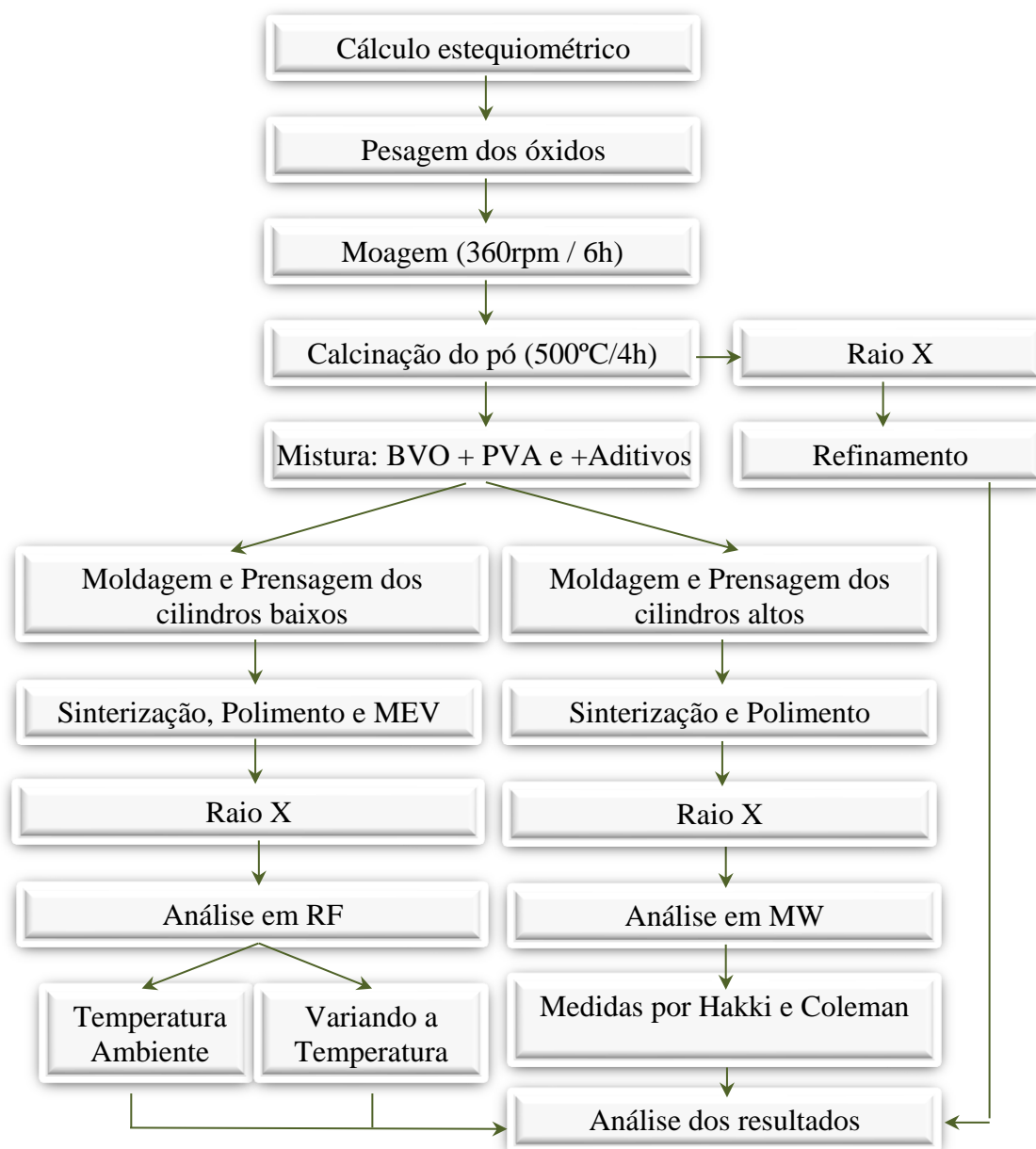
Para antenas de banda estreita, a largura de banda é expressa como uma porcentagem da diferença de frequência (superior menos inferior) sobre a frequência central da largura de banda.

Devido a impedância de entrada, padrão de radiação, ganho, polarização, etc., em uma antena, estes não variam necessariamente da mesma maneira ou são afetadas criticamente pela frequência, não há caracterização única da largura de banda. As especificações são definidas em cada caso para atender às necessidades específicas (BALANIS, 2005).

#### 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais realizados neste trabalho são apresentados nesta seção e descrevem os materiais, equipamentos e métodos empregados para o processamento e caracterização dos materiais cerâmicos sob investigação, bem como a metodologia de preparação de espécies para cada tipo de medição. A Fig. 26 ilustra o fluxograma das etapas da metodologia experimental utilizada nesta tese para produção do material, caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico em radiofrequência e micro-ondas.

Figura 26 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: elaborada pelo autor.

#### 4.1 Preparação do BiVO<sub>4</sub>

A síntese de materiais cerâmicos, quando realizada pela adição de uma mistura de óxidos a elevadas temperaturas, é denominada processo de reação de estado sólido ou método cerâmico convencional. Através deste método, a matriz cerâmica BiVO<sub>4</sub> (BVO) foi preparada, havendo a seleção e homogeneização dos reagentes e um tratamento térmico subsequente, denominado calcinação, visando à síntese da fase  $\alpha$  do BVO.

Foram utilizados na preparação do BVO os óxidos Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vetec, 98%) e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Aldrich, 99,9%). Os óxidos foram pesados, em uma balança de precisão, obedecendo à estequiometria necessária para obtenção da fase desejada. A reação química que melhor descreve a síntese, ignorados outros mecanismos que possam envolver reações intermediárias e laterais, é representada pela Eq. (90).

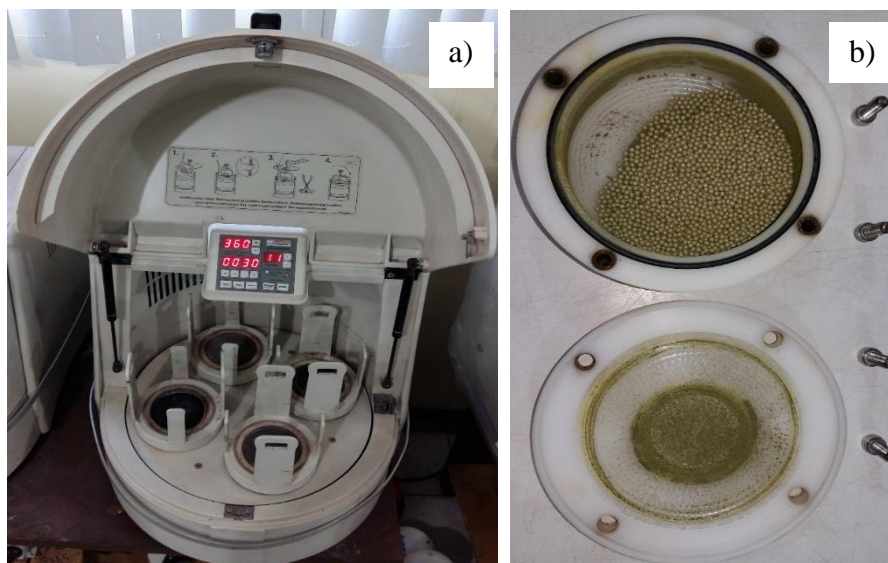


Posteriormente, os reagentes foram misturados e colocados em invólucro de poliacetal, acrescida de esferas de zircônia, obedecendo à proporção de 97,7g de esferas para cada 10g de reagentes. Os invólucros lacrados foram colocados em um moinho planetário com o objetivo de realizar a moagem mecânica de alta energia, visando melhorar a homogeneização dos reagentes de partida e promover uma diminuição do tamanho das partículas. A moagem foi feita em temperatura ambiente durante 6h e a velocidade angular de 360 rpm.

O processo de moagem é feito no moinho planetário mostrado na Fig. (27a). No moinho planetário o recipiente e o suporte giram em direções divergentes, de forma que as forças centrífugas atuam alternadamente nas mesmas direções e em direções opostas aos movimentos experimentados pelos recipientes. Isto resulta num efeito friccional, pela passagem das esferas nas paredes internas do recipiente, e num efeito impactante, devido aos impactos conferidos pelas esferas contra as paredes do recipiente.

Após a moagem mecânica de alta energia, o pó resultante foi transferido para um cadinho de porcelana e levado ao forno resistivo da marca Jung para que fosse calcinado a 500°C durante 4 h, partindo da temperatura ambiente a uma taxa de 5°C/min.

Figura 27 - (a) Moinho, (b) Recipiente para a moagem mecânica dos óxidos



Fonte: elaborada pelo autor. (LOCEM).

## 4.2 Caracterização estrutural do BVO

Depois da calcinação, foi usada a técnica de Difratoimetria de Raios-X para análise estrutural do pó. Essa análise foi feita utilizando o software *Philips X'Pert HighScore* para comparação dos picos obtidos com a literatura, assim como também foi utilizado o software *DBWSTools 2.3 Beta* para o refinamento dos dados.

### 4.2.1 Difração de Raios-X

No presente estudo, as amostras de  $\text{BiVO}_4$  obtidas utilizando moagem de bolas, foram analisadas utilizando o difratômetro de raios-X PANalytical Xpert equipado com fonte de raios-X de  $\text{CoK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,788965\text{\AA}$ ), operando a temperatura ambiente no modo  $2\theta$  (RAJALINGAM, 2015).

A difratometria foi realizada em temperatura ambiente por um difratômetro de Raios-X na geometria parafocal Bragg-Brentano com um passo de  $0,02^\circ$  sobre uma faixa angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) e velocidade angular do feixe igual a  $0,5^\circ/\text{min}$  em modo contínuo. Este difratômetro é composto por um monocromador, um tubo convencional de Raios-X com alvo de cobalto ajustado para operar com 40 kV e 25 mA, um goniômetro, um conjunto de fendas e um sistema de detecção. Foi utilizada radiação das linhas  $\text{K}\alpha_1$  do cobalto, o qual



possui comprimento de onda aproximadamente igual a 0,178896Å. Os pós foram colocados e fixados em suporte apropriado (OLIVEIRA, 2012).

#### 4.2.2 Identificação estrutural e refinamento

Com os dados de saída oriundos da difratometria, a fase foi identificada pelo programa Philips X'Pert HighScore, em conjunto com o banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) e do International Center for Diffraction Data (ICDD), através da comparação do difratograma com padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados nestes bancos de dados. Os difratogramas obtidos foram refinados pelo método Rietveld, utilizando o programa DBWSTools 2.3 Beta, no intuito de calcular a concentração das fases e os parâmetros de rede do material (RIETVELD, 1967).

A maioria dos parâmetros instrumentais e estruturais para o refinamento foi obtida do banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) da Capes e para isso, coletamos as informações indispensáveis acerca da estrutura do material contidas no referido arquivo. Neste arquivo de entrada, em formato de texto, há todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra identificada, com sequências que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. A sequência usada no processo de refinamento é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Sequência de parâmetros no refinamento das amostras

Sequência	Parâmetros
1	Deslocamento da amostra
2	Linha de base
3	Fator de escala
4	$W$
5	Fator de assimetria
6	NA e NB
7	Parâmetros de rede ( $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$ ) e orientação preferencial se existir
8	Posições atômicas ( $x, y, z$ ) e parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos
9	$V$ e $U$
10	Fator de ocupação se necessário

Fonte: elaborada pelo autor.

O procedimento para realização do refinamento consistiu primeiramente em ajustar parâmetros de deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, linha de base, fator de escala, largura do pico de difração a meia altura ( $W$ ), fator de assimetria, perfil de

pico (NA e NB), parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), possível orientação preferencial, posições atômicas ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), parâmetros térmicos isotrópicos ou anisotrópicos e parâmetros instrumentais ( $u$ ,  $v$  e  $w$ ). As posições atômicas especiais não foram refinadas, visto que isso é um parâmetro intrínseco da amostra (SALES, 2016).

### 4.3 Fabricação de amostras cerâmicas de BVO com adições de TiO<sub>2</sub> e CTO

O passo seguinte foi a preparação das séries de amostras cerâmicas com as adições TiO<sub>2</sub> (Aldrich, 99,8%) e CTO (Aldrich, 99,0%). As séries foram fabricadas em dois tamanhos, um tamanho para a análise em RF e outro tamanho (maior) para análise em MW. As amostras para análise em RF são moldadas em uma fôrma cilíndrica de 16 mm de diâmetro, onde recebem a pressão de 2 toneladas (97,55 MPa) em uma prensa hidráulica, ficando com altura entre 1,01 e 1,66 mm de altura. O pó do BVO calcinado recebeu as adições de 0, 15, 30, 45, 55 e 60% em massa de TiO<sub>2</sub> e 0, 8, 16, 24, 28 e 32% em massa de CTO. Foi acrescentado, para cada adição, cerca de 5% em massa do ligante PVA (Álcool polivinil, 10% vol.) para promover plasticidade ao pó cerâmico, reduzindo a fragilidade, facilitando a sua compactação no molde e posterior retirada. Depois de prensadas, as amostras foram colocadas em refratário e sinterizadas nas temperaturas de 800°C. A sinterização, com a referida temperatura, teve duração de 4h, no entanto, para a eliminação do material orgânico, PVA, houve um degrau intermediário na rampa de subida de temperatura em 500°C por 120 min. Esse degrau intermediário contribui para uma melhor qualidade mecânica das amostras. Para a análise de RF e MW, as amostras foram sinterizadas partindo ambas da temperatura ambiente, a uma taxa de 5°C/min, em toda a faixa de temperatura. A Tabela 4 apresenta a nomenclatura para as adições das amostras produzidas.

Tabela 4 - Identificação da série cerâmica BVO produzida com as respectivas adições

<b>Amostra</b>	<b>Adição de TiO<sub>2</sub> em massa</b>	<b>Amostra</b>	<b>Adição CTO em massa</b>
BVO	0%	BVO	0%
BVT15	15%	BVC8	8%
BVT30	30%	BVC16	16%
BVT45	45%	BVC24	24%
BVT55	55%	BVC28	28%
BVT60	60%	BVC32	32%

Fonte: elaborada pelo autor.

As amostras para análise em MW foram submetidas ao mesmo procedimento, sendo que a diferença está na maior quantidade de massa usada para que fosse possível obedecer à proporção 2:1 em suas dimensões, para ser possível a identificação do modo  $TE_{011}$  da técnica de Hakki e Coleman usada na análise em MW.

#### **4.4 Medidas em radiofrequência**

As medidas em radiofrequência foram realizadas em temperatura ambiente (30°C) e variável (de 40 a 460°C). As amostras preparadas para a análise em radiofrequência foram polidas com lixas finas de papel. Para as análises em temperatura ambiente e variável, as amostras tiveram suas bases pintadas em solução de prata para se obter um capacitor. Para que as amostras fossem analisadas usando RF, foram adicionados dois eletrodos, um em cada base da amostra, para facilitar o contato junto ao equipamento. No dia anterior à realização das medidas, fizemos um tratamento térmico nas amostras a fim de eliminar toda umidade absorvida pelo material esfriado espontaneamente após a sinterização. Este tratamento consistiu em submeter o material a uma temperatura de 200°C por duas horas.

##### ***4.4.1 Em temperatura ambiente***

As medidas à temperatura ambiente foram realizadas com um analisador de impedância Agilent 4294A, controlado por computador e varrendo faixas de frequências que foram de 40Hz a 110MHz, a fim de realizarmos as medidas de capacitância, perdas dielétricas ( $\text{tg } \delta$ ), componentes da impedância real e imaginária, e condutividade AC.

O valor da constante dielétrica ( $\epsilon^*$ ) foi obtido a partir da capacitância medida  $C(\omega)$ , da espessura das amostras ( $t$ ) e da área dos eletrodos ( $A$ ).  $C(\omega)$  foi obtida a partir da impedância elétrica  $Z(\omega)$ , que é uma quantidade complexa cujas partes, real e imaginária, correspondem diretamente às componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da constante dielétrica.

##### ***4.4.2 Com variação de temperatura***

Para a análise em radiofrequência com variação de temperatura foi usado um controlador eletrônico digital microprocessado COEL HW4200, interligado a uma estufa e acoplado a um analisador de impedância Solartron SI 1260. O programa Impedbeta, da Solartron, foi utilizado para operação do analisador e obtenção de dados. A análise foi feita

para se obter os mesmos parâmetros de medidas que foram obtidos a temperatura ambiente. O estudo com a variação de temperatura pode obter valores de energia de ativação ( $E_a$ ) a partir da construção do gráfico de Arrhenius.

Além da energia de ativação, com a variação de temperatura, também foi possível calcular o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC).

#### 4.5 Obtenção do circuito equivalente

Para identificar o tipo de circuito que as amostras estudadas representam, os dados complexos de impedância foram modelados usando circuitos equivalentes baseados em uma unidade  $R-CPE$  de três partes. Uma parte é a camada interna (grão), outra parte é a camada de barreira externa (contorno de grão) e a terceira é representada pelo efeito de eletrodo. Cada parte contém um resistor ( $R$ ) e um elemento de fase constante ( $CPE$ ) em paralelo, onde os parâmetros de cada elemento são ajustáveis independentes da frequência (ZHANG et al., 2013). O espectro de impedância do complexo experimental é perfeitamente modelado com a série de três circuitos unitários  $R-CPE$  paralelo, onde cada unidade  $R-CPE$  representa um efeito diferente no grão, contorno de grão e eletrodo (ZHANG et al., 2013).

#### 4.6 Medidas em Micro-ondas

Na faixa de micro-ondas, a caracterização dielétrica das amostras foi feita com o uso da técnica Hakki-Coleman, auxiliado por um analisador de rede HP8716ET da Hewlett-Packard (HP) munido de dois cabos coaxiais conectados às ondas de transmissão e recepção. A faixa de frequência do analisador está entre 50 MHz e 13,5 GHz. Os valores de constante dielétrica ( $\epsilon$ ), da tangente de perda dielétrica ( $tg \delta$ ) e do fator de qualidade ( $Q$ ) foram obtidos da frequência de ressonância do modo  $TE_{011}$ , para cada amostra em temperatura ambiente, utilizando-se o Software Courtney da Damaskos, Inc. O modo  $TE_{011}$  foi usado por ser o mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação (DUBE et al., 2005).

A frequência de ressonância do ressoador na antena ( $f_r = f_0$ ) é o valor de frequência em que a perda de retorno é mínima. Os valores da perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 (zero) dB indicam que toda energia é devolvida à fonte (KAJFEZ; GUILLON, 1998; LUK; LEUNG, 2003; BALANIS, 2013).

#### **4.6.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ )**

Para se estudar os coeficientes de temperatura, deve-se analisar o comportamento do material sob a ação de um gradiente de temperatura.  $\tau_f$  mede a variação da frequência de ressonância do ressonador dielétrico com a variação de temperatura como visto na Eq. (77) (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012).

O método aqui trabalhado é a medição usando um modo elétrico transversal ( $TE_{011}$ ) de um ressonador de haste dielétrica, curto-circuitado em ambas as extremidades por duas placas condutoras paralelas (Método de Courtney). A frequência de ressonância de um ressonador dielétrico cilíndrico (DR) depende da geometria e dos parâmetros físicos do ressonador, bem como das propriedades dielétricas do material (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012).

Segundo a metodologia de Courtney usamos a proporção aproximada de 2:1 de diâmetro/altura do cilindro, pois com esta relação se tem um fator de qualidade maior do modo  $TE_{011}$ .

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

Para as micrografias da superfície, as amostras foram cobertas com uma fina camada de ouro de poucos nanômetros de espessura para facilitar a interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou microvolume a ser observado em um microscópio eletrônico de varredura (Vega Tescan, XMU II). Essa interação gera sinais que são convertidos em imagens de excelente nitidez e resolução, utilizadas para caracterizar morfologicamente as espécies sob investigação.

A análise das características morfológicas das espécies em estudo, ou seja, formato, tamanho e maneira de aglomeração das partículas que as compõem, tem grande importância e reflete diretamente nas propriedades dielétricas do material. Com isso, torna-se possível relacionar e entender os dados obtidos através de outras técnicas experimentais (OLIVEIRA, 2012).

#### **4.8 Medidas e simulação numérica das Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA)**

Para as medidas das DRA cilíndricas, os ressoadores dielétricos foram excitados por uma antena monopolo (fio metálico) sobre um plano de terra (POZAR, 2012; BALANIS,

2013). Este plano é composto de cobre, com as dimensões de  $(355 \times 300 \times 2,14)$  mm. O RD foi excitado com o modo  $HE_{11\delta}$  por uma sonda proveniente de um cabo coaxial de 8 mm de comprimento. Essa sonda foi ligada ao plano de terra através de um conector SMA e os dados foram obtidos através de um analisador de rede da Agilent, modelo N5230A.

Para a simulação numérica das DRA, usou-se o programa Ansoft's High Frequency Structure Simulator (HFSS). Os valores da constante dielétrica e da tangente de perda, obtidos pelo método Hakki-Coleman, foram utilizados como ponto de partida para simulação no HFSS.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

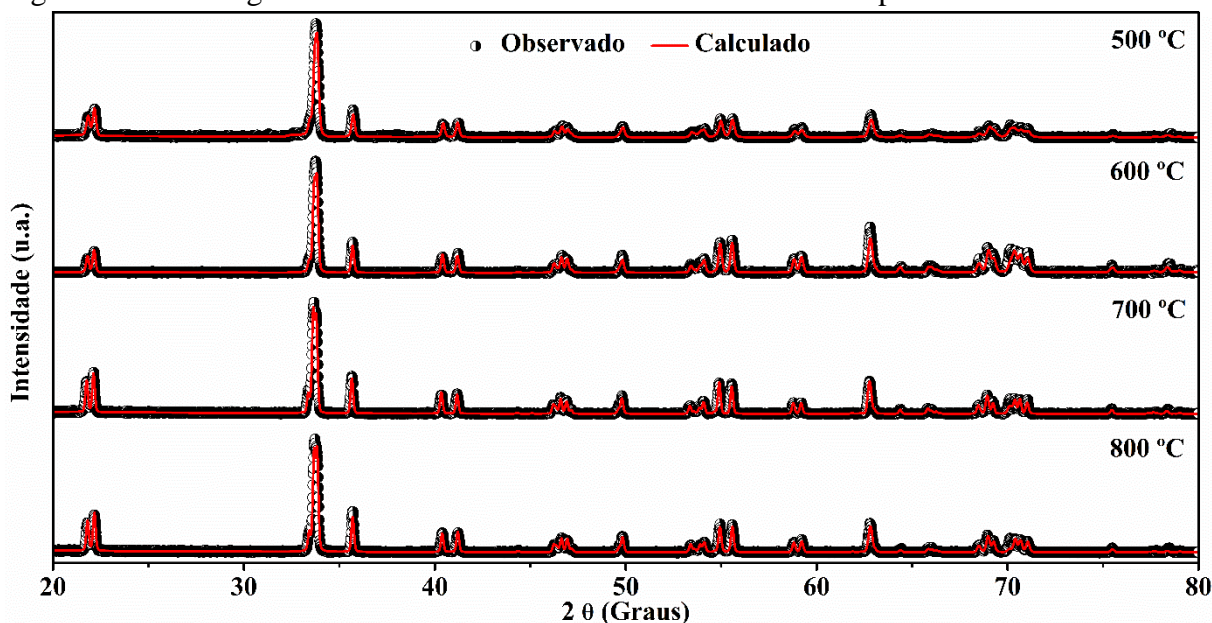
Neste capítulo são apresentados os resultados do trabalho. Esses resultados serão divididos e apresentados em seções para um melhor entendimento.

### 5.1 Caracterização estrutural das amostras

#### 5.1.1 Difração de Raio-X e Refinamento do BVO

A matriz cerâmica BVO foi calcinada a 500, 600, 700 e 800°C, sendo a fase encontrada em todas as temperaturas, como mostra a Fig. 28 e Tabela 5.

Figura 28 - Difratogramas da amostra BVO calcinada em várias temperaturas



Fonte: elaborada pelo autor.

A Tabela 5 apresenta os principais parâmetros obtidos no refinamento da matriz BVO, calcinado em diversas temperaturas, confirmando a obtenção da fase monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ , com ICSD - 100604.

O difratograma do pó moído e calcinado a 500°C por 4 h, obtido pela difração de raios-X, foi comparado com o difratograma padrão (ICSD) e é apresentado na Fig. 29 que exhibe padrões de difração típicos, a temperatura ambiente, para o BVO monoclinico. Pelo

método de refinamento de Rietveld (YOUNG, 1993), foi confirmado a fase cristalina obtida no processo de calcinação, com o auxílio do programa X'Pert HighScore Plus.

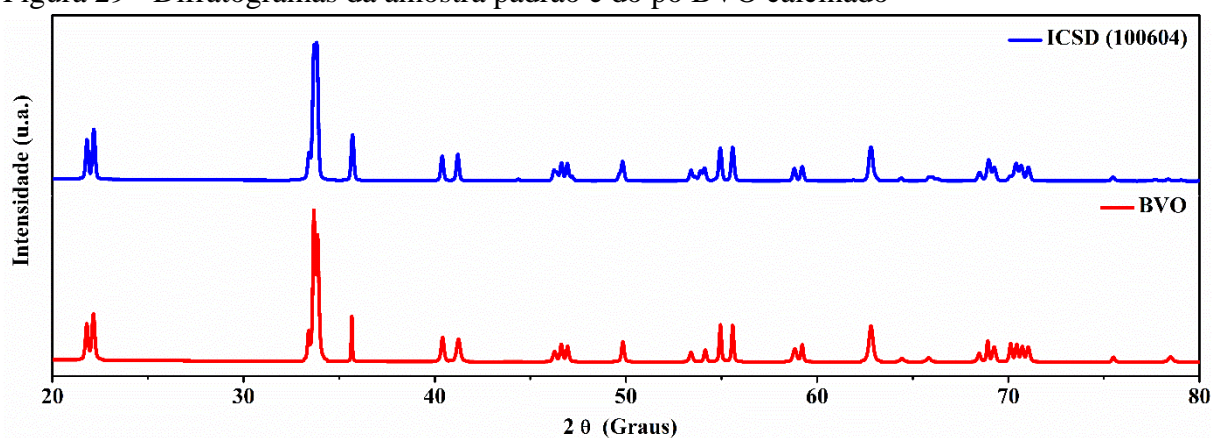
Tabela 5 - Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do BVO

Temperatura	S	Rwp	Bragg R-Fator
500°C	1,04	19,71	4,31
600°C	1,08	21,91	7,38
700°C	1,03	18,59	5,89
800°C	1,05	18,49	5,43

Fonte: elaborada pelo autor.

A etapa de refinamento foi realizada utilizando a interface DBWS9807- Tools (BLEICHER; SASAKI; PAIVA SANTOS, 2000), conforme descrito por Young et al. (RIETVELD, 1967; YOUNG et al., 1995; ZHAO et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2017).

Figura 29 - Difratomogramas da amostra padrão e do pó BVO calcinado



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 6 - Parâmetros de rede do refinamento da amostra em pó do BVO

Parâmetros estruturais			
<b>a</b>	5,1956	<b>b</b>	5,0935
<b>c</b>	11,7045	<b>α</b>	90,0
<b>β</b>	90,0	<b>γ</b>	90,383
<b>Densidade</b>	6,955	<b>Massa (%)</b>	100,0
<b>R-P (%)</b>	12,76	<b>Molar (%)</b>	100,0
<b>R-WP (%)</b>	18,49	<b>R-Esperado</b>	16,76
<b>S</b>	1,05	<b>Bragg R-Fator</b>	5,43
		<b>Grupo</b>	I2/b

Fonte: elaborada pelo autor.



Pelo refinamento Rietveld foi possível fazer a análise quantitativa de fase, comprovando a fase monoclinica da amostra, além de obtermos os parâmetros de rede que são apresentados na Tabela 6.

A Tabela 7 mostra os sítios, as posições atômicas ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) e fator de ocupação ( $S_o$ ) dos átomos do BVO calcinado, mostrando que os valores obtidos na respectiva fase estão dentro do padrão.

Tabela 7 - Parâmetros refinados para o BVO

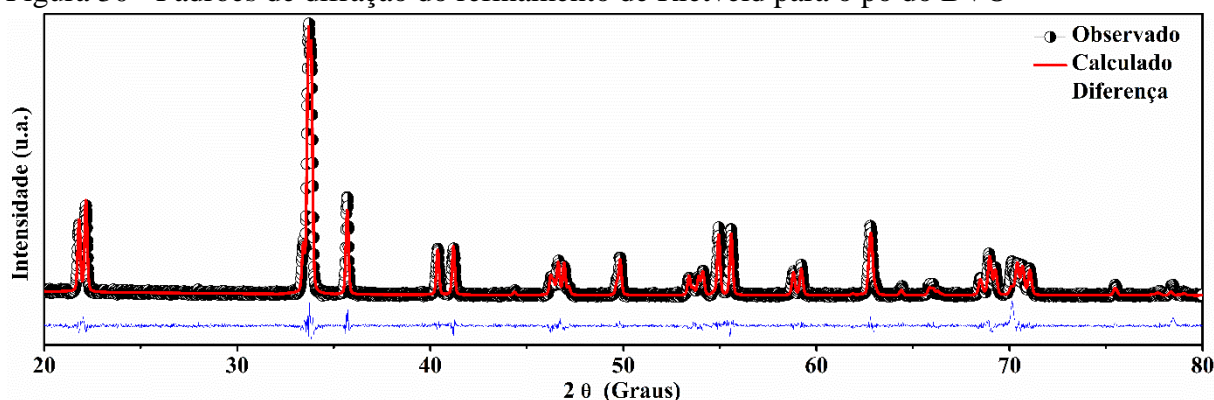
Átomos	Sítio	$x$	$y$	$z$	$S_o$
Bi1	4 e	0,0000	0,25000	0,63438	1.00000
V1	4 e	0,0000	0,25000	0,13505	1.00000
O1	8 f	0,15440	0,49816	0,20859	1.00000
O2	8 f	0,27318	0,36776	0,43000	1.00000

Fonte: elaborada pelo autor.

A Fig. 30 apresenta o difratograma observado, calculado e a diferença entre esses dois.

Todos os picos de difração encontram-se em boa concordância com o cartão ICSD - 100604 e o padrão está associado a uma estrutura scheelita monoclinica e apresenta bom parâmetro residual ao refinamento de Rietveld com  $R_{wp} = 18,49$ ,  $R_{Bragg} = 5,43$  e  $S = 1,05$ , como pode ser visto nas Tabelas 5 e 6. O BVO manteve os mesmos parâmetros, tanto calcinado, quanto sinterizado a  $800^{\circ}\text{C}$ .

Figura 30 - Padrões de difração do refinamento de Rietveld para o pó do BVO



Fonte: elaborada pelo autor.

A boa concordância entre o espaçamento interplanar observado e calculado mostra que não há qualquer traço de picos extras. Pode-se concluir que os óxidos constituintes formam um composto monofásico com estrutura monoclinica com o grupo espacial I2/b (OLIVEIRA et al., 2017).

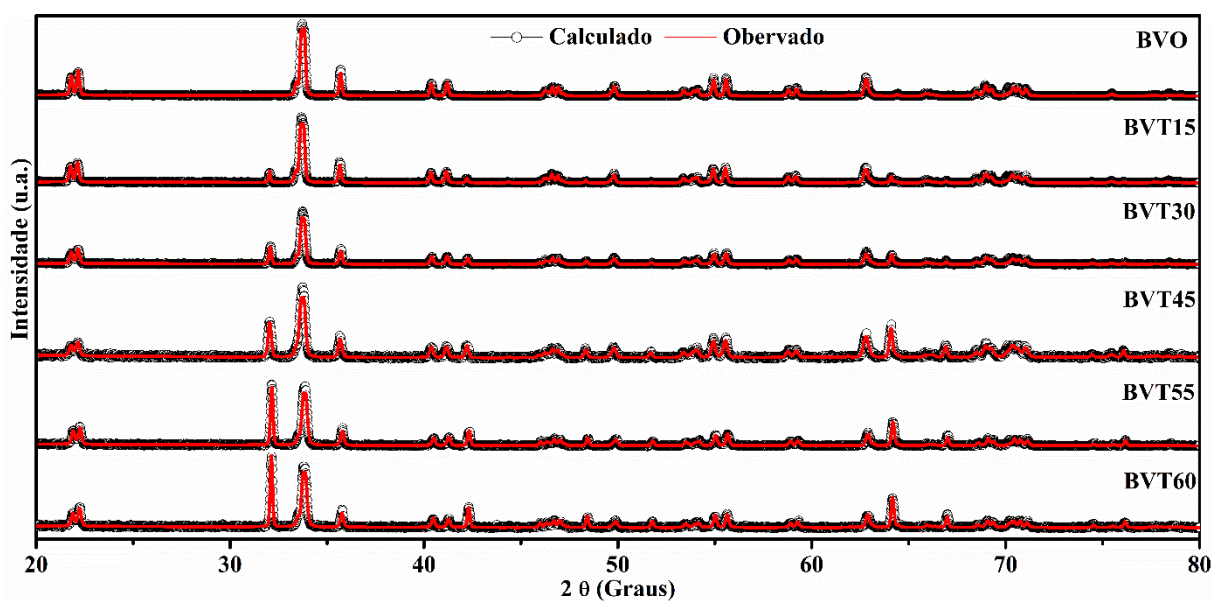
Após qualquer processo térmico, é muito importante a análise das fases resultantes, o que ajuda a entender melhor quaisquer flutuações das propriedades dos compósitos.

### 5.1.2 Análise da difração de Raio-X das amostras com adição de $\text{TiO}_2$ e CTO

Na Fig. 31 são apresentados os padrões de difração para todas as amostras adicionadas com  $\text{TiO}_2$  (ICSD - 024277). O padrão de referência da matriz BVO é o mesmo que foi usado na comparação com pó calcinado, pois não se tem alteração na fase.

Os padrões de XRD em pó de BVO e BVT15, BVT30, BVT45, BVT55 e BVT60 foram obtidos à temperatura ambiente. Nesta figura, os padrões de XRD das fases BVO e BVO\_ $\text{TiO}_2$  puras são apresentados para comparação e nenhuma segunda fase é observada. Estes resultados mostram que é possível observar e avaliar a razão das intensidades dos principais picos de BVO e  $\text{TiO}_2$  ao longo da concentração de  $\text{TiO}_2$ . Também é mostrado que as intensidades do pico de BVO diminuem com o aumento da adição de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 31 - Difratogramas da matriz BVO adicionada com  $\text{TiO}_2$  e sinterizadas a  $800^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 8 - Parâmetros refinados para o BVO-TiO<sub>2</sub> e BVO-CTO

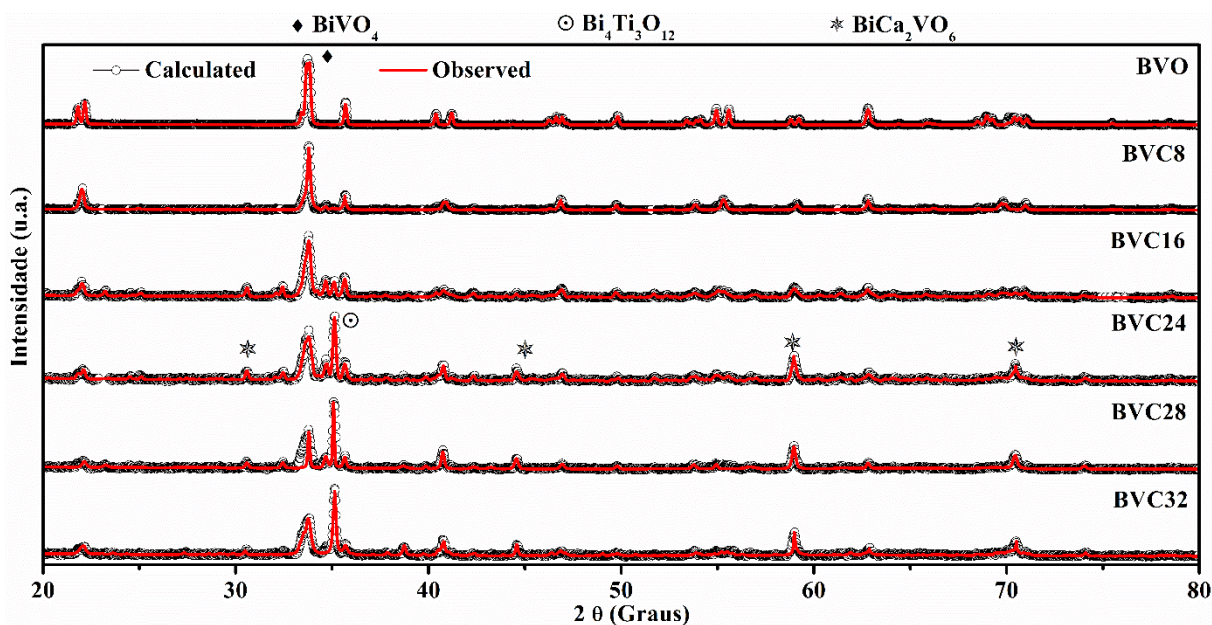
Amostra	Parâmetros		Amostra	Parâmetros	
	S	R <sub>wp</sub>		CTO	S
BVO	1,05	18,49	-	-	-
BVT15	1,09	18,96	BVC8	1,23	21,92
BVT30	1,03	17,92	BVC16	0,98	16,22
BVT45	0,94	20,11	BVC24	0,96	16,10
BVT55	0,96	17,50	BVC28	1,27	22,14
BVT60	0,96	17,94	BVC32	1,29	22,13

Fonte: elaborada pelo autor.

O refinamento de Rietveld também foi realizado para os compósitos após o processo de sinterização a 800°C. Dos parâmetros residuais obtidos foi possível identificar apenas duas fases cristalinas, BVO e TiO<sub>2</sub>. Todas as amostras apresentam valores de S, Rwp de acordo com a literatura (PASCOAL; MACHADO; PANDOLFELLI, 2002). Os valores dos parâmetros residuais de refinamento são mostrados na Tabela 8.

Como pode ser visto na figura, as adições do óxido de titânio, nas amostras não causou nenhuma mudança em sua estrutura, consequentemente não sendo detectado transição de fase.

Figura 32 - Difratogramas da matriz BVO adicionada com CTO e sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

A Fig. 32 mostra os difratogramas de raios-X para BVO, BVC8, BVC16, BVC24, BVC28 e BVC32 em temperatura ambiente. Nesses difratogramas, não é possível observar o

pico principal da estrutura de CTO, o que revela que o CTO reagiu e formou outras fases cristalinas. Por análise de pico nestes difratogramas e com base nas fases de composição química, os novos picos de difração encontrados, provavelmente pertencem aos óxidos  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BT) e  $\text{BiCa}_2\text{VO}_6$  (BCV), com estrutura ortorrômbica e monoclinica, respectivamente.

A partir dos difratogramas mostrados na Fig. 32, a razão da intensidade dos principais picos de BVO, BT e BCV pode ser comparada com a concentração de CTO. Para concentrações de 8% em peso, apenas picos de BVO são observados devido à baixa concentração das fases BT e BCV. Para valores maiores da concentração de CTO, os picos em  $35^\circ$  e  $37^\circ$  (os dois principais picos do BVO), assim como outros picos menores, sofrem alterações. Esta alteração mostra o consumo de BVO para formar estruturas de BT e BCV, resultando em alterações de estruturas internas do BVO.

O refinamento de Rietveld foi usado para confirmar as fases propostas em todos os compósitos e os parâmetros residuais obtidos (Tabela 9) mostram a boa concordância com as fases propostas BVO,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BT) ( $\rho = 4,91 \text{ g/cm}^3$ ) e  $\text{BiCaVO}_6$  (BCV) ( $\rho = 8,04 \text{ g/cm}^3$ ). O refinamento de Rietveld mostra o aumento das fases BT e BCV com a adição de CTO, onde a fase BCV aumenta de 2,96% em massa para 30,45% em massa com a adição de CTO variando de 8 a 32%.

## 5.2 Resultados da picnometria das amostras BVO, BVO-TiO<sub>2</sub> e BVO-CTO

Para todas as amostras, a densidade experimental foi obtida através da picnometria ou método de Arquimedes e os resultados são mostrados na Tabela 9.

A densidade teórica do composto BVO-TiO<sub>2</sub> foi obtida por meio de uma média ponderada das densidades de todas as fases, TiO<sub>2</sub> (ICSD 024277)  $\sigma = 4,16 \text{ g/cm}^3$  e BVO (ICSD 100604)  $\sigma = 6,95 \text{ g/cm}^3$ , presente no compósito e a densidade monocristalina obtida usando o refinamento de Rietveld. Os valores da densidade relativa (%) das amostras obtidas são mostrados na Tabela 9, sendo possível observar uma diminuição da densidade relativa com a concentração de TiO<sub>2</sub>, onde a BVO apresentou a maior densidade relativa (93,8%) e a BVT60T apresentou a menor densidade e maior porosidade.

Sabemos que a densidade relativa tem um grande impacto nas propriedades dielétricas de uma eletrocerâmica. A densidade teórica para o composto BVO-CTO foi obtida por uma média ponderada das densidades de todas as fases, BVO (ICSD 100604), BT (ICSD

016488)  $\sigma = 4,91 \text{ gc/m}^3$  e BCV (ICSD 050939)  $\sigma = 8,04 \text{ gc/m}^3$ , presentes na mistura e a densidade monocristalina, obtida no refinamento de Rietveld.

Tabela 9 - Densidade experimental, teórica e densificação (%) de todas as amostras

Grandezas	BVO	BVT15	BVT30	BVT45	BVT55	BVT60
		TiO <sub>2</sub>				
<b>d<sub>Experimental</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	6,52	4,78	3,61	3,11	2,56	2,47
<b>d<sub>Teórica</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	6,95	5,99	5,42	5,03	4,84	4,78
<b>d<sub>Relativa</sub> (%)</b>	93,8	79,9	66,6	61,8	52,8	51,6
CTO						
		BVC8	BVC16	BVC24	BVC28	BVC32
<b>d<sub>Experimental</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>		4,55	3,92	3,55	3,36	3,22
<b>d<sub>Teórica</sub> (g/cm<sup>3</sup>)</b>		6,77	6,61	6,78	7,02	6,97
<b>d<sub>Relativa</sub> (%)</b>		67,2	59,3	53,2	47,8	46,2

Fonte: elaborada pelo autor.

A partir dos valores de densidade relativa (%) das amostras obtidas e mostradas na Tabela 9, nota-se que a densidade relativa diminui com a concentração de CTO, onde o BVO apresentou a maior densidade relativa (93,8%) e o BVC32 apresentou a menor densidade relativa e maior porosidade.

### 5.3 Análise dielétrica em radiofrequência

Para a obtenção dos dados e melhor análise em radiofrequência das amostras, separou-se este estudo em duas etapas: Na primeira, analisou-se as medidas realizadas em temperatura ambiente e na segunda, foram realizadas medidas com variação de temperatura. As respostas em função da frequência foram apresentadas em diagramas de Bode (diagrama de módulo em função da frequência e diagrama de fase em função da frequência). Nas análises de polarizações de grão e contorno de grão, usou-se o diagrama de Argand (plano cartesiano usado para representar números complexos geometricamente).

#### 5.3.1 RF à temperatura ambiente

A constante dielétrica complexa ( $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ) foi estudada usando-se o formalismo complexo,  $Z^* = 1/(j\omega C_o \epsilon^*)$ . A faixa de frequências considerada variou de 1 Hz a

1 MHz. É observado que em todas as amostras a constante dielétrica diminui à medida que cresce a frequência. Esse fenômeno é explicado pela relaxação de dipolos, que em baixas frequências seguem a frequência do campo aplicado (KUMAR et al., 2006).

Um aspecto que chama a atenção é que, em baixas temperaturas, a matriz cerâmica BVO apresenta constante dielétrica gigante acima de  $2,5 \times 10^4$  (OLIVEIRA et al., 2017) e mantendo-se na ordem de  $10^4$ , para as amostras BVT60 e todas as adições de CTO. Além disso, para frequências acima de 100 Hz, o valor da constante dielétrica mantém-se praticamente inalterada com a frequência até a frequência de 1 MHz, para todas as amostras. Podemos perceber ainda que em todas as amostras há uma considerável relaxação com dispersão na constante dielétrica, o que indica que o material apresenta um relevante processo de polarização, relevante, como descrito na seção 4.5 e mostrado na Fig. 6.

As tangentes de perdas revelam que a adição de 30% de  $\text{TiO}_2$ , apresenta em baixa frequência (1 Hz) a maior perda entre todas as amostras, mantendo este padrão em altas frequências. As amostras, BVT60 e todas as adicionadas de apresentam em baixas frequências um aumento na perda e em seguida uma diminuição, tendendo a estabilizar em torno de 100 kHz, sendo que todas as amostras atingem o mesmo valor em 1 MHz.

Tabela 10 - Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e tangente de perdas dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) em RF

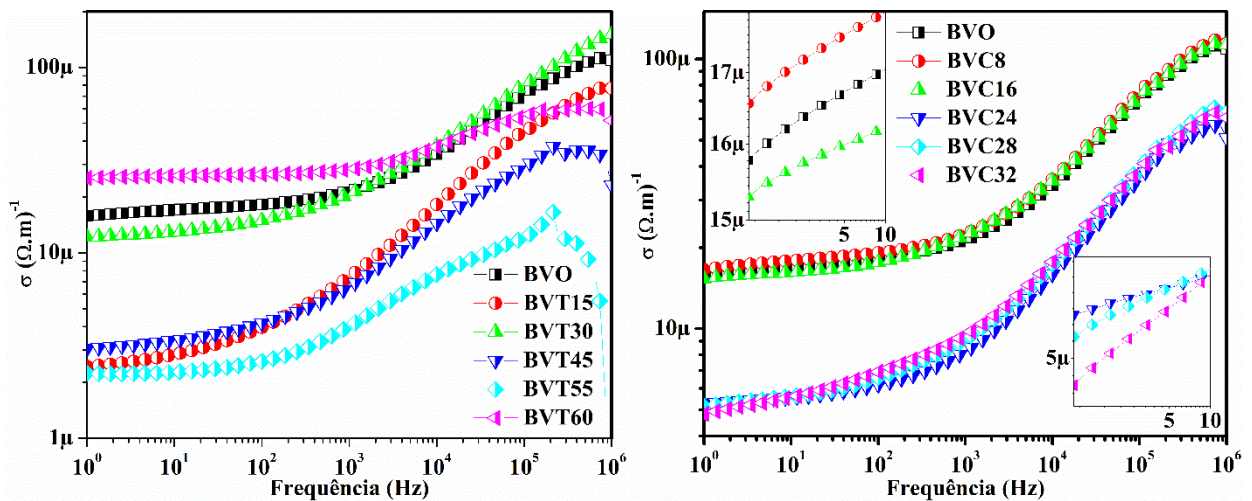
Amostra	1 Hz		1 kHz		1 MHz	
	$\epsilon'$	$\text{tg } \delta$	$\epsilon'$	$\text{tg } \delta$	$\epsilon'$	$\text{tg } \delta$
BVO	$2,60 \times 10^4$	$1,18 \times 10^1$	$1,26 \times 10^2$	$1,78 \times 10^{-1}$	$3,25 \times 10^1$	$3,34 \times 10^{-2}$
<b>TiO<sub>2</sub></b>						
BVT15	$3,95 \times 10^3$	$1,11 \times 10^1$	$1,20 \times 10^2$	$1,10 \times 10^1$	$3,63 \times 10^1$	$3,81 \times 10^{-2}$
BVT30	$1,05 \times 10^4$	$2,06 \times 10^1$	$1,74 \times 10^2$	$2,14 \times 10^1$	$3,81 \times 10^1$	$7,11 \times 10^{-2}$
BVT45	$3,30 \times 10^3$	$1,66 \times 10^1$	$8,87 \times 10^1$	$1,33 \times 10^1$	$2,89 \times 10^1$	$1,44 \times 10^{-2}$
BVT55	$2,87 \times 10^3$	$1,40 \times 10^1$	$6,38 \times 10^1$	$1,13 \times 10^1$	$3,02 \times 10^1$	$6,13 \times 10^{-3}$
BVT60	$3,49 \times 10^4$	$1,30 \times 10^1$	$1,00 \times 10^2$	$5,07 \times 10^1$	$3,35 \times 10^1$	$2,77 \times 10^{-2}$
<b>CTO</b>						
BVC8	$2,73 \times 10^4$	$1,09 \times 10^1$	$1,32 \times 10^2$	$3,05 \times 10^0$	$3,42 \times 10^1$	$6,01 \times 10^{-2}$
BVC16	$2,06 \times 10^4$	$1,33 \times 10^1$	$1,33 \times 10^2$	$3,00 \times 10^0$	$2,67 \times 10^1$	$7,62 \times 10^{-2}$
BVC24	$9,10 \times 10^3$	$1,04 \times 10^1$	$8,5 \times 10^1$	$1,73 \times 10^0$	$2,63 \times 10^1$	$3,47 \times 10^{-2}$
BVC28	$1,02 \times 10^4$	$9,02 \times 10^0$	$8,8 \times 10^1$	$1,84 \times 10^0$	$2,46 \times 10^1$	$4,59 \times 10^{-2}$
BVC32	$1,31 \times 10^4$	$6,60 \times 10^0$	$9,1 \times 10^1$	$1,86 \times 10^0$	$2,85 \times 10^1$	$3,82 \times 10^{-2}$

Fonte: elaborada pelo autor.

Analisando as perdas dielétricas e as constantes dielétricas, pode-se considerar que estas mantêm a mesma ordem de grandeza, independente da adição, seja de TiO<sub>2</sub> ou CTO. Por exemplo, a constante dielétrica em 1 Hz está na ordem de 10<sup>4</sup> e a tangente de perdas em 1 MHz é da ordem de 10<sup>-2</sup>.

A Tabela 10, detalha os valores de  $\epsilon'$  e  $tg \delta$  em relação a três frequências mostradas nos gráficos de todas as amostras (BVO, BVO-TiO<sub>2</sub> e BVO-CTO). Percebe-se que é na frequência de 1 Hz que todas as amostras, em temperatura ambiente, apresentam alta constante dielétrica, na ordem de 10<sup>4</sup>, atingindo estabilidade completa em 1 MHz, na ordem de 10<sup>1</sup>. Em baixa frequência, todas as amostras apresentam constante dielétrica gigante (OLIVEIRA et al., 2017). Já a tangente de perdas em 1 Hz ficou na ordem de 10<sup>1</sup>, exceto a amostra BVC32 (10<sup>0</sup>), considerando que BVC28 fica com valor muito próximo de 10<sup>1</sup>. Esta grandeza se estabiliza em 1 MHz, na ordem de 10<sup>-2</sup> exceto a amostra BVT55, que ficou na ordem de 10<sup>-3</sup>. Essa amostra é a que apresenta a menor perda entre todas que foram analisadas.

Figura 33 -  $\sigma'_{AC} \times f$  em temperatura ambiente para todas as amostras sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

A Fig. 33 mostra a variação da condutividade AC ( $\sigma_{AC}$ ), foi calculada a partir dos dados dielétricos usando a relação empírica  $\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon' \Rightarrow \sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon' tg \delta$ , onde  $\omega$  é a frequência angular, e  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica no espaço livre.

Os resultados das medidas revelam dispersão em  $\sigma_{AC}$  com relação à frequência, onde as amostras apresentam um aumento no valor de  $\sigma_{AC}$  com o aumento da frequência. Esse comportamento é esperado no regime AC.

Os ruídos nos gráficos e inversões de algumas curvas, principalmente nas amostras adicionadas de TiO<sub>2</sub> e com menores adições de CTO, são um indicativo de que

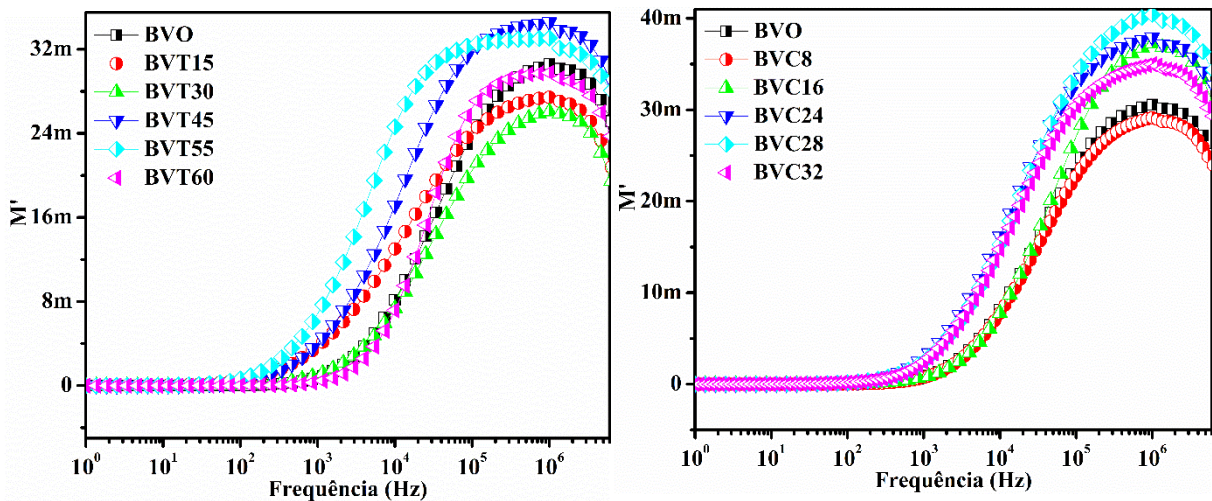
algumas amostras podem não apresentar um processo de polarização crescente. Os gráficos da condutividade das amostras contendo CTO mostram que apesar de próximos, os valores da condutividade são diferentes e ainda mostra uma mudança leve nos gráficos da condutividade das amostras adicionadas de  $\text{TiO}_2$  e uma mudança brusca nos gráficos das amostras contendo CTO.

Analisando o módulo complexo, podemos verificar os parâmetros do processo de transporte elétrico no material. As curvas do módulo dielétrico são mais expressivas para sistemas dielétricos com menores valores de capacitância. Variações das partes real e imaginária do módulo complexo,  $M'$  e  $M''$ , em função da frequência, à temperatura ambiente, são mostradas nas Fig. 34 e 35, respectivamente e podem ser calculadas usando-se as Eq. (91) e (92), em que  $a = (\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2$ .

$$M' = \frac{\epsilon'}{a} \quad (9151)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{a} \quad (92)$$

Figura 34 -  $M' \times f$  para BVO, BVO- $\text{TiO}_2$  e BVO-CTO a  $30^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pelo autor.

Em frequências mais baixas, os valores de  $M'$  para todas as amostras são pequenos e à medida que a frequência vai aumentando o valor de  $M'$  aumenta, até atingir um valor máximo de  $M_\infty = 1/\epsilon_\infty$ , limitadas a aproximadamente 1 MHz.

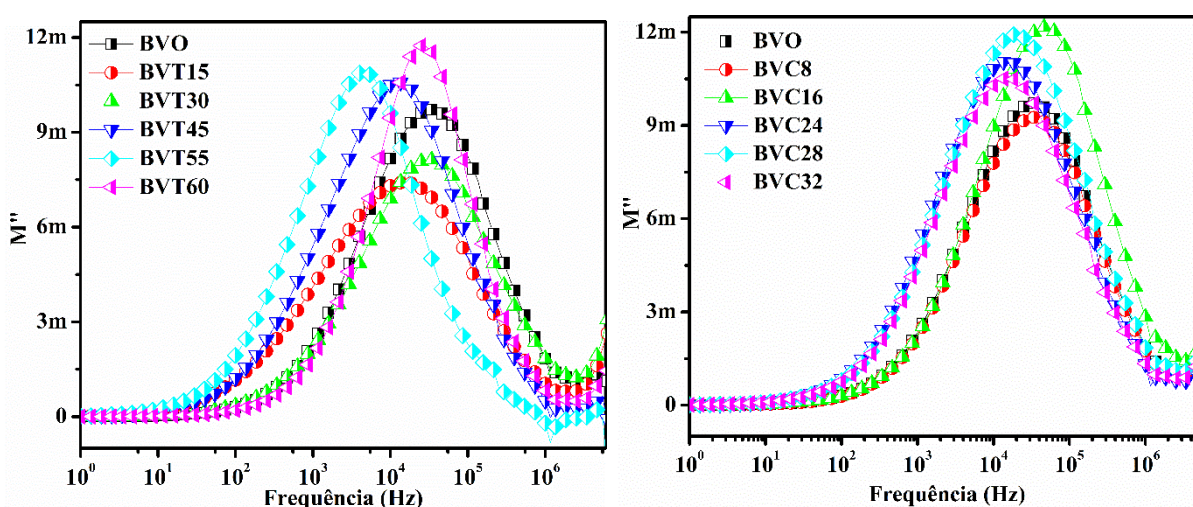
A Fig. 35 mostra os valores de  $M''$  em função da frequência, onde aparecem picos de relaxação para todas as amostras. Os padrões de picos fornecem uma variedade de informações relativas ao processo de transporte dos portadores de carga, tais como,



mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência.

Neste gráfico, podemos observar um leve deslocamento desses picos assimétricos para altas frequências com o aumento das respectivas adições BVT60 (para  $\text{TiO}_2$ ) e adição de CTO, BVC16, e muito levemente, BVC8. Para as demais adições, temos um deslocamento do pico no sentido contrário. Na parte imaginária do módulo se verifica uma saturação em todas as amostras a partir de 6,6 MHz.

Figura 35 -  $M'' \times f$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

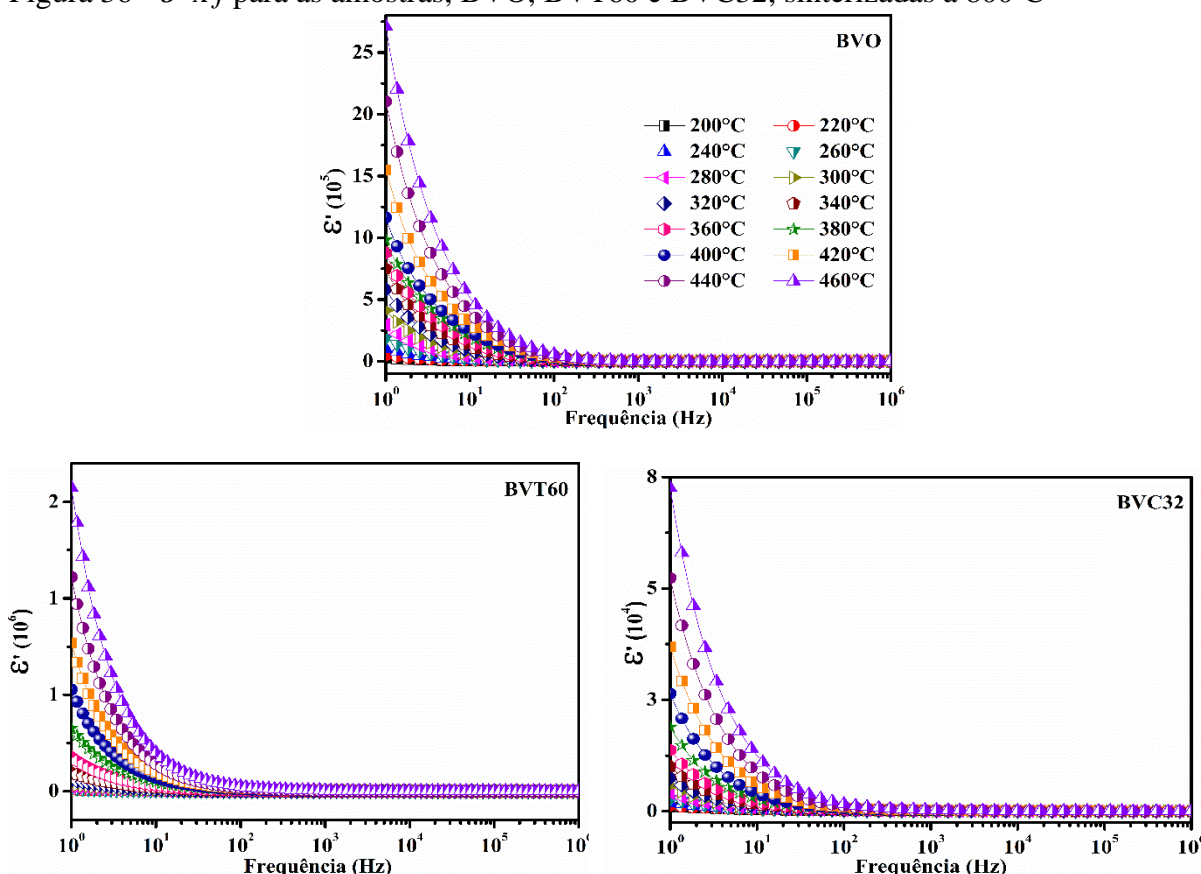
O deslocamento dos picos de  $M''$  para altas frequências pode ser atribuído ao movimento dos íons que estão espacialmente confinados dentro de poços de potenciais. A pequena variação na altura do gráfico de módulo sugere uma variação da constante dielétrica e da distribuição dos tempos de relaxação com a temperatura. A região à esquerda do pico é onde os portadores de carga são móveis por longas distâncias e a região à direita é onde os íons estão espacialmente confinados em seus poços potenciais (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006). A frequência  $\omega_c$ , onde o máximo na  $M''$  ocorre indica a transição de uma mobilidade de curto alcance para uma de longo alcance em frequência decrescente e é dada pela condição  $\omega_c \tau_c = 1$ , onde  $\tau_c$  é o tempo de relaxação da condutividade (SURAL, 2000).

### 5.3.2 RF com variação de temperatura

Para a análise dielétrica com variação de temperatura, as amostras foram submetidas a um estudo na faixa de RF. Um aspecto relevante é que a variação de temperatura imposta as amostras contribui para uma maior polarização e conseqüentemente a obtenção de dados. Este estudo foi realizado com temperaturas que variaram de 200°C a 460°C, pois nesta faixa se obtém uma maior resposta do material.

Os gráficos da constante dielétrica real das amostras BVO, BVT15, BV30, BVT45, BVT55 e BVT60, são apresentados na Fig. 38 e os gráficos das amostras BVO, BVC8, BVC16, BVC24, BVC28 e BVC32, estão apresentadas na Fig. 39. Nestas figuras, a faixa de frequências considerada foi de 1 Hz a 1 MHz.

Figura 36 -  $\epsilon' \times f$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

Pode-se observar na Fig. 36 que as constantes dielétricas das amostras decaem com o aumento de temperatura e frequência para todas as curvas (BVO, BVT e BVC). A dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de

relaxação dielétrica, sugerindo neste caso, processos de polarização (JONSCHER, 1983). Como provavelmente alguns processos de polarização desaparecem com o aumento da frequência, o valor da constante dielétrica real decresce.

Observa-se ainda em todos os gráficos e na Tabela 11 a diminuição da constante dielétrica à medida que cresce a frequência. Isto pode ser explicada pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado (WANG et al., 2006; OLIVEIRA, 2012).

As curvas que representam a constante dielétrica confirmam um aumento da dispersão a baixas frequências para medidas realizadas também a baixas temperaturas. Nesta configuração, temos um maior acúmulo de cargas na região do contorno de grão, responsável pela dispersão.

O incremento da adição influenciou na constante dielétrica quando comparadas em temperaturas e frequências semelhantes. Foi observado que o maior valor da constante dielétrica é na matriz BVO, considerada gigante pois está na ordem de  $10^6$ , sendo que este valor continuou com pequenas alterações em temperaturas elevadas e em torno de  $460^\circ\text{C}$ . Ao se adicionar CTO, há uma queda da constante dielétrica, mas ainda assim o valor é elevado, na ordem de  $10^4$ , para a amostra BVC32.

De forma geral, para todas as amostras, é notado uma mudança dos picos no eixo da constante dielétrica, sofrendo leve diminuição quando há um incremento da adição de  $\text{TiO}_2$  e uma diminuição pouco mais considerável com a adição de CTO.

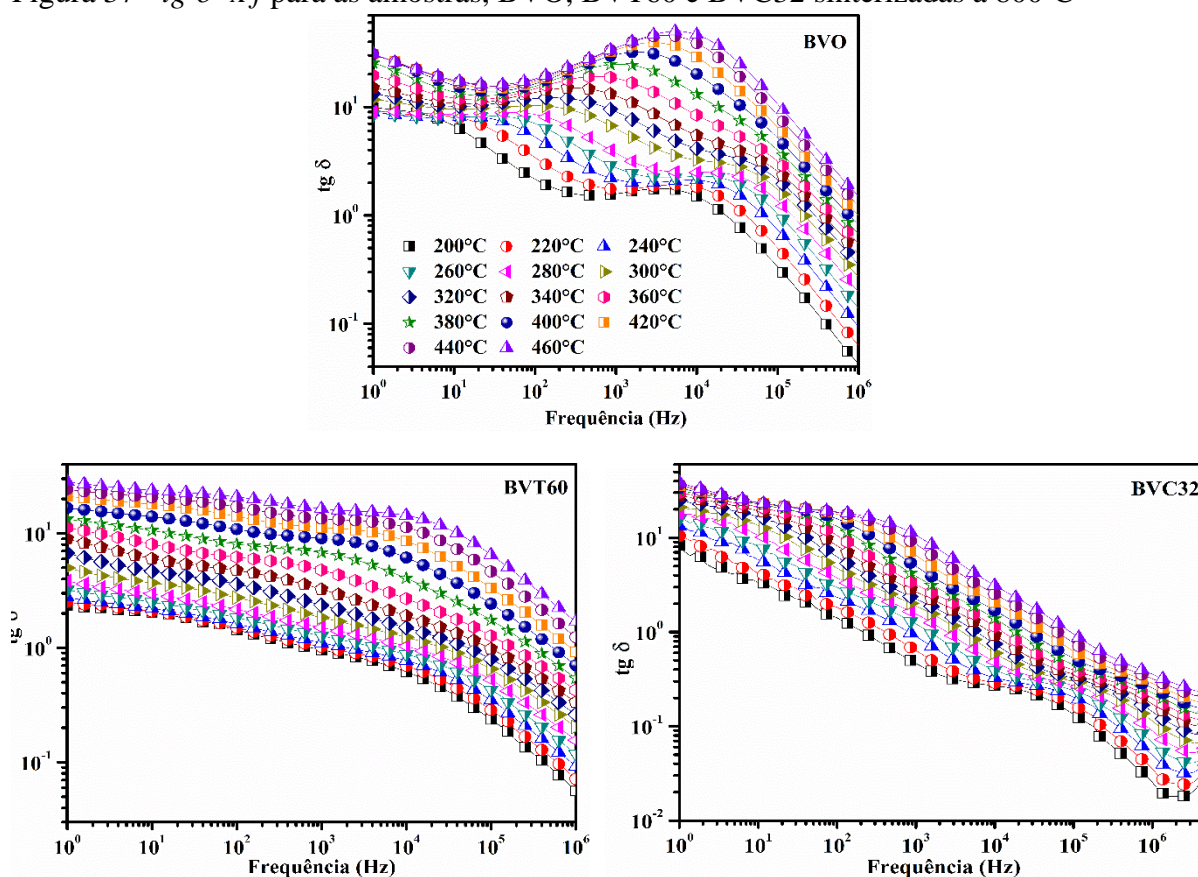
A análise da dependência da constante dielétrica complexa com a temperatura para as cerâmicas BVO, BVT e BVC mostra que as propriedades de relaxação estão praticamente ausentes em altas frequências. Isso se deve ao fato de que na região de baixas frequências, a contribuição dos processos de polarização foi predominante, pois, em um campo constante, o movimento de portadores de carga é limitado pelas barreiras potenciais e defeitos estruturais. Em frequências mais altas, as partículas carregadas não podem passar de uma posição de equilíbrio para outra e contribuir para uma resposta dielétrica, que se manifesta por um aumento na condutividade com a frequência (MALYSHKINA et al., 2007).

A variação da tangente de perdas dielétrica com a frequência e temperatura para as amostras BVO, BVT e BVC, são apresentados na Fig. 37.

Pode-se perceber que, em todas as amostras, o valor da tangente de perda dielétrica aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da frequência, atingindo em baixas frequências, valores abaixo de zero para frequências próximas de 1MHz. Pode-se notar também, que o incremento da adição influenciou no valor da perda, como pode ser visto na Tabela

11. Destaca-se aqui que em 1 Hz, a amostra BV30 foi a única que apresentou uma tangente de perdas da ordem de  $10^2$ , na temperatura de  $460^\circ\text{C}$ , enquanto as demais ficaram entre  $10^0$  em baixas temperaturas e  $10^1$  em temperaturas mais elevadas.

Figura 37 -  $\text{tg } \delta' \times f$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32 sinterizadas a  $800^\circ\text{C}$



Fonte: elaborada pelo autor.

Além disso, o aumento da adição de  $\text{TiO}_2$  e CTO revelam pequenas alterações na perda dielétrica, onde a variação na densificação da eletrocerâmica, conforme fornecida pela picnometria, pode ser responsável pelo aumento das perdas do composto em relação à cerâmica BVO, como mostrado na Tabela 9.

Os valores da constante dielétrica e da tangente de perdas dielétricas são apresentados na Tabela 11, para as amostras analisadas em função da temperatura, na frequência de 1 Hz. Para essa frequência, a constante dielétrica apresenta uma queda em seus valores com o aumento da temperatura entre  $30$  e  $200^\circ\text{C}$ , sendo que em seguida começa a aumentar com o aumento da temperatura, atingindo em  $460^\circ\text{C}$  valores superiores ao medido em temperatura ambiente.

Tabela 11 - Valores de  $\varepsilon'$  e  $\operatorname{tg} \delta$  em função da temperatura em 1 Hz

Amostras		Temperatura (°C)				
		30	100	200	400	460
BVO	$\varepsilon'$	$2,60 \times 10^4$	$1,82 \times 10^3$	$2,32 \times 10^4$	$1,16 \times 10^6$	$2,71 \times 10^6$
	$\operatorname{tg} \delta$	$1,18 \times 10^1$	$1,25 \times 10^0$	$9,88 \times 10^0$	$3,03 \times 10^1$	$3,10 \times 10^1$
BVT15	$\varepsilon'$	$3,95 \times 10^3$	$3,66 \times 10^3$	$3,70 \times 10^4$	$1,35 \times 10^6$	$3,41 \times 10^6$
	$\operatorname{tg} \delta$	$1,10 \times 10^1$	$3,31 \cdot 10^0$	$7,04 \cdot 10^0$	$4,77 \cdot 10^1$	$6,54 \times 10^1$
BVT30	$\varepsilon'$	$1,05 \times 10^4$	$2,81 \times 10^3$	$2,08 \times 10^4$	$9,04 \times 10^5$	$1,54 \times 10^6$
	$\operatorname{tg} \delta$	$2,06 \times 10^1$	$2,88 \times 10^0$	$7,10 \times 10^0$	$9,20 \times 10^1$	$2,12 \times 10^2$
BVT45	$\varepsilon'$	$3,30 \times 10^3$	$1,32 \times 10^3$	$8,75 \times 10^3$	$3,32 \times 10^5$	$1,04 \times 10^6$
	$\operatorname{tg} \delta$	$1,66 \times 10^1$	$1,45 \times 10^0$	$4,86 \times 10^0$	$5,72 \times 10^1$	$6,41 \times 10^1$
BVT55	$\varepsilon'$	$2,87 \times 10^3$	$1,26 \times 10^3$	$6,82 \times 10^3$	$1,31 \times 10^6$	$2,71 \times 10^6$
	$\operatorname{tg} \delta$	$1,40 \times 10^1$	$2,12 \times 10^0$	$2,46 \times 10^0$	$2,65 \times 10^1$	$3,71 \times 10^1$
BVT60	$\varepsilon'$	$3,49 \times 10^4$	$4,35 \times 10^3$	$6,24 \times 10^3$	$5,26 \times 10^5$	$1,57 \times 10^6$
	$\operatorname{tg} \delta$	$1,30 \times 10^1$	$7,07 \times 10^0$	$2,34 \times 10^0$	$1,66 \times 10^1$	$2,84 \times 10^1$
BVC8	$\varepsilon'$	$2,73 \times 10^4$	$1,63 \times 10^3$	$4,17 \times 10^4$	$1,33 \times 10^6$	$2,33 \times 10^6$
	$\operatorname{tg} \delta$	$1,09 \times 10^1$	$3,32 \times 10^0$	$5,72 \times 10^0$	$3,23 \times 10^1$	$5,55 \times 10^1$
BVC16	$\varepsilon'$	$2,06 \times 10^4$	$3,65 \times 10^2$	$3,67 \times 10^3$	$1,30 \times 10^5$	$3,01 \times 10^5$
	$\operatorname{tg} \delta$	$1,33 \times 10^1$	$3,73 \times 10^0$	$7,54 \times 10^0$	$3,67 \times 10^1$	$4,20 \times 10^1$
BVC24	$\varepsilon'$	$9,10 \times 10^3$	$3,59 \times 10^2$	$9,69 \times 10^2$	$3,94 \times 10^4$	$9,60 \times 10^4$
	$\operatorname{tg} \delta$	$1,04 \times 10^1$	$3,46 \times 10^0$	$8,83 \times 10^0$	$2,99 \times 10^1$	$3,45 \times 10^1$
BVC28	$\varepsilon'$	$1,02 \times 10^4$	$3,21 \times 10^2$	$7,98 \times 10^2$	$3,16 \times 10^4$	$8,46 \times 10^4$
	$\operatorname{tg} \delta$	$9,02 \times 10^0$	$2,92 \times 10^0$	$8,72 \times 10^0$	$2,94 \times 10^1$	$3,42 \times 10^1$
BVC32	$\varepsilon'$	$1,31 \times 10^4$	$3,89 \times 10^2$	$8,77 \times 10^2$	$2,64 \times 10^4$	$7,25 \times 10^4$
	$\operatorname{tg} \delta$	$6,60 \times 10^0$	$2,05 \times 10^0$	$8,34 \times 10^0$	$3,37 \times 10^1$	$3,86 \times 10^1$

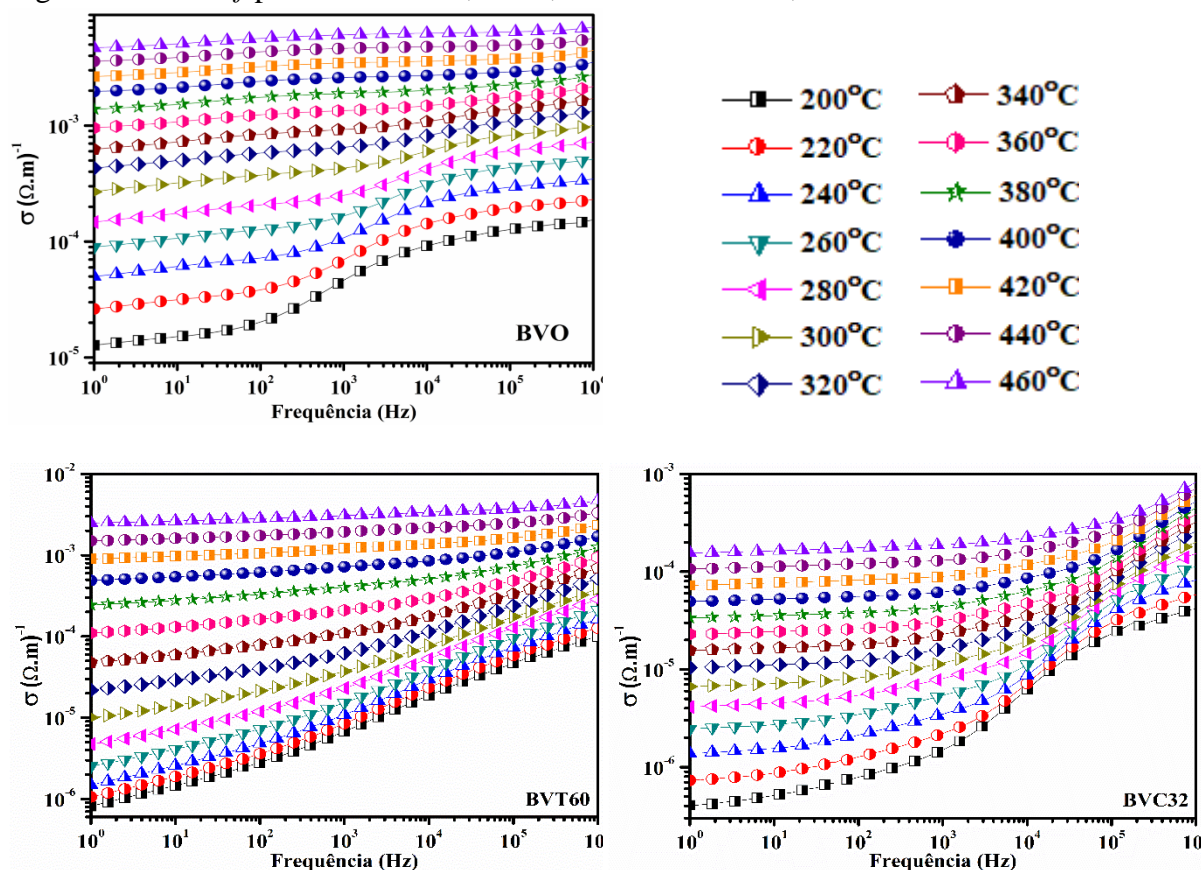
Fonte: elaborada pelo autor.

Quanto a tangente de perda dielétrica, em geral, ela seguiu um padrão semelhante ao da constante dielétrica entre 100 e 200°C. A maior perda foi verificada o BV30 a 460°C, que ficou na ordem de  $10^2$ . A menor perda, presente na maioria das amostras, nas temperaturas 100 e 200°C, tem valor da ordem de  $10^0$  e a partir de 200°C começou a aumentar, chegando a  $10^1$  na temperatura de 460°C.

Sabendo que cerâmicas de alta constante dielétrica, tanto em baixa como em alta frequências, e perdas pequenas são bastante atrativas para fabricação de dispositivos que operem em RF, pode-se considerar que as cerâmicas BVC28 e BVC32 se enquadram neste perfil, pois apresentam perdas dielétricas relativamente baixas e constante dielétrica gigante.

Na Fig. 38, tem-se a condutividade AC em função da frequência e da temperatura para as amostras BVO, BVT e BVC. É visível o efeito da temperatura sobre a condutividade do material: quanto maior a temperatura maior a condutividade da amostra.

Figura 38 -  $\sigma_{AC} \times f$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

Em toda faixa de frequência considerada, a dependência da condutividade com a temperatura é forte e os processos de ativação térmica do material são provenientes, exatamente, da mudança na condutividade com a temperatura. Os valores da condutividade DC para as referidas amostras só podem ser calculados considerando o comportamento das amostras em baixa frequência, pois em frequências mais altas não é possível realizar esse cálculo.

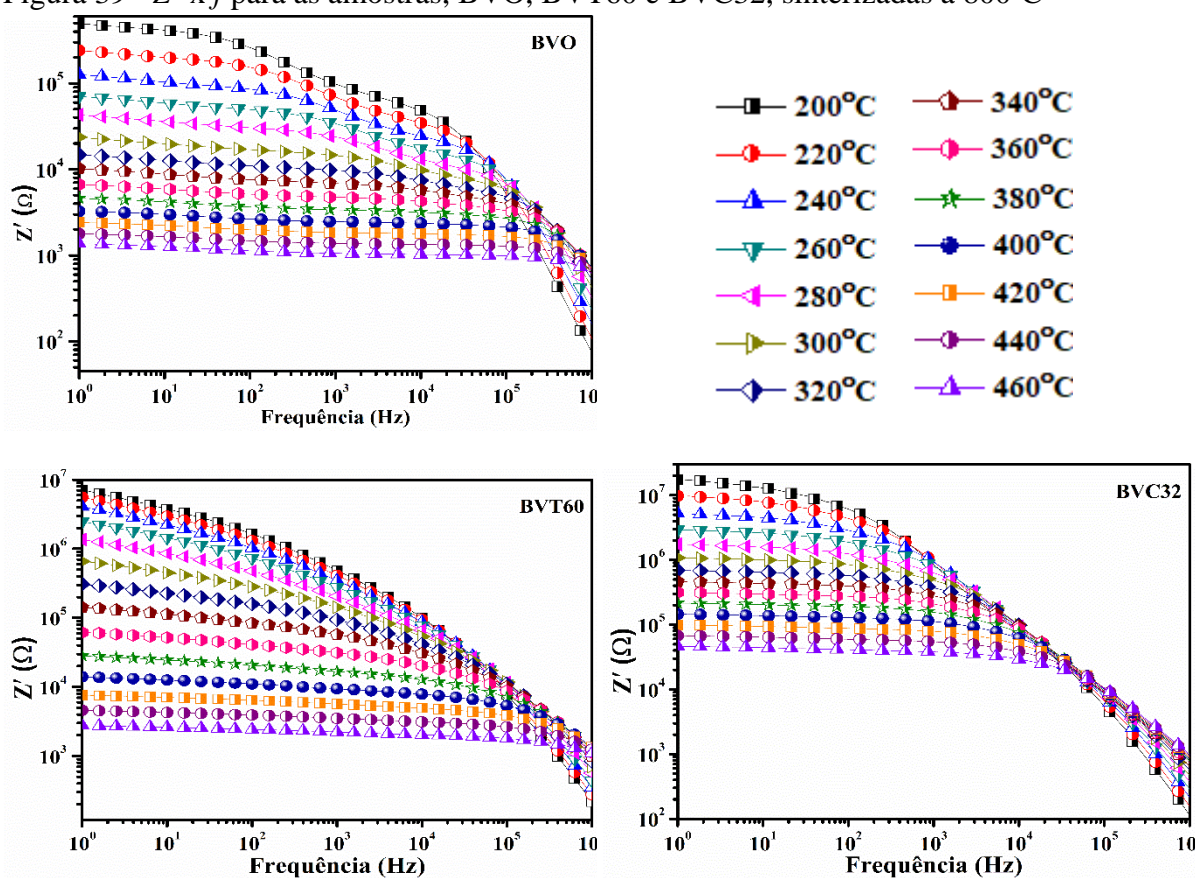
No regime de baixa temperatura, a condutividade aumentou com o aumento da frequência (PRASANTA et al., 2008), indicando assim dispersão de condutividade com frequência (MAHBOOB; PRASAD; KUMAR, 2006; PRASANTA et al., 2008).

O espectro de condutividade pode ser definido para duas regiões onde curvas de dispersão contínua de condutividade são observadas. Nas regiões de baixa frequência, a

condutividade DC torna-se quase independente da frequência a temperaturas mais altas e a dependência de frequência da condutividade obedece à lei de potência de Jonscher (JONSCHER, 1977). Segundo Jonscher, a origem da dependência de frequência da condutividade está relacionada nos fenômenos de relaxamento devido aos portadores de carga móvel (SUMI et al., 2010; PANDA et al., 2015). O aumento do valor de condutividade com a temperatura indica que a condução elétrica é um processo termicamente ativado para BVO. À medida que a temperatura aumenta, a frequência na qual a dispersão se torna proeminente muda para a região de maior frequência e a região de dispersão de condutividade diminui.

Os processos de relaxação desta amostra também podem ser compreendidos através dos espectros de impedância que são mostrados na Fig. 39, onde é plotada a variação da parte real da impedância ( $Z'$ ) em função da frequência ( $f$ ) e da temperatura. Verifica-se que há uma grande variação no valor da resistência elétrica para a faixa de temperatura considerada. A parte real da impedância, ou seja, resistência, diminui com o aumento da temperatura em todas as amostras analisadas. É visto ainda que ocorre uma diminuição nos valores de impedância com o aumento da frequência para todas as amostras.

Figura 39 -  $Z' \times f$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C



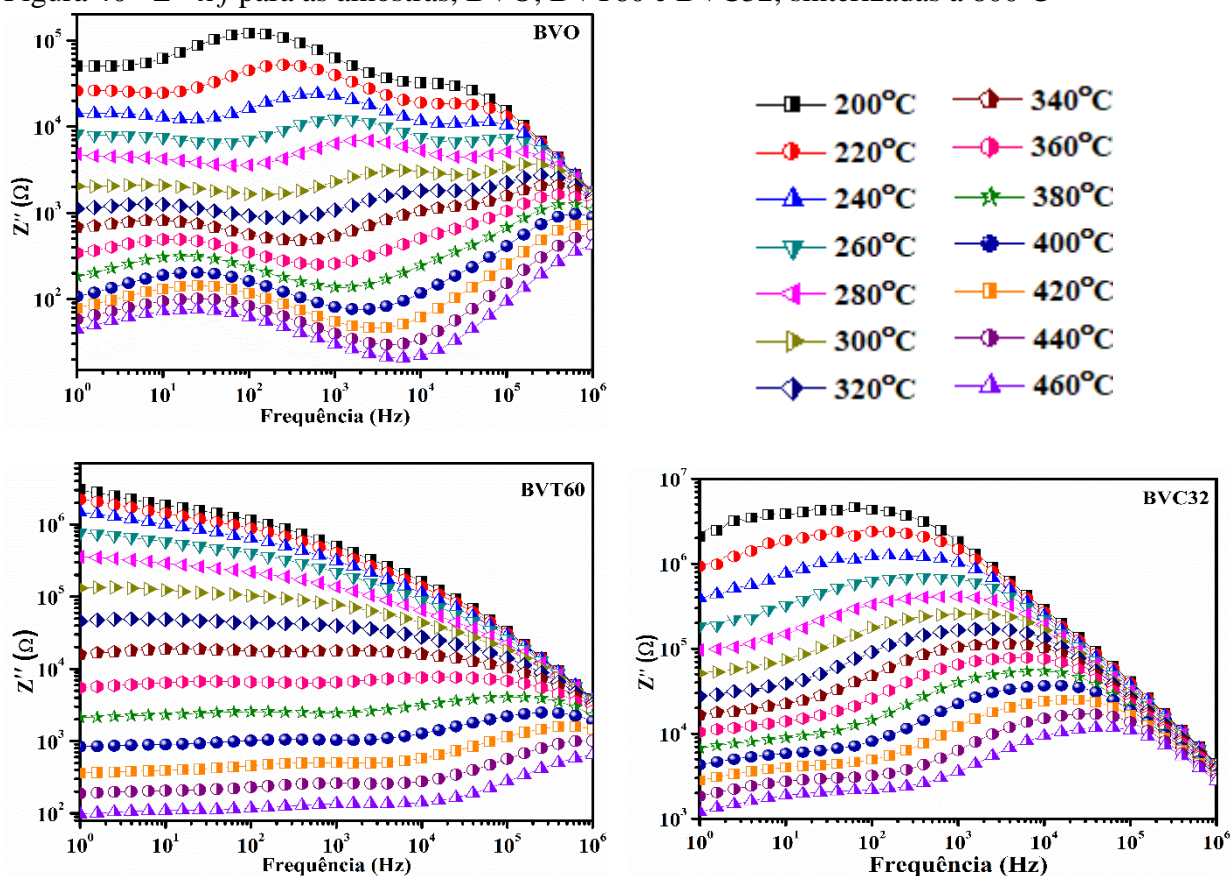
Fonte: elaborada pelo autor.

O aumento da temperatura promove uma maior mobilidade aos portadores de carga no interior do material e isso faz com que a impedância diminua. Outro fator que proporciona a redução da impedância é o fato de que a condutividade AC aumenta com o aumento da frequência promovido pelo campo elétrico (OLIVEIRA, 2012).

A tendência de convergência dos valores da impedância real no domínio de alta frequência, com maior intensidade nas amostras com adição de CTO, principalmente a partir da 16%, acontece devido à liberação de possíveis cargas espaciais, ou conseqüentemente a diminuição da barreira de energia de separação dos portadores de cargas nos materiais (PIRES JÚNIOR, 2014).

A Fig. 40 mostra a variação da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função da frequência e em diferentes temperaturas para as amostras BVO, BVT e BVC.

Figura 40 -  $Z'' \times f$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

A amostra BVO apresenta duas regiões distintas, que podem estar associadas ao relaxamento elétrico, onde a primeira aparece na região de frequência abaixo de 100 Hz, enquanto a segunda aparece na região acima de 100 kHz. O primeiro pico pode ser associado ao limite de grão e o segundo pico pode ser associado ao grão de eletrocéramica. Os picos se



deslocam para altas frequências com o aumento da temperatura. Devido à fraca densificação apresentada pelos compósitos, apenas um pico é visto na região em torno e acima de 1 kHz, provavelmente devido a resposta elétrica de contorno de grãos e grãos.

Picos de relaxação foram observados em todos os gráficos. Estes picos se deslocam para frequências altas, de acordo com a temperatura e adição de TiO<sub>2</sub> e CTO. Os picos de relaxação sugerem processos de polarização presentes no material em cada curva de temperatura. Outro aspecto que se pode citar é a diminuição dos valores de  $Z''$ , tanto com o aumento de temperatura, como também com o aumento das respectivas adições. As curvas de  $Z''$  convergem em todos os casos estudados. Essa convergência é bem acentuada nas amostras adicionadas de CTO, provavelmente, devido à liberação de cargas espaciais.

Pode-se também observar uma certa variação da resistência elétrica com a temperatura, em frequências de até 100 Hz para BVO e nesta mesma frequência com menor intensidade para as amostras BVT15, BVT30 a BVT45. Para os casos BVC16 a BVC32, esta variação ficou entre as frequências de 100 Hz a 1 kHz. Verifica-se ainda que o pico de relaxação de  $Z$  desloca-se sistematicamente para temperaturas mais altas com o aumento da frequência e que a relaxação ocorre para uma larga faixa de frequência.

A intensidade de  $Z''$  na frequência de pico das amostras estudadas apresenta uma forte variação em função da temperatura, indicando uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura (OLIVEIRA, 2012).

Este deslocamento dos picos máximos de  $Z''$  ocorre na frequência máxima para todas as amostras, indicando uma condução ativa associada à reorientação do dipolo, característica da alta constante dielétrica da amostra BVO ( $\epsilon_{BVO} = 35k$ ) (OLIVEIRA et al., 2017), processos de condução devido a grãos, limite de grãos e efeitos de eletrodo. Isto significa que pode haver redução da polarização da carga espacial com o aumento da frequência no material (LILY et al., 2008). O aumento nas partes real e imaginária da impedância pode ser explicado pelas propriedades dielétricas da CTO (WONG; HASSAN; HASHIM, 2013).

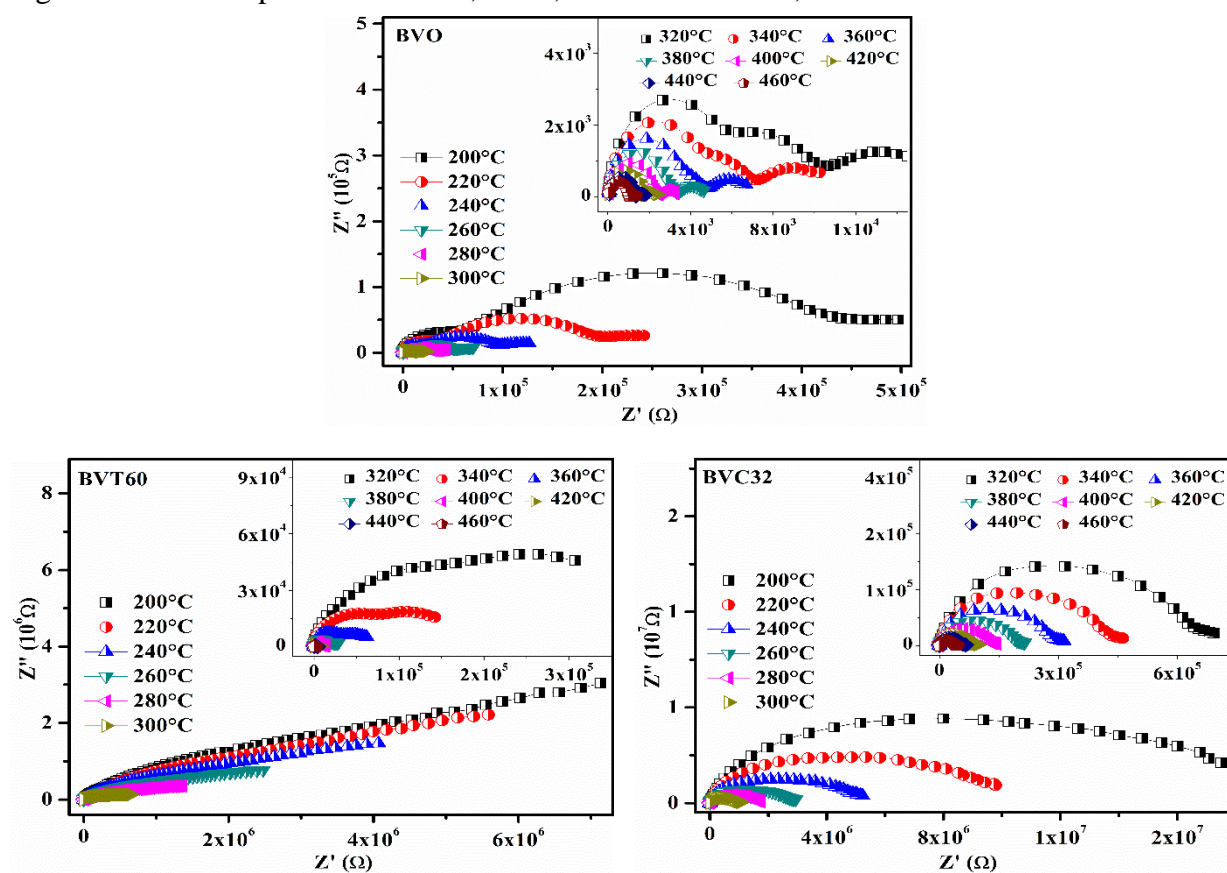
Para o estudo dos efeitos de polarização de grão e contorno de grão, é necessário traçar o diagrama de Argand com os valores do plano complexo de impedância obtidos das amostras. É possível, neste tipo de gráfico, visualizar as contribuições do tamanho do grão, contorno de grão e efeito de eletrodo. Isto é perceptível quando existem três semicírculos, resultantes das curvas, em temperaturas distintas, da função  $Z'$  versus  $Z''$ . O primeiro semicírculo, na região de alta frequência, representa a contribuição do grão, o segundo semicírculo, em frequências intermediárias, representa o contorno do grão e o terceiro

semicírculo em baixas frequências, representa a interferência do efeito de eletrodo (DUTTA; BHARTI; SINHA, 2008).

O ajuste dos resultados do diagrama de Nyquist do circuito equivalente foi obtido para observar as propriedades dielétricas dos limites de grãos, grãos e efeito de eletrodo. Na maioria das cerâmicas reais é importante considerar esses três aspectos citados. Para uma boa análise dos espectros de impedância, é necessário que essas regiões sejam analisadas cuidadosamente (KARISHMA KUMARI, ASHUTOSH PRASAD, 2016).

A Fig. 41 apresenta os gráficos de Argand da parte imaginária ( $Z''$ ) em função da parte real ( $Z'$ ) para as amostras BVO, BVT e BVC.

Figura 41 -  $Z''$  x  $Z'$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

Em todos os gráficos, as partes real e imaginária da impedância diminuem com o aumento da temperatura. As adições de  $\text{TiO}_2$  também influenciam na diminuição dos valores das partes real e imaginária da impedância. Três semicírculos aparecem para todas as curvas nas diferentes temperaturas e bem mais definido na amostra BVO. O primeiro semicírculo na região de alta frequência representa a contribuição do grão; o segundo semicírculo em baixas

frequências, representa a contribuição do contorno de grão (fenômeno de condução); o terceiro semicírculo (parte direita do gráfico), está associado à influência do eletrodo (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006).

Aa variação de  $Z''$  em função de  $Z'$  em diferentes temperaturas, para todas as amostras indica um padrão de modelo de relaxação não Debye, com curvas de relaxação Havriliak-Negami, a qual será mostrado no item 5.4.

O comportamento do primeiro semicírculo indica que há um aumento na contribuição do contorno de grão, em relação a contribuição do grão e efeito de eletrodo, especialmente na amostra pura e nas maiores adições. Para as demais adições, o material permaneceu praticamente estável, com uma maior contribuição do grão.

Tabela 12 - Valores de  $Z'$  ( $\Omega$ ) e  $\sigma$  ( $(\Omega.m)^{-1}$ ) em função da temperatura em 1 Hz

Amostras		Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )				
		30	100	200	400	460
BVO	$Z'$	$4,02 \times 10^5$	$3,08 \times 10^7$	$4,96 \times 10^5$	$3,25 \times 10^3$	$1,36 \times 10^3$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$1,57 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-7}$	$1,27 \times 10^{-5}$	$1,97 \times 10^{-3}$	$4,68 \times 10^{-3}$
BVT15	$Z'$	$2,11 \times 10^6$	$7,07 \times 10^6$	$3,52 \times 10^5$	$1,45 \times 10^3$	$4,18 \times 10^2$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$6,73 \times 10^{-7}$	$1,27 \times 10^{-5}$	$3,58 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-2}$
BVT30	$Z'$	$1,20 \times 10^6$	$1,07 \times 10^8$	$1,59 \times 10^7$	$1,20 \times 10^5$	$3,87 \times 10^4$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$5,14 \times 10^{-6}$	$5,21 \times 10^{-8}$	$3,86 \times 10^{-7}$	$5,18 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-4}$
BVT45	$Z'$	$2,76 \times 10^6$	$5,36 \times 10^7$	$3,42 \times 10^6$	$7,99 \times 10^3$	$2,27 \times 10^3$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$3,04 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-7}$	$2,36 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$3,71 \times 10^{-3}$
BVT55	$Z'$	$3,69 \times 10^6$	$4,57 \times 10^7$	$7,64 \times 10^6$	$6,09 \times 10^3$	$1,48 \times 10^3$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$2,24 \times 10^{-6}$	$1,49 \times 10^{-7}$	$9,35 \times 10^{-7}$	$8,61 \times 10^{-4}$	$5,59 \times 10^{-3}$
BVT60	$Z'$	$2,69 \times 10^5$	$3,93 \times 10^6$	$7,13 \times 10^6$	$1,40 \times 10^4$	$2,76 \times 10^3$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$2,52 \times 10^{-5}$	$1,71 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-6}$	$4,88 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-3}$
BVC8	$Z'$	$4,02 \times 10^5$	$2,04 \times 10^7$	$4,91 \times 10^5$	$2,79 \times 10^3$	$9,32 \times 10^2$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$1,67 \times 10^{-5}$	$3,01 \times 10^{-7}$	$1,32 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-3}$	$7,22 \times 10^{-3}$
BVC16	$Z'$	$3,65 \times 10^5$	$6,92 \times 10^7$	$3,58 \times 10^6$	$1,51 \times 10^4$	$7,98 \times 10^3$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$1,52 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-8}$	$1,54 \times 10^{-6}$	$2,65 \times 10^{-4}$	$7,04 \times 10^{-4}$
BVC24	$Z'$	$1,34 \times 10^6$	$9,59 \times 10^7$	$1,48 \times 10^7$	$1,09 \times 10^5$	$3,88 \times 10^4$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$5,29 \times 10^{-6}$	$6,90 \times 10^{-8}$	$4,75 \times 10^{-7}$	$6,56 \times 10^{-5}$	$1,84 \times 10^{-4}$
BVC28	$Z'$	$1,20 \times 10^6$	$1,07 \times 10^8$	$1,59 \times 10^7$	$1,20 \times 10^5$	$3,87 \times 10^4$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$5,14 \times 10^{-6}$	$5,21 \times 10^{-8}$	$3,86 \times 10^{-7}$	$5,18 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-4}$
BVC32	$Z'$	$1,46 \times 10^6$	$1,31 \times 10^8$	$1,75 \times 10^7$	$1,45 \times 10^5$	$4,64 \times 10^4$
	$\sigma_{\text{DC}}$	$5,82 \times 10^{-6}$	$4,45 \times 10^{-8}$	$4,06 \times 10^{-7}$	$4,95 \times 10^{-5}$	$1,55 \times 10^{-4}$

Fonte: elaborada pelo autor.

O método EI foi utilizado nessas análises, principalmente por conta de sua eficiência no estudo das propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos condutores de eletricidade (ROY; PRASAD; PRASAD, 2013). Nessa configuração, a contribuição elétrica do grão, no domínio da frequência, está adequadamente associada ao formalismo de impedância que é atribuído ao fenômeno elétrico devido ao limite do grão (ROY et al., 2012; SINGH et al., 2012).

Valores da impedância real ( $Z'$ ) e da condutividade DC ( $\sigma_{DC}$ ), em uma frequência de 1 Hz, são mostrados na Tabela 12. Pode-se verificar que com o aumento da temperatura, todas as amostras apresentaram um valor elevado de impedância em torno de 100°C, atingindo a ordem de  $10^8$  para as amostras BVT30, BVC28 e BVC32, entre 100°C e 460°C, os valores da impedância desceram, chegando a ordem de  $10^2$  para as amostras BVT15 e BVC8, ou seja, nas menores adições de TiO<sub>2</sub> e CTO. Observa-se ainda que a adição de TiO<sub>2</sub> provoca um pico da impedância na amostra BVT30, enquanto que o CTO proporciona aumento da impedância proporcional ao aumento da adição.

A condutividade, por sua vez, apresenta um comportamento esperado, ou seja, para os maiores valores de impedância, tem-se os menores valores de condutividade.

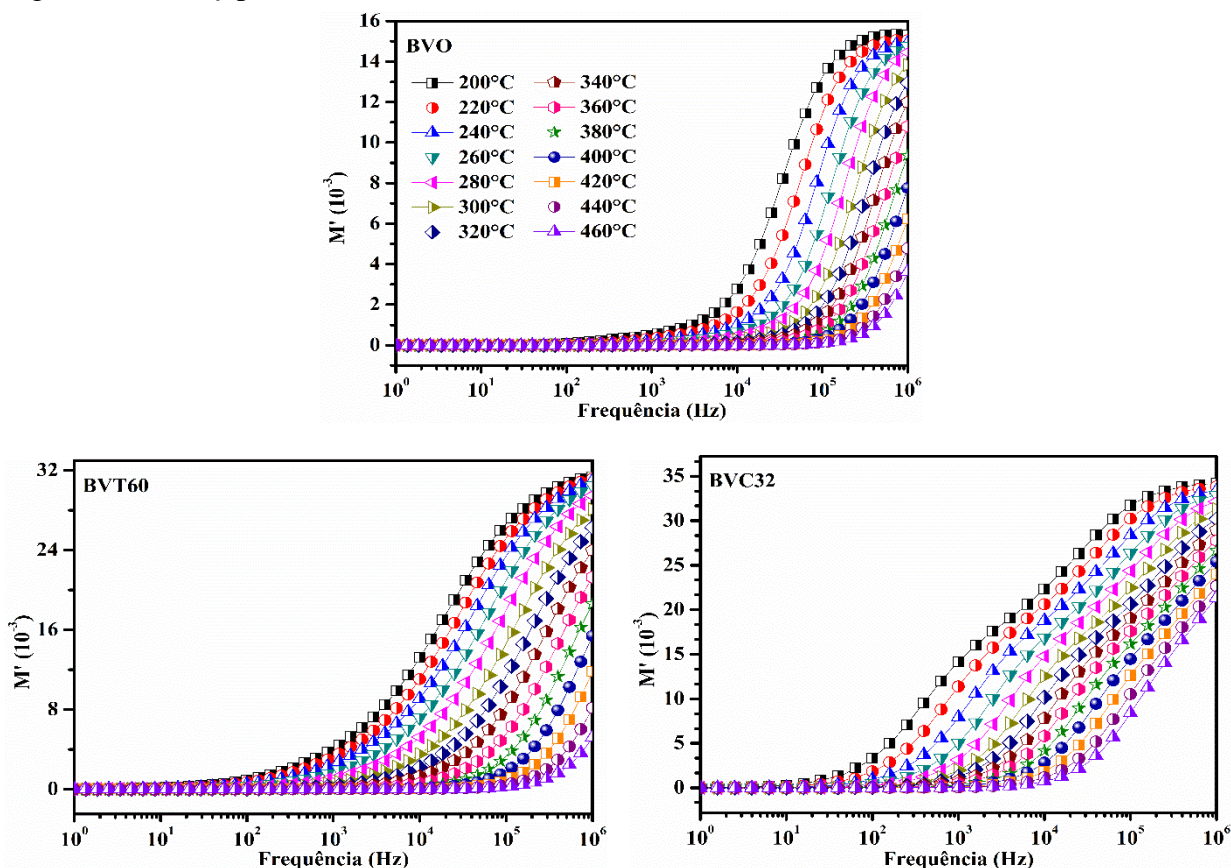
A variação da parte real do módulo dielétrico ( $M'$ ) em função da frequência para as amostras BVO, BVT e BVC em diferentes temperaturas é mostrada na Fig. 42.

Em baixas frequências, os valores observados para o módulo dielétrico são próximos de zero.

Assim como ocorreu na análise em temperatura ambiente, com o aumento da frequência, o módulo tende a atingir um valor máximo de  $M_{\infty}=1/\epsilon_{\infty}$  para altas frequências e em todas as temperaturas. A influência da adição pode ser observada no início da ressonância de cada curva, que ocorre em torno de  $10^3$  Hz para a amostra pura (BVO), para a amostra com adição de 8% de CTO e as de TiO<sub>2</sub> de 15, 30 e 45%. A mesma influência ocorre em torno de  $10^2$  para as adições de CTO a partir de 16% e para 55 e 60% de TiO<sub>2</sub>. Esse comportamento leva a crer que as adições promovem um deslocamento das ressonâncias para região de maiores frequências, em relação ao BVO. Ainda com relação a influência da adição, é visto que as adições, tanto de TiO<sub>2</sub> ou CTO, alteram os valores de pico de todas as curvas, para valores mais elevados, onde os maiores picos estão concentrados nas maiores adições. Este efeito sugere a presença de força restauradora governando a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico induzido, que indica uma polarização pela influência de eletrodos (CHOWDARI; GOPALAKRISHNAN, 1987). Esse tipo de comportamento

reforça os fenômenos condutivos devido ao longo tempo de mobilidade dos portadores de carga (PADMASREE; KANCHAN; KULKARNI, 2006; OLIVEIRA, 2012).

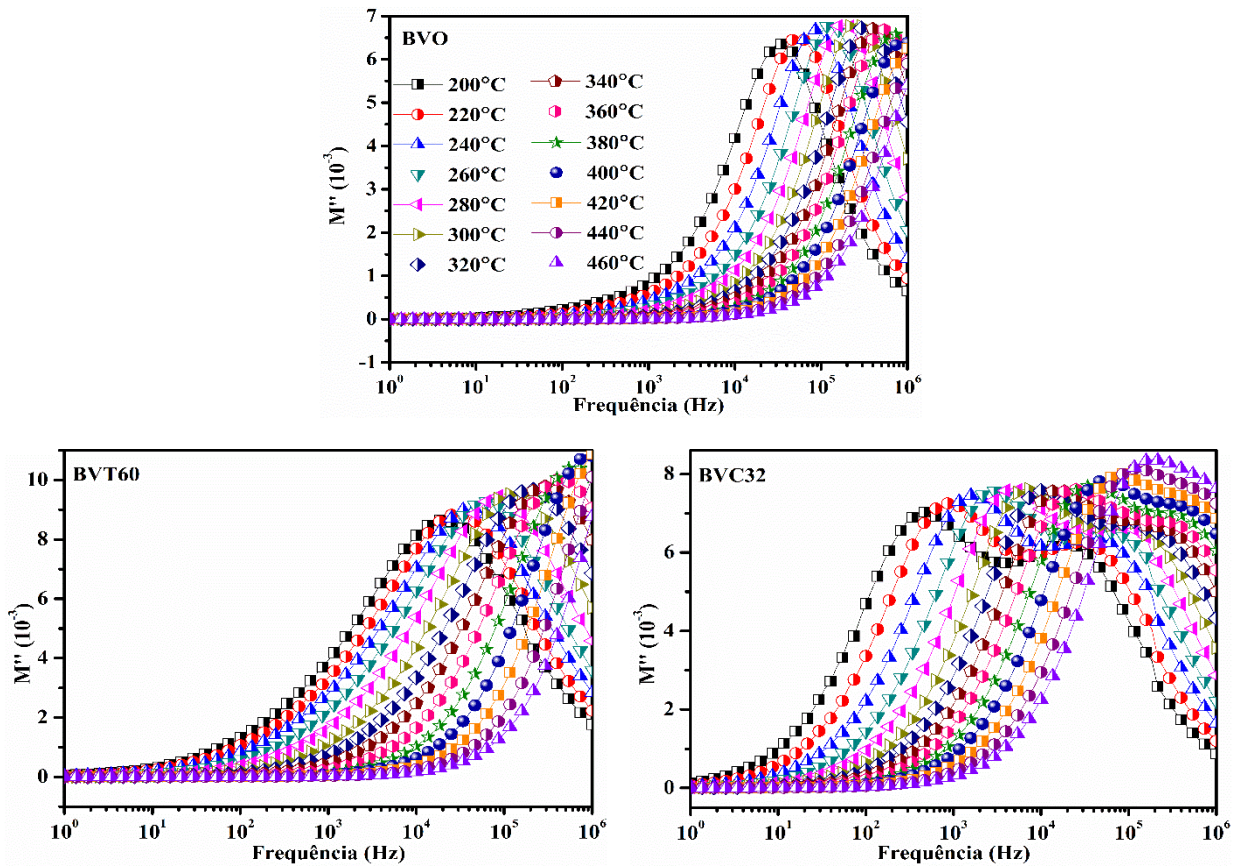
Figura 42 -  $M' \times f$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

A Fig. 43 apresenta a variação da parte imaginária do módulo dielétrico ( $M''$ ) em função da frequência, para as amostras BVO, BVT e BVC, em diferentes temperaturas. Observa-se na variação da parte imaginária do módulo dielétrico ( $M''$ ) em função da frequência que as posições dos picos se deslocam para frequências maiores, à medida que a temperatura aumenta.

Figura 43 -  $M''$  x  $f$  para as amostras, BVO, BVT60 e BVC32, sinterizadas a  $800^{\circ}\text{C}$



Fonte: elaborada pelo autor.

A região onde o pico aparece é considerada a área de transição de faixa de mobilidade longa para curta (DUTTA; BHARTI; SINHA, 2008; OLIVEIRA, 2012). Os picos de ressonância deslocam-se para valores de maior frequência (acima de 10 kHz), à medida que o valor da temperatura e porcentagem de adição aumenta, exceto para as amostras BVC24, BVC28 e BVC32. Para esses casos, os picos estão em torno da frequência de ordem  $10^3$ . O aumento da adição diminui a intensidade dos valores de  $M''$  e aumenta a largura dos picos de ressonância. Esse aumento na largura de pico indica que a área de transição de faixa de mobilidade longa para curta é menor com o incremento da adição (OLIVEIRA, 2012).

As vizinhanças do pico máximo indicam uma propagação de relaxação com diferentes constantes de tempo e um processo de relaxação do tipo não-Debye no material. Estes tempos chamados de tempos de relaxação  $\tau_{\varepsilon}$ , são indicados pela frequência correspondente ao valor de pico de  $M''$ , que obedece a condição  $\omega \tau = 1$ .

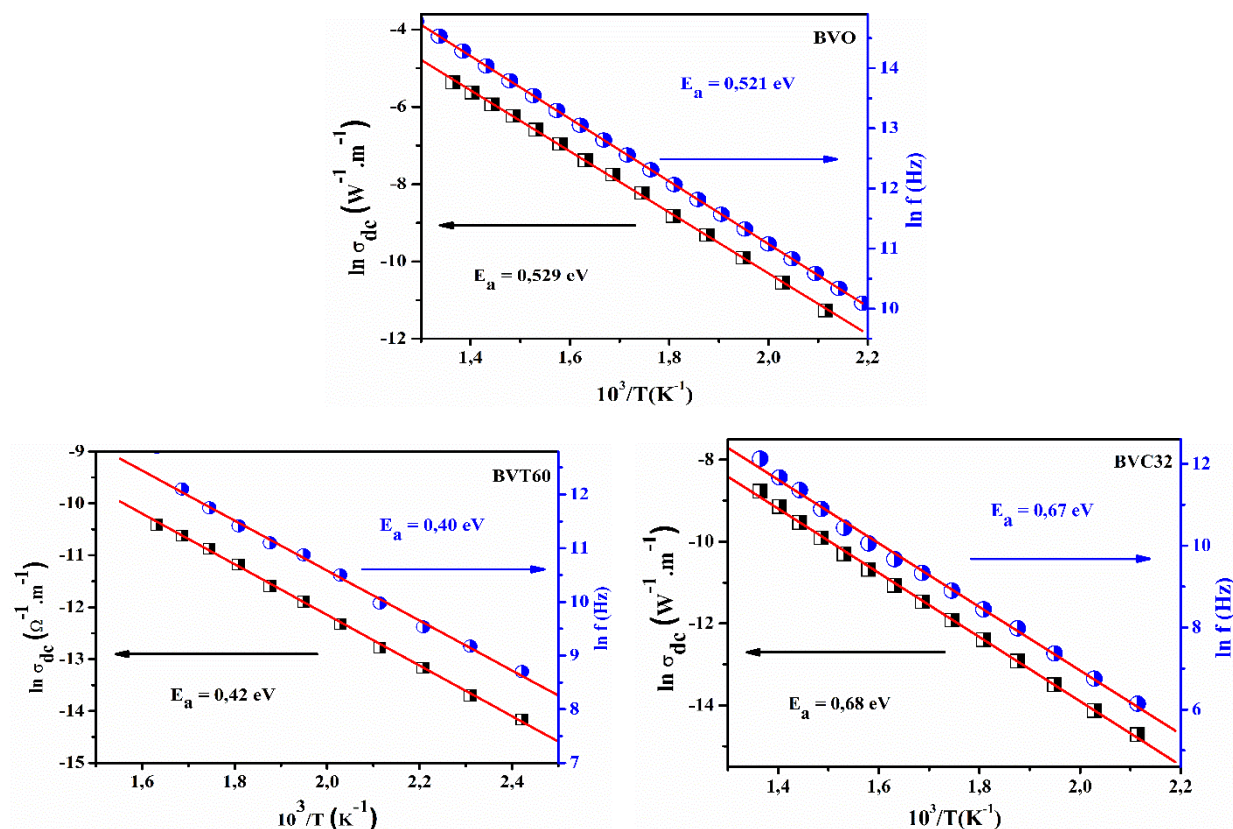
A Fig. 44, apresenta os gráficos da variação de  $\sigma_{DC}$  (1Hz) x  $10^3/T$  e a  $f_{m\acute{a}x}$  (frequência de pico de  $M''$ ) x  $10^3/T$  para as amostras BVO, BVT e BVC,  $\sigma$  obedece a relação

de Arrhenius:  $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$  para condutividade e  $f_{max} = f_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$  para frequência de pico de  $M''$ , onde:  $\sigma_0$  e  $f_0$  são fatores pré-exponenciais;  $E_a$  é a energia de ativação;  $K$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Os valores encontrados na Tabela 12 e na Fig. 44 foram usados na construção dos diagramas em que mostram a dependência do tempo de relaxamento característico com a temperatura.

A partir da análise numérica de ajuste, encontramos o valor da energia de ativação pela frequência de pico do  $M''$ , que é quase a mesma energia de ativação calculada pela condutividade DC em todas as amostras.

A energia de ativação DC para todas as amostras foi calculada entre as temperaturas de 200°C a 460°C. A energia de ativação é de aproximadamente 0,53 eV para o BVO. Algumas amostras só foram ativadas termicamente com uma energia em torno de 0,67 eV, como foram os casos das amostras BVC28 e BVC32. As amostras BVT45 e BVT55 necessitaram de 0,30 eV para serem ativadas. Estes valores sugerem que uma pequena quantidade de energia é necessária para ativar os transportadores para a condução elétrica.

Figura 44 -  $\sigma_{DC}$  e  $f_{max} \times 10^3/T$  para BVO, BVT e BVC, sinterizadas a 800°C



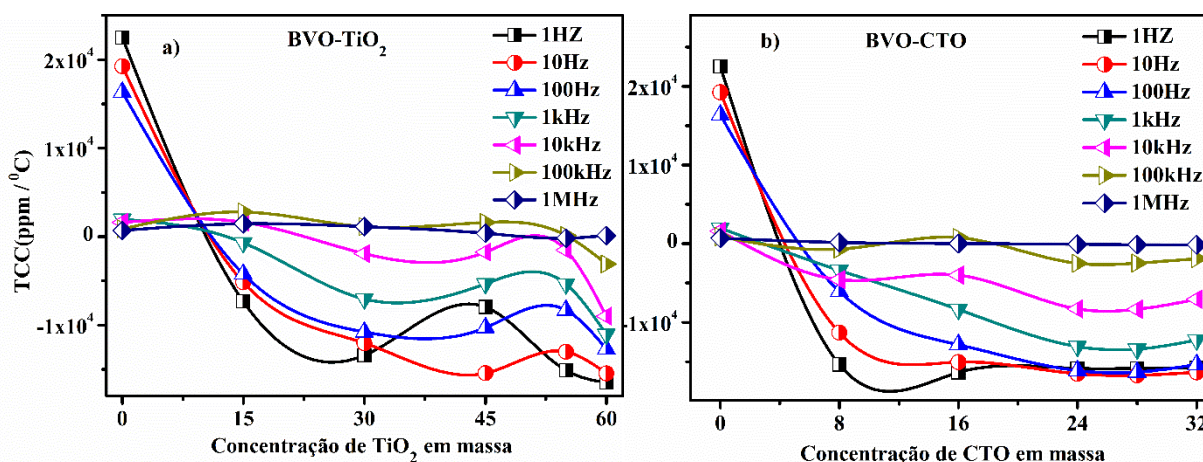
Fonte: elaborada pelo autor.

Para as amostras adicionadas de  $\text{TiO}_2$  e CTO, o cálculo da energia de ativação sugere processos de condução e relaxação envolvendo o mesmo tipo de portadores de carga (BARIK; MAHAPATRA; CHOUDHARY, 2006).

Os coeficientes de variação da capacitância com a temperatura (TCC), calculados entre  $30^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ , é mostrado como função da concentração em massa, na Fig. 45

É possível verificar na Fig. 45 e nas Tabelas 13 e 14 que, para alguns casos, a TCC passa de valores positivos para valores negativos com o aumento da concentração. Observa-se ainda que nas amostras adicionadas de CTO há uma queda no valor do TCC entre a amostra BVO e a BVC8, e que nas amostras subsequentes os valores do TCC se tornaram quase constantes. No entanto, as amostras adicionadas de  $\text{TiO}_2$ , sofrem também um decréscimo nos seus valores do TCC na menor concentração estudada (BVT15), em seguida, tende a certa constância, mas, em BVT60, continua a queda para quase todas as frequências.

Figura 45 - Variação da capacitância com a temperatura (TCC). a) BVT e b) BVC.



Fonte: elaborada pelo autor.

Além disso, para frequências mais baixas de (1 Hz a 1 kHz), mostradas na Fig. 45a e Tabela 13, pode-se obter TCC zero, nas amostras com composição entre 0 e 15% de  $\text{TiO}_2$ . Para frequências mais altas, de 100 kHz a 1 MHz, as composições onde o TCC pode atingir valores próximos de zero estão variando a 45% em peso a 60% em peso. Esse comportamento pode ser explicado pelo diferente tipo de dipolo presente nestas bandas de frequências.

Na Fig. 45b e Tabela 14, pode-se observar que o TCC não é afetado pela composição em algumas frequências, por exemplo, os valores de TCC são muito pequenos em 1 MHz em comparação com outras frequências e o TCC muda muito pouco com a



composição. No entanto, o TCC pode passar por zero com uma pequena adição de CTO entre 0 e 8%, exceto em 1 MHz onde seria necessária uma composição entre 16 e 24% em amassa de CTO. A partir destes dados, percebe-se que o TCC muda de positivo para negativo com a composição de CTO.

Tabela 13 - Valores de TCC (ppm/°C) para as amostras BVO e BVO-TiO<sub>2</sub>

<b>Frequência</b>	<b>BV</b>	<b>BVT15</b>	<b>BVT30</b>	<b>BVT45</b>	<b>BVT55</b>	<b>BVT60</b>
1 Hz	22506	-7345	-13398	-7959	-15131	-16496
10 Hz	19264	-5169	-12034	-15431	-13009	-15445
100 Hz	16346	-4235	-10773	-10285	-8313	-12692
1 kHz	1968	-686	-7046	-5334	-5379	-11043
10 kHz	1602	1632	-1917	-1743	-1515	-8998
100 kHz	891	2780	1135	1596	133	-3103
1 MHz	704	1468	1134	381	-175	-762

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 14 - Valores de TCC (ppm/°C) para as amostras BVO e BVO-CTO

<b>Frequência</b>	<b>BV</b>	<b>BVC8</b>	<b>BVC16</b>	<b>BVC24</b>	<b>BVC28</b>	<b>BVC32</b>
1 Hz	22506	-15351	-15771	-16265	-15839	-15838
10 Hz	19264	-11309	-15044	-16545	-16718	-16349
100 Hz	16346	-6088	-12840	-16137	-16331	-15345
1 kHz	1968	-3399	-8364	-13072	-13405	-12246
10 kHz	1602	-4574	-4005	-8297	-8351	-7066
100 kHz	891	-677	-775	-2513	-2480	-1921
1 MHz	704	148	25	-82	-113	-139

Fonte: elaborada pelo autor.

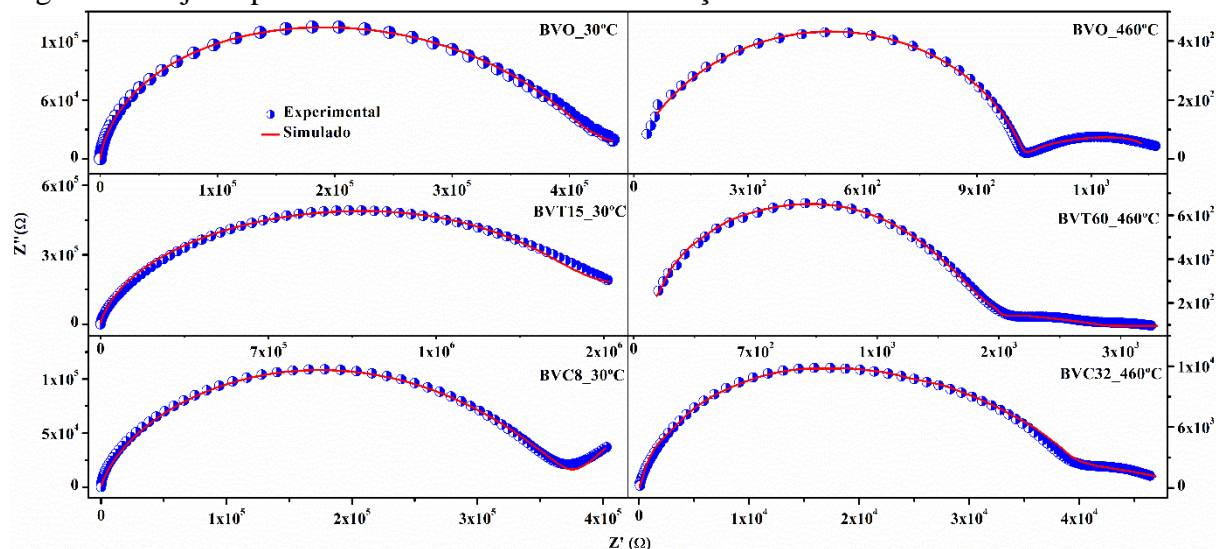
O ideal é que o valor de TCC estivesse o mais próximo possível do valor nulo, minimizando os efeitos das variações de temperatura ambiental (FECHINE et al., 2008). Para a obtenção de um TCC próximo de zero, uma provável possibilidade seria a redução da porosidade e a adição de outro material com TCC < 0, de modo a formar o compósito. Porém, em outras aplicações como sensores sensíveis a variações de temperatura, grandes variações na capacitância são interessantes.

#### 5.4 Identificação do modelo não Debye para algumas das cerâmicas estudadas

Os gráficos Havriliak-Negami para as impedâncias de algumas amostras em temperaturas ambiente e a 460°C, são mostrados na Fig. 46.

A linha sólida (vermelha) da figura indica uma boa concordância entre os dados experimentais (símbolos) e os dados simulados obtidos usando as Eq. (46). O gráfico assemelha-se a um semicírculo suprimido, implicando um certo desvio do comportamento puro de Debye (DUTTA; BHARTI; SINHA, 2008), podendo ser caracterizado como o modelo desenvolvido por Havriliak-Negami.

Figura 46 - Ajuste para identificar o modelo de relaxação dielétrica



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 15 - Resultados dos ajustes de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\tau$  para as amostras BVO, BVT e BVC

	Temperatura ambiente			T = 460°C		
	BVO	BVT15	BVC8	BVO	BVT60	BVC32
$\alpha_1$	0,191	0,445	0,647	0,627	0,770	0,798
$\alpha_2$	-	-	0,339	0,106	0,193	0,327
$\beta_1$	0,299	0,203	0,309	0,980	0,985	0,842
$\beta_2$	-	-	0,761	0,389	0,071	0,017
$\tau_1$	$2,158 \times 10^{-3}$	$1,558 \times 10^{-3}$	$4,905 \times 10^{-5}$	$4,905 \times 10^{-3}$	$6,950 \times 10^{-7}$	$1,897 \times 10^{-2}$
$\tau_2$	-	-	$4,600 \times 10^{-7}$	$1,224 \times 10^{-7}$	$1,234 \times 10^{-7}$	$4,535 \times 10^{-6}$

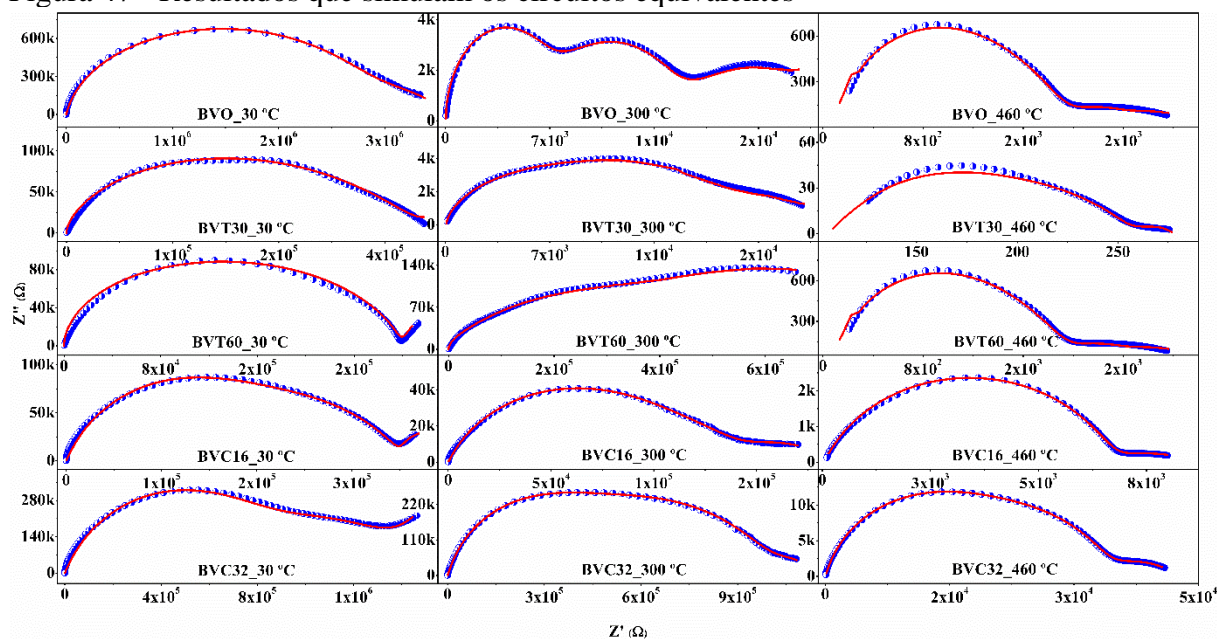
Fonte: elaborada pelo autor.

As amostras BVO e BVT15 em temperatura ambiente foram ajustadas com apenas um tempo de relaxação, enquanto as outras amostras foram ajustadas usando dois tempos de relaxação. O segundo tempo de relaxação das amostras BVC8 a temperatura ambiente e BVO, BVT60 e BVC32 a 460°C, é da ordem de  $10^{-7}$  e pode ser desprezado, sem maiores danos ao modelo.

## 5.5 Circuitos Equivalentes

Na Fig. 47 temos o diagrama do plano complexo ajustado do circuito para as amostras, BVO, BVT30, BVT60, BVC16 e BVC32 nas temperaturas ambiente, 30°C e 460°C, respectivamente. Cada semicírculo presente no diagrama de Nyquist representa um único mecanismo de relaxamento (SHUKLA; CHOUDHARY; THAKUR, 2009; SARKAR; CHATTOPADHYAY, 2012), ou seja, processos elétricos na amostra relacionados a microestrutura da eletrocerâmica. Estes processos podem ser modelado por circuitos elétricos equivalentes (COLE, 1942; MACDONALD, 1987; RAHMOUNI et al., 2007).

Figura 47 - Resultados que simulam os circuitos equivalentes

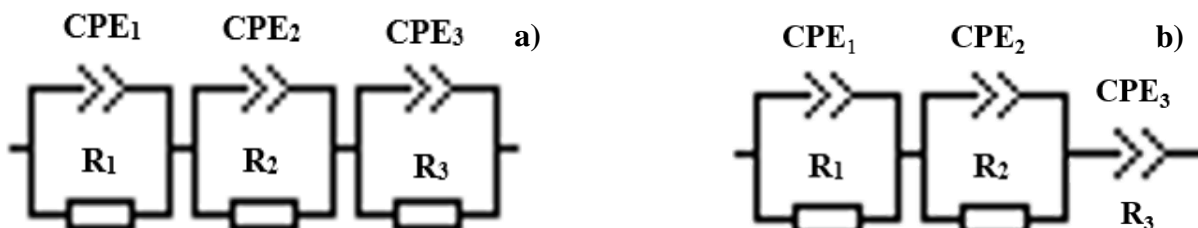


Fonte: elaborada pelo autor.

Os dados simulados foram obtidos pelo software EIS Spectrum Analyzer e para os resultados experimentais obtidos neste trabalho foram necessárias três associações de  $R-CPE$  em paralelo para o melhor ajuste. O modelo de um circuito equivalente utilizado nestes

ajustes é mostrado nas Fig. 48a e 48b, sendo o circuito da Fig. 48b foi necessário para o ajuste das amostra adicionadas de CTO em temperatura ambiente. Já a Fig. 48a foi adequada para os ajustes de todas as outras amostras.

Figura 48 - Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os resultados ( $R - CPE$ )



Fonte: elaborada pelo autor.

Nesses casos, o semicírculo nas maiores frequências está associado ao grão ( $R_1-CPE_1$ ), o segundo arco está associado ao limite dos grãos ( $R_2-CPE_2$ ) e o terceiro semicírculo na faixa de baixa frequência está associado ao efeito eletrodo ( $R_3-CPE_3$ ).

Tabela 16 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente para BVO

T (°C)	Grão			Contorno de grão			Efeito de eletrodo		
	R <sub>1</sub> (kΩ)	P <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> (kΩ)	P <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> (kΩ)	P <sub>3</sub>	N <sub>3</sub>
30	914	2,4x10 <sup>-9</sup>	0,708	352	6,8x10 <sup>-6</sup>	0,383	602	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,803
200	53,8	4,2x10 <sup>-10</sup>	0,903	397	2,57x10 <sup>-8</sup>	0,700	71,8	1,6x10 <sup>-6</sup>	0,963
300	6,36	1,4x10 <sup>-10</sup>	0,983	9,16	7,9x10 <sup>-8</sup>	0,693	11,0	1,8x10 <sup>-5</sup>	0,479
400	2,23	4,2x10 <sup>-10</sup>	0,913	0,12	5,4x10 <sup>-8</sup>	0,999	1,02	8,2x10 <sup>-5</sup>	0,506
460	0,94	3,0x10 <sup>-10</sup>	0,946	0,14	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,213	0,34	2,1x10 <sup>-4</sup>	0,547

T (°C)	Grão			Contorno de grão			Efeito de eletrodo		
	R <sub>1</sub> (kΩ)	P <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> (kΩ)	P <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> (kΩ)	P <sub>3</sub>	N <sub>3</sub>
30	914	2,4x10 <sup>-9</sup>	0,708	352	6,8x10 <sup>-6</sup>	0,383	602	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,803
200	53,8	4,2x10 <sup>-10</sup>	0,903	397	2,57x10 <sup>-8</sup>	0,700	71,8	1,6x10 <sup>-6</sup>	0,963
300	6,36	1,4x10 <sup>-10</sup>	0,983	9,16	7,9x10 <sup>-8</sup>	0,693	11,0	1,8x10 <sup>-5</sup>	0,479
400	2,23	4,2x10 <sup>-10</sup>	0,913	0,12	5,4x10 <sup>-8</sup>	0,999	1,02	8,2x10 <sup>-5</sup>	0,506
460	0,94	3,0x10 <sup>-10</sup>	0,946	0,14	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,213	0,34	2,1x10 <sup>-4</sup>	0,547

Fonte: elaborada pelo autor.

Verificou-se na amostra BVO, mostrada na Fig. 47, que quando há aumento de temperatura, os valores das componentes da impedância real diminuem, indicando uma redução no comportamento resistivo do material. O BVO apresentou valores da resistência do

grão ( $R_g$ ) de 150 k $\Omega$  a 30°C, atingindo 940 $\Omega$  a 460°C (Tabela 16). Este fenômeno ocorreu de maneira semelhante nas demais amostras BVT30, BVT60 e amostras adicionadas de TiO<sub>2</sub>, como pode ser visto nas Tabelas 16 a 19.

A diminuição nos valores de  $Z'$  com o aumento da temperatura indica um aumento na condutividade AC, como pode ser observado na Fig. 38 (HOFFART et al., 1996; KUMAR et al., 2006).

Tabela 17 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente à temperatura ambiente

Amostra	Grão			Contorno de grão			Efeito de eletrodo		
	$R_1$ (k $\Omega$ )	$P_1$	$N_1$	$R_2$ (k $\Omega$ )	$P_2$	$N_2$	$R_3$ (k $\Omega$ )	$P_3$	$N_3$
BVO	914	$2,4 \times 10^{-9}$	0,708	352	$6,8 \times 10^{-6}$	0,38	602	$5,0 \times 10^{-4}$	0,803
BVT30	743	$1,8 \times 10^{-9}$	0,798	231	$2,7 \times 10^{-6}$	0,47	125	$2,2 \times 10^{-8}$	0,660
BVT60	214	$6,3 \times 10^{-9}$	0,899	456	$1,0 \times 10^{-5}$	0,66	998	$4,0 \times 10^{-10}$	0,838
BVC16	330	$6,7 \times 10^{-9}$	0,627	1,46	$4,9 \times 10^{-4}$	0,30	-	$1,1 \times 10^{-5}$	0,349
BVC32	595	$1,0 \times 10^{-9}$	0,755	800	$1,2 \times 10^{-6}$	0,75	-	$5,4 \times 10^{-8}$	0,604

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 18 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente à temperatura de 300°C

Amostra	Grão			Contorno de grão			Efeito de eletrodo		
	$R_1$ (k $\Omega$ )	$P_1$	$N_1$	$R_2$ (k $\Omega$ )	$P_2$	$N_2$	$R_3$ (k $\Omega$ )	$P_3$	$N_3$
BVO	636	$1,4 \times 10^{-10}$	0,98	916	$7,9 \times 10^{-8}$	0,693	0,11	$1,8 \times 10^{-5}$	0,479
BVT30	0,12	$1,6 \times 10^{-5}$	0,44	4,87	$2,0 \times 10^{-7}$	0,599	8,37	$1,1 \times 10^{-8}$	0,750
BVT60	622	$6,9 \times 10^{-9}$	0,70	0,62	$4,8 \times 10^{-8}$	0,598	234	$4,8 \times 10^{-7}$	0,487
BVC16	105	$2,4 \times 10^{-9}$	0,75	320	$1,2 \times 10^{-7}$	0,655	0,50	$4,7 \times 10^{-5}$	0,461
BVC32	153	$1,5 \times 10^{-6}$	0,58	631	$8,1 \times 10^{-9}$	0,691	665	$3,6 \times 10^{-10}$	0,889

Fonte: elaborada pelo autor.

A análise dos gráficos da Fig. 47 e Tabelas 17 a 19 mostra a influência da adição de TiO<sub>2</sub> e CTO na cerâmica BVO, onde é possível ver, que ocorre um processo elétrico nesta eletrocerâmica (grãos, limites de grão e efeito eletrodo). Para as amostras abaixo de 30% de TiO<sub>2</sub>, os três processos são envolvidos no mesmo arco, entretanto, a amostra BVT60T mostra mais claramente o efeito do eletrodo em outro arco em baixas frequências.

A variação no comportamento resistivo do material indica uma variação na condutividade com o aumento da temperatura (HOFFART et al., 1996; KUMAR et al., 2006).

Para todas as amostras, o comportamento é semelhante. Observa-se que o BVC32 apresenta  $R_g = 153 \text{ k}\Omega$  a  $300^\circ\text{C}$ , que diminui para  $10,4 \text{ k}\Omega$  a  $460^\circ\text{C}$ , como mostram as Tabelas 18 e 19.

Tabela 19 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente à temperatura de  $460^\circ\text{C}$

Amostra	Grão			Contorno de grão			Efeito de eletrodo		
	$R_1$ ( $\text{k}\Omega$ )	$P_1$	$N_1$	$R_2$ ( $\text{k}\Omega$ )	$P_2$	$N_2$	$R_3$ ( $\text{k}\Omega$ )	$P_3$	$N_3$
BVO	0,94	$3,0 \times 10^{-10}$	0,946	0,14	$5,0 \times 10^{-4}$	0,213	0,34	$2,1 \times 10^{-4}$	0,547
BVT30	0,07	$4,2 \times 10^{-4}$	0,115	21,1	$7,2 \times 10^{-9}$	0,933	0,19	$6,1 \times 10^{-8}$	0,999
BVT60	1,14	$2,4 \times 10^{-9}$	0,980	1,58	$1,4 \times 10^{-10}$	0,970	0,31	$9,9 \times 10^{-5}$	0,217
BVC16	62,8	$2,8 \times 10^{-9}$	0,792	0,09	$4,9 \times 10^{-8}$	0,942	231	$1,2 \times 10^{-4}$	0,264
BVC32	10,4	$1,0 \times 10^{-5}$	0,436	164	$9,7 \times 10^{-9}$	0,782	0,21	$6,1 \times 10^{-10}$	0,858

Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores de capacitância, substituídas por  $CPE_1$ ,  $CPE_2$  e  $CPE_3$ , estão dentro dos intervalos de fronteira de grão e contorno de grãos e efeito de eletrodo, respectivamente. Para que um material dielétrico baseado em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  tenham capacitância ideal, é necessário que tenha valor atribuído de elemento de fase constante ( $CPE$ ) em torno de 0,95 (ATAMANIK, 2009). Pode ser possível também, que em baixa frequência o semicírculo apareça devido aos efeitos de eletrodos. Normalmente ( $CPE$ )  $n \approx 0,5$  é devido a efeitos difusionais que estariam presentes no eletrodo. No entanto, quando o eletrodo não altera o resultado, é sugerido que o semicírculo em baixa frequência seja uma propriedade do material, relacionada ao grão e ao contorno de grão (ATAMANIK, 2009).

## 5.6 Análise em Micro-ondas

As amostras utilizadas para a análise dielétrica em frequências de micro-ondas, sob a técnica de Hakki e Coleman (1960), foram fabricadas na proporção 2:1 em suas dimensões, ou seja, o diâmetro corresponde ao dobro da altura. Desta forma, foi possível a identificação do modo  $TE_{011}$  para caracterização dielétrica das amostras cerâmicas sinterizadas à  $800^\circ\text{C}$ .

A Tabela 20, mostra os valores obtidos na faixa de micro-ondas para todas as amostras. Para estes, foi tomado  $\mu'$  igual a 1, pois o método Hakki-Coleman é empregado para amostras puramente dielétricas. Na tabela,  $d/a$  é o diâmetro dividido pela altura,  $f_{TE_{011}}$  é a frequência de ressonância do modo  $TE$ ,  $\epsilon'$  é a constante dielétrica,  $tg \delta$  é a tangente de perdas

dielétrica,  $Qd$  é o fator de qualidade e  $\tau_f$  é o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância.

Tabela 20 - Valores das medidas obtidas na região de micro-ondas

Amostra	$d/a$	$f_{TE011}$ (GHz)	$\epsilon'$	$tg \delta (x10^{-3})$	$Q_d x f$ (GHz)	$\tau_f$ (ppm $^{\circ}C^{-1}$ )
BVO	1,99	3,708	67,31	1,24	2.989,91	-244,02
BVT15	1,99	4,099	44,79	5,14	799,01	-63,97
BVT30	1,99	4,404	37,59	4,07	1.084,04	+60,70
BVT45	2,01	4,542	33,99	2,52	1.810,28	+162,46
BVT55	1,99	4,550	32,69	9,08	501,91	+238,31
BVT60	1,99	4,637	31,69	2,59	1.793,22	+246,11
BVC8	2,07	4,633	23,83	3,14	1.060,11	-78,85
BVC16	1,90	5,163	24,75	6,06	855,46	-2,74
BVC24	1,98	5,976	14,06	13,08	607,87	-79,06
BVC28	1,99	5,805	13,98	14,53	453,88	-71,83
BVC32	1,98	6,533	15,76	26,03	257,25	-43,99

Fonte: elaborada pelo autor.

Para as amostras estudadas em MW, a frequência de ressonância mostrada na Tabela 20, varia sempre crescendo de 3,708 para o BVO para 4,637 e 6,533 para as amostras adicionadas, BVT60 e BVC32. As tangentes de perdas dielétricas apresentaram valores relativamente baixos, da ordem de  $10^{-3}$ . O maior fator de qualidade foi verificado na amostra BVO, em torno 3.000 GHz, seguido de BVT45 e BVT60 com valores próximos de 1.800 GHz, sendo que para as demais amostras os valores foram decrescendo, chegando a aproximadamente 260 GHz para o BVC32.

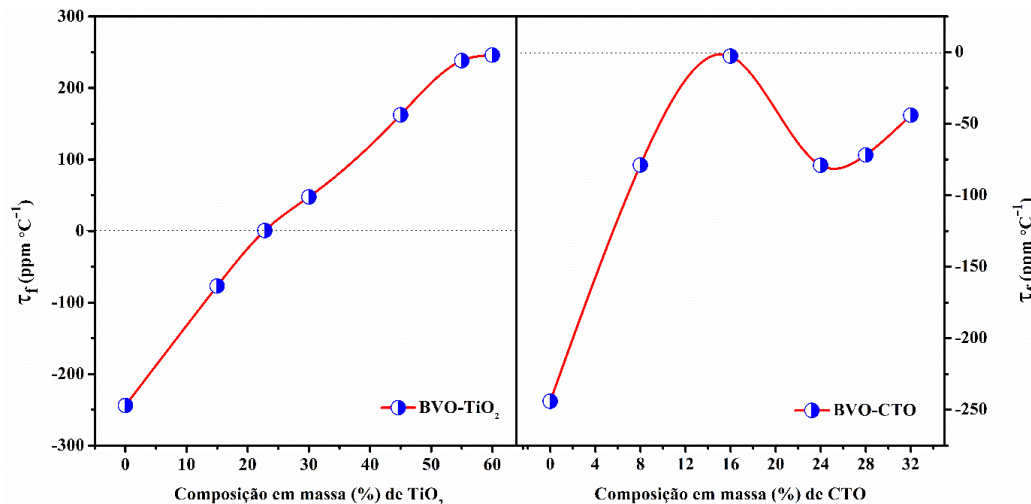
A constante dielétrica na matriz BVO manteve o valor próximo ao da literatura, em torno de 67. No entanto, as demais adições tiveram valores menores.

As medidas elétricas realizadas na faixa de micro-ondas, através do método Hakki-Coleman, mostram concordância com as medidas realizadas na faixa de radiofrequências por espectroscopia de impedância. Portanto os dois métodos de caracterização de materiais são igualmente válidos na descrição do comportamento das propriedades dielétricas dos materiais em uma vasta faixa de frequência.

### 5.6.1 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ )

A dependência do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância, com as composições das amostras está ilustrada na Fig. 49 e seus respectivos valores expressos na Tabela 20.

Figura 49 -  $\tau_f$  das amostras BVO, BVO-TiO<sub>2</sub> e BVO-CTO sinterizadas a 800°C



Fonte: elaborada pelo autor.

Pode ser observado que  $\tau_f$  parte de  $-244,02 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$  para a amostra BVO, próximo a valores encontrados na literatura (ZHOU et al., 2014), passa pelo eixo  $x$  com a adição de TiO<sub>2</sub> e se aproxima do eixo  $x$  com a adição de CTO.

Nas duas composições, temos valores de  $\tau_f$  próximos de zero. Na composição com 22,8% de TiO<sub>2</sub> foi obtido  $\tau_f$  de  $0,69 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$  e na composição com 16% de CTO foi obtido  $\tau_f$  de  $-2,74 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ .

Materiais com essas características são relevantes para as indústrias de comunicação sem fio (LIU et al., 2003; HA et al., 2006; CHEN et al., 2009).

O objetivo da adição de TiO<sub>2</sub> e CTO na matriz cerâmica BVO foi melhorar a estabilidade térmica para atingir  $\tau_f$  próximo de zero. No entanto, essas inserções, também alteram as propriedades dielétricas, as características estruturais e a densidade relativa das amostras.

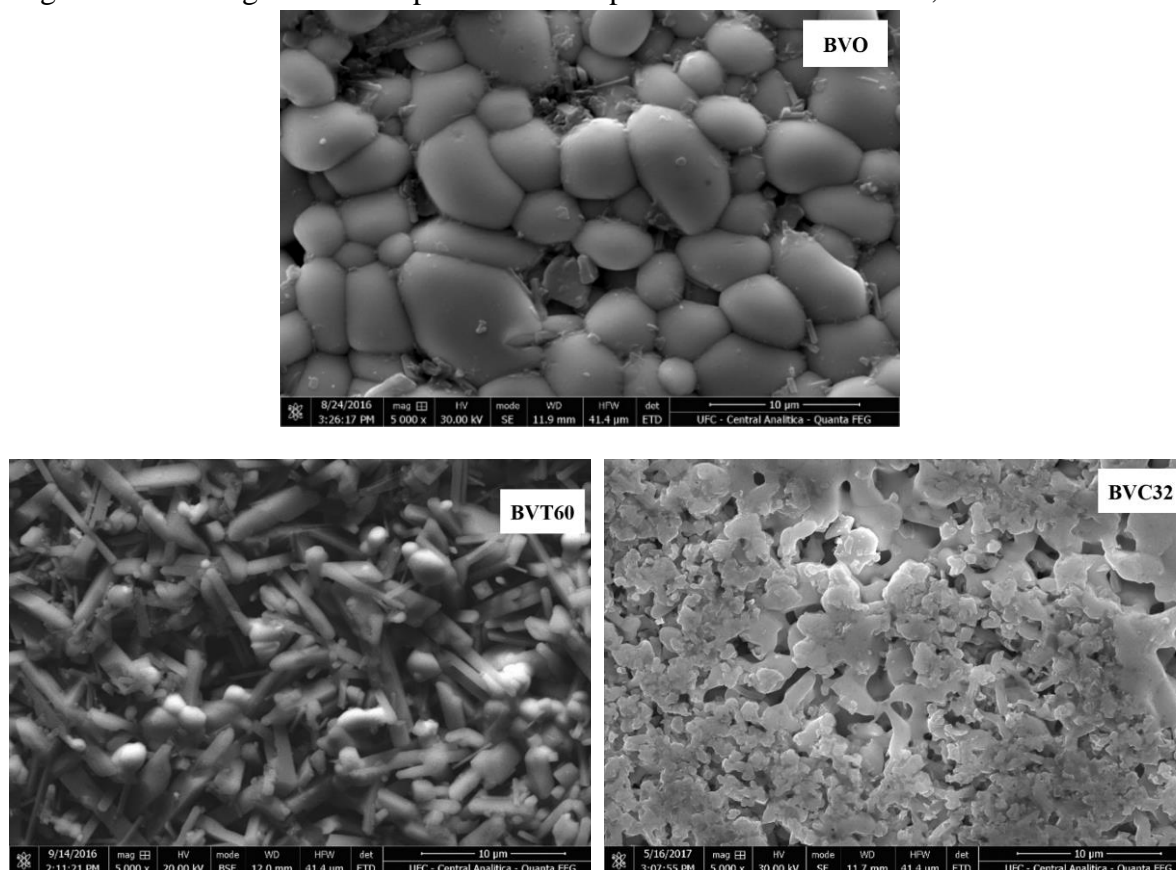
## 5.7 Microestrutura

As micrografias, obtidas por MEV da superfície das amostras em temperatura ambiente, são apresentadas com fator de ampliação aproximadamente igual a 5.000 vezes. A



microestrutura de todas as amostras revela a presença de grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, indicando a natureza policristalina do material.

Figura 50 - Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra BVO, BVT e BVC



Fonte: elaborada pelo autor (LOCEM)

A série de amostras cerâmicas sinterizadas a temperaturas de 800°C/4h, tem suas superfícies exibidas nas micrografias da Fig. 50 (BVO, BVT e BVC), onde é possível visualizar a boa densificação da amostra com sua respectiva distribuição de grãos. Os tamanhos de grãos, variando em torno de 2 a 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

A adição de  $\text{TiO}_2$  favorece o aumento da superfície porosa com maior concentração de porosidade sem definição de grão, confirmando os resultados da picnometria (Tabela 9). Essa figura mostra um aumento na porosidade com o aumento da concentração de CTO, que está de acordo com a variação de densidade mostrada na Tabela 9.

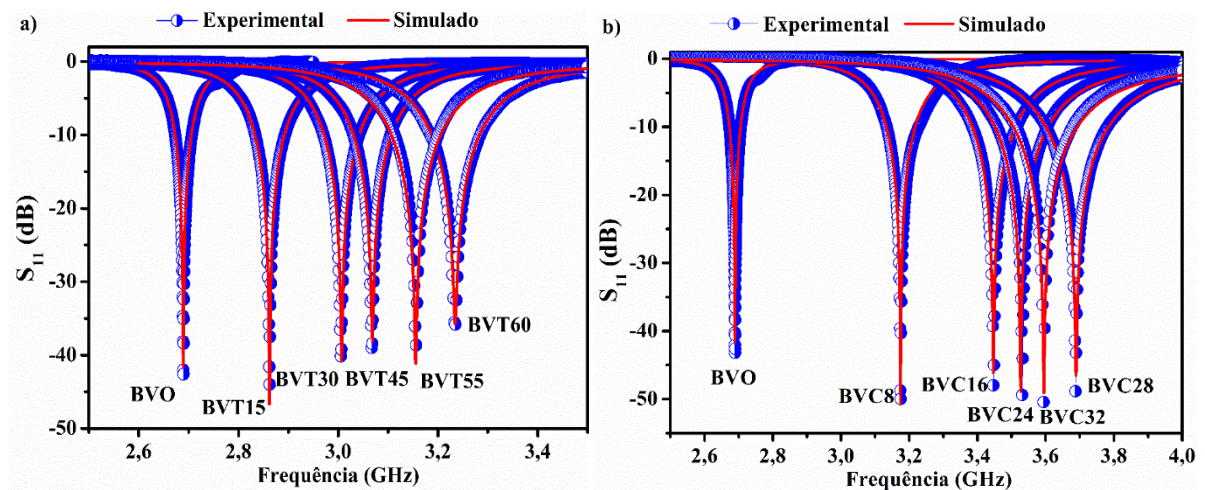
As adições de  $\text{TiO}_2$  e CTO mostram um maior arranjo entre os grãos, apresentando grãos de diferentes tamanhos. Esse novo arranjo não afetou as propriedades dielétricas do material.

Na Fig. 50, é perceptível também que os formatos dos grãos foram alterados com as adições de  $\text{TiO}_2$  e CTO. A adição de  $\text{TiO}_2$  provocou um certo alongamento no formato dos grãos e a adição de CTO causou uma aparente distorção no formato dos grãos.

### 5.8 Simulação das amostras usando o HFSS

Os gráficos da perda de retorno, obtidos tanto por simulação numérica quanto por dados experimentais de DRA são mostrados na Fig. 51.

Figura 51 -  $S_{11}$  para as DRA com dados experimentais e simulados. a) BVT e b) BVC



Fonte: elaborada pelo autor.

Com o objetivo de validar os resultados experimentais, foram realizadas simulações numéricas utilizando o software HFSS, que permitiram estimar parâmetros importantes da antena, como coeficiente de reflexão, eficiência e ganho.

Para as amostras, representada na Fig. 51, o coeficiente de reflexão foi medido em função da frequência e a impedância de entrada foi medida através de um analisador de rede em torno do primeiro modo  $HE_{11\delta}$ . Como todas as amostras irradiaram com perda de retorno abaixo de -10dB, é razoável pensar que esses materiais possam ser utilizadas para fins comerciais e tecnológicos (PETOSA, 2007). Observando os resultados simulados, percebe-se que as amostras BVO, BVO- $\text{TiO}_2$  apresentam ressonâncias na faixa de frequência de 2,689 a 3,234 GHz, enquanto as amostras adicionadas de CTO variam de 3,179 a 3,594 GHz que é a faixa de frequência de operação da banda S (2,0 – 4,0 GHz) (OLIVEIRA, 2012).

Uma observação importante na análise dos gráficos da Fig. 51 é que todas as amostras têm uma frequência de operação maior do que a do BVO. Nota-se que a amostra

BVC28 tem sua frequência de operação acima frequência da amostra BVC32, por conta das dimensões geométricas das referidas amostras. Com esses sistemas, é possível obter uma antena que opere na faixa de frequência de aproximadamente 2,6 a 3,6 GHz.

A Tabela 20 mostra os parâmetros utilizados na simulação com o HFSS. Na Tabela,  $e_1$  é a lacuna de ar (gap) vertical correspondente a altura  $L$  da DRA cilíndrica,  $e_2$  é a lacuna de ar entre a DRA e o plano terra,  $a$  o raio da amostra,  $\epsilon'$  constante dielétrica e  $\text{tg } \delta$  é a tangente de perdas.

Tabela 21 - Parâmetros utilizados na simulação com o HFSS

Antenas	$e_1$ (mm)	$e_2$ (mm)	$a$ (mm)	$L$ (mm)	$\epsilon'$	$\text{tg } \delta$
BVO	0,113	0,000	6,86	6,88	65,32	$1,24 \times 10^{-3}$
BVT15	0,045	0,011	7,59	7,63	41,29	$5,14 \times 10^{-3}$
BVT30	0,049	0,005	7,71	7,75	35,31	$4,07 \times 10^{-3}$
BVT45	0,047	0,006	7,89	7,85	32,18	$2,52 \times 10^{-3}$
BVT55	0,035	0,005	7,97	8,06	29,54	$9,05 \times 10^{-3}$
BVT60	0,042	0,006	7,99	8,01	28,95	$2,59 \times 10^{-3}$
BVC8	0,011	0,000	7,74	7,47	26,02	$3,14 \times 10^{-3}$
BVC16	0,087	0,065	7,88	8,29	24,78	$6,06 \times 10^{-3}$
BVC24	0,031	0,000	7,95	8,00	17,27	$1,30 \times 10^{-2}$
BVC28	0,054	0,061	7,98	8,01	16,85	$1,31 \times 10^{-2}$
BVC32	0,045	0,061	8,00	8,26	17,99	$2,60 \times 10^{-2}$

Fonte: elaborada pelo autor.

É possível observar para os dados simulados, que o coeficiente de reflexão está em boa concordância com os valores medidos experimentalmente na faixa de frequência estudada, como pode ser visto nas Tabelas 22 e 23. Pode-se ainda verificar, na Tabela 23 que a largura de banda a -10dB das antenas produzidas estão na faixa de 33 MHz (BVO) a 178 MHz (BVC28) e de acordo com os dados experimentais. Essas antenas são classificadas como antenas de banda larga. Com base nos resultados, pode-se considerar que os erros, calculados através da Eq. 93, são aceitáveis, pois esses erros são de no máximo 4,77%.

$$e = \frac{|V_{exp} - V_{sim}|}{V_{exp}} \cdot 100\% \quad (93)$$

onde,  $e$  é o erro percentual,  $V_{exp}$  é o valor medido experimentalmente e  $V_{sim}$  é o valor obtido através da simulação numérica.

Tabela 22 - Valores experimentais e simulados do  $S_{11}$  (em dB) das antenas

Antenas	Coeficiente de reflexão		
	Experimental dB	Simulado dB	Erro (%)
BVO	-43,19	-41,57	3,75
BVT15	-46,65	-45,07	3,38
BVT30	-40,33	-40,64	0,76
BVT45	-39,12	-38,12	2,55
BVT55	-39,46	-41,13	4,23
BVT60	-36,25	-35,74	1,40
BVC8	-49,79	-50,74	1,90
BVC16	-47,97	-46,16	3,77
BVC24	-49,38	-48,87	1,03
BVC28	-48,83	-46,50	4,77
BVC32	-50,42	-49,07	2,67

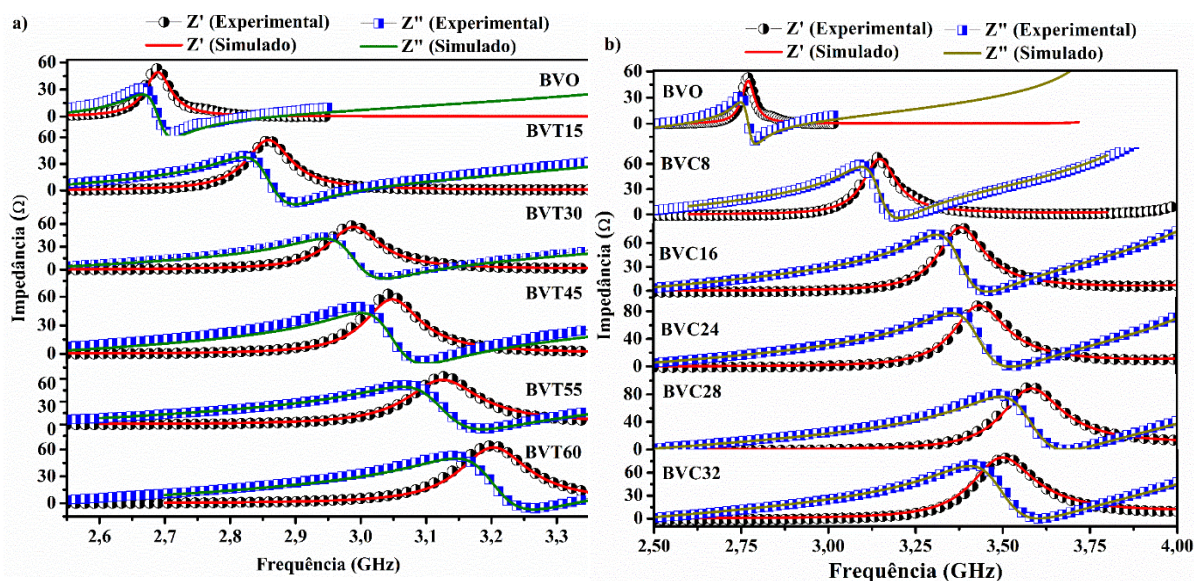
Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 23 -  $f_r$ , (BW) em -10 dB com valores experimentais e simulados

Antenas	$f_r$ (GHz)			BW (MHz)		
	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	BW <sub>(Exp.)</sub> (%)
BVO	2,689	2,689	0,00	33,703	32,856	12,53
BVT15	2,862	2,862	0,00	60,207	59,023	21,03
BVT30	3,005	3,006	0,03	72,478	70,583	24,03
BVT45	3,067	3,068	0,03	75,054	76,255	24,11
BVT55	3,155	3,155	0,00	87,187	98,590	27,63
BVT60	3,234	3,234	0,00	100,648	99,137	31,12
BVC8	3,175	3,174	0,03	94,346	84,353	29,71
BVC16	3,446	3,446	0,00	130,08	125,82	37,74
BVC24	3,531	3,526	0,14	146,63	156,63	41,52
BVC28	3,687	3,689	0,05	177,79	183,84	48,22
BVC32	3,593	3,594	0,03	152,64	186,74	42,48

Fonte: elaborada pelo autor.

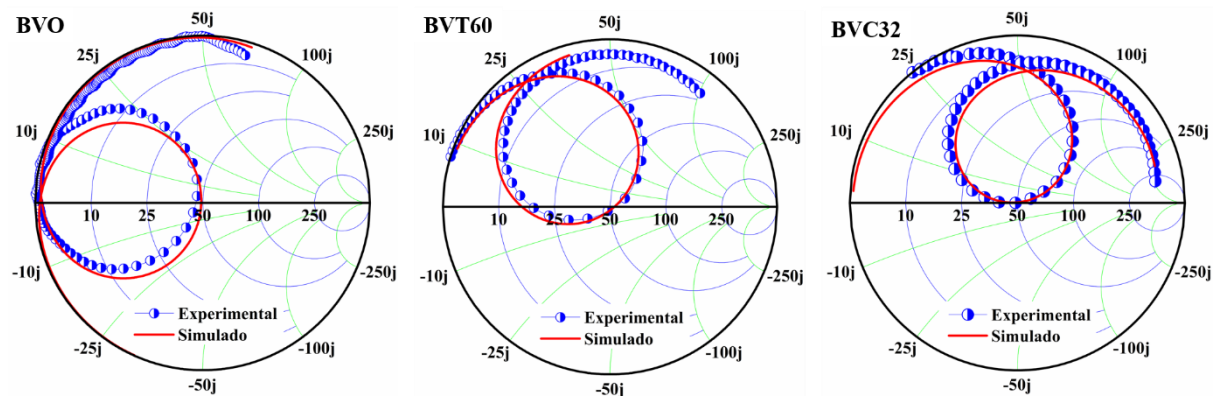
Figura 52 -  $Z'$ , experimental e simulada dos ressoadores dielétricos a) BVT e b) BVC



Fonte: elaborada pelo autor.

A Fig. 52 mostra as componentes das impedâncias, real e imaginária, experimental e simulada para as amostras BVO, BVO-TiO<sub>2</sub> e BVO-CTO. Nota-se que os dados experimentais concordam satisfatoriamente com os dados obtidos por simulação numérica.

Figura 53 - Cartas de Smith para as DRA, BVO, BVT e BVC



Fonte: elaborada pelo autor.

A Fig. 53 exhibe as cartas de Smith das amostras estudadas, onde pode-se observar o ajuste entre as curvas experimentais e simuladas e analisar a influência da perda na proximidade das curvas de impedância de entrada. A Tabela 24 mostra que todas as amostras estão na região de baixas frequências. Verifica-se ainda, que com o aumento das adições de TiO<sub>2</sub> e CTO, as amostras se tornam mais indutivas (OLIVEIRA et al., 2016).

Tabela 24 - Características da linha de transmissão obtidos da carta de Smith

Amostra	R ( $\Omega$ )	jX ( $\Omega$ )	Amostra	R ( $\Omega$ )	jX ( $\Omega$ )
BVO	52,38	-1,033	-	-	-
BVT15	52,67	-1,465	BVC8	52,41	2,006
BVT30	50,63	-0,728	BVC16	49,26	3,794
BVT45	50,96	-0,601	BVC24	50,10	-1,185
BVT55	50,54	-0,919	BVC28	50,47	-0,943
BVT60	51,38	-0,973	BVC32	49,79	1,327

Fonte: elaborada pelo autor.

A junção destes dois círculos representaria então o valor da impedância, onde os pontos localizados na metade superior representam uma reatância positiva ou reatância indutiva, já pontos localizados na metade inferior representam uma quantidade negativa e representa a reatância capacitiva (CHEN et al., 2004; POZAR, 2012; POOLE; DARWAZEH, 2015) e as linhas de impedância obtidas pela relação  $Z = R + jX$  representando cada antena estudada estão indicadas na Tabela 24.

As componentes da linha de impedância no laço estão se movendo no sentido horário (em direção ao gerador), começando pela amostra BVO, que possui o laço próximo ao ponto de resistência zero ( $R = 1,18\Omega$ ).

Em geral, para encontrar qualquer impedância em série da forma  $R + jX$  em um gráfico de Smith, basta simplesmente encontrar a junção dos círculos R e X, na frequência de operação da antena (SILVA, 2001). As antenas compostas de BVO, BVC24, BVC28 e adicionadas de  $TiO_2$  apresentam valores de X negativos, representando uma reatância capacitiva. As demais amostras possuem valores de X positivos, indicando uma reatância indutiva (SILVA, 2001).

Analisando a Fig. 53 e a Tabela 24, percebe-se que os gráficos e os valores das impedâncias estão próximos dos valores da impedância característica, que é de  $50\Omega$ , ou seja, pode-se considerar que nas respectivas frequências de ressonâncias, todas as antenas conseguem realizar uma máxima transferência de potência entre a antena e o sistema de transmissão.

Todas as antenas simuladas, apresentaram padrão de radiação semelhante. Este padrão está representado na Fig. 54. Todas as amostras (Tabela 25) apresentaram excelentes ganhos, sendo que o ganho total máximo observado na Fig. 55, foi obtido com BVT45 com  $G = 6,70$  dBi e a diretividade total máxima com BVT30 sendo  $D = 6,64$  dB. A adição de  $TiO_2$  e CTO provocaram pequenas oscilações nos ganhos e nas diretividades, mais permaneceram com valores acima de 5 dBi e 6 dB, respectivamente.

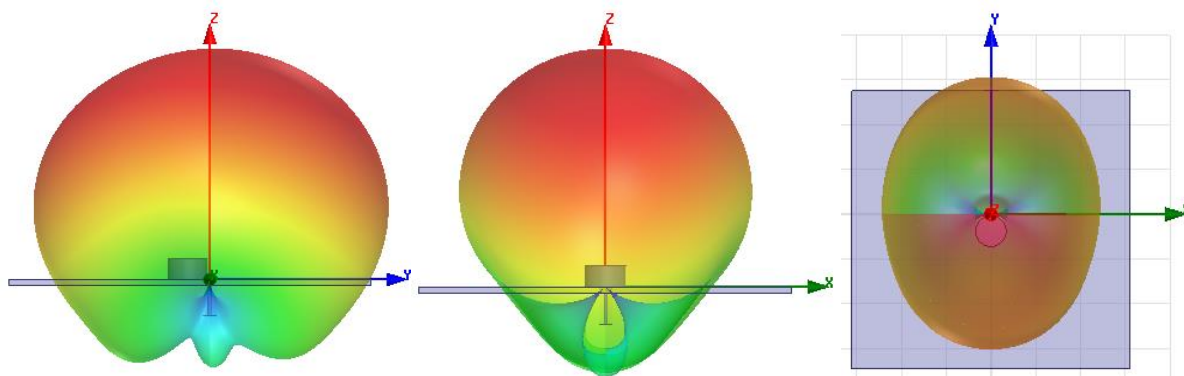
Tabela 25 - Ganho, diretividade, potência de entrada, eficiência de radiação

Antena	Ganho (dBi)	Diretividade (dB)	$P_{in}$ (mW)	Eficiência (%)
BVO	5,85	6,29	10,00	92,65
BVT15	6,02	6,54	9,35	91,25
BVT30	6,35	6,64	9,75	95,10
BVT45	6,70	6,72	9,80	99,88
BVT55	5,40	6,58	9,99	81,88
BVT60	6,68	6,69	9,75	99,98
BVC8	5,71	6,21	9,93	91,90
BVC16	5,93	6,45	9,98	91,44
BVC24	5,22	6,44	9,99	80,43
BVC28	5,23	6,22	10,00	84,24
BVC32	5,08	8,10	9,94	75,25

Fonte: elaborada pelo autor.

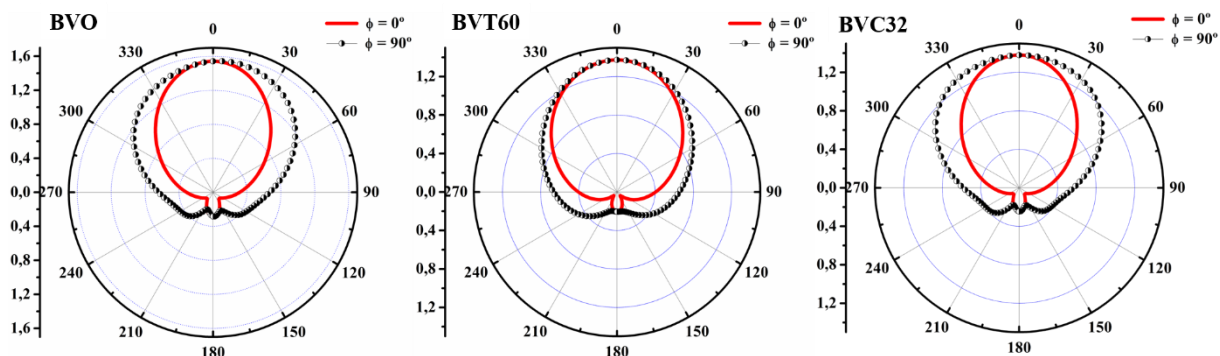
Dentre as antenas estudadas, apenas as antenas BVT55, BVC24, BVC28 e BVC32, apresentaram eficiência entre 75 e 84%. As demais apresentaram eficiência acima 91%. As antenas compostas de BVT45 e BVT60 possuem eficiência de radiação de quase 100%.

Figura 54 - Padrão de radiação modelo para as antenas, por simulação numérica



Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 55 - Ganho total da DRA monopolo (BVO e BVO-TiO<sub>2</sub>)



Fonte: elaborada pelo autor.

A maioria das aplicações em micro-ondas ocorrem na faixa de frequência compreendida entre 1 GHz e 40 GHz (PETOSA, 2007). Pode-se observar na Fig. 55 que todas as antenas apresentam padrões semelhantes e dentro da faixa de micro-ondas, o que possibilita a aplicação dessas antenas, em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de micro-ondas, recepção de rádio e outras.



## 7 CONCLUSÕES

A caracterização estrutural, iniciada com a análise por Difração de raios-X (DRX) e com identificação e refinamento de Rietveld dos padrões difratométricos para o pó do BVO, confirmou a obtenção da fase  $\text{BiVO}_4$  em várias temperaturas (500, 600, 700 e 800°C) com estrutura cristalina monoclinica, onde através da reação de estado sólido, esta fase só é obtida de acordo com Pookmanee, et al (2012), em temperaturas acima de 600°C. Neste trabalho, foi aprofundado o estudo com a fase em menor temperatura, a qual apresenta parâmetros de rede ( $a = 5,1956 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,0935 \text{ \AA}$  e  $c = 11,7045 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 90,383^\circ$ ) através da síntese de estado sólido com moagem mecânica de alta energia. Na sequência da caracterização estrutural, os padrões difratométricos revelaram que, para a série de amostras sinterizadas a 800°C, os padrões do BVO adicionado com  $\text{TiO}_2$  e CTO, não apresentaram deslocamento nas posições dos picos quando comparados com os padrões da amostra de BVO (puro), que apresentou difratograma característico de estrutura monoclinica. Conclui-se, portanto, que a estrutura cristalina monoclinica não foi afetada pelas respectivas adições.

Através da picnometria, observou-se que o BVO sofreu influências das adições, pois todas as amostras adicionadas tiveram suas densidades diminuídas, provavelmente por conta da temperatura de sinterização do  $\text{TiO}_2$  e CTO, em torno de 1300°C, que é bem mais elevada que a necessária para o BVO.

A análise do comportamento em radiofrequência para as amostras, foi realizada em dois estágios; em temperatura ambiente e com a variação da temperatura e, em ambas, o estudo ocorreu na frequência de 1 Hz a 1 MHz.

Em temperatura ambiente, é observado, para todas as amostras, que a constante dielétrica diminui à medida que a frequência aumenta, o que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência do campo aplicado. Vale destacar que a amostra BVO apresentou constante dielétrica gigante em torno de  $10^4$ , valor bem mais alto do que os registrados na literatura que é de aproximadamente  $10^2$  acima de 10 Hz, de acordo com Sakar, et al (2014). Quanto a tangente de perdas dielétricas, analisadas em 1 Hz, obteve-se pequenas variações, onde a menor perda, da ordem de  $10^{-3}$ , foi registrada para o BVT55.

A condutividade também apresentou certas variações, com a inversões de algumas curvas, principalmente nas amostras adicionadas de  $\text{TiO}_2$  e com menores adições de CTO (BVC8 e BVC16), o que pode ser um indicativo de que as amostras, em temperatura ambiente,

encontram dificuldade para seguir uma sequência para um intenso processo de polarização. Já o módulo real apresentou para todas as amostras, valores bem pequenos e à medida que a frequência vai aumentando este valor aumenta e tende a atingir um máximo em aproximadamente 1 MHz e o módulo imaginário, em altas frequências sofreu um deslocamento assimétrico dos picos, indicando um processo de relaxação dielétrica com saturação em torno de 6,6 MHz.

A análise da espectroscopia de impedância para todas as amostras também foi realizada com temperaturas variaram de 200°C a 460°C, pois nesta faixa houve uma maior resposta do material podendo-se obter dados suficientes para a análise. Pode-se identificar que as constantes dielétricas das amostras decaem com o aumento de temperatura e frequência para todas as curvas, caracterizando o fenômeno da relaxação dielétrica, sugerindo processos de polarização.

Os valores da constante dielétrica e da tangente de perdas dielétricas, analisadas em função da temperatura, na frequência de 1 Hz, apresentam uma queda em seus valores com o aumento da temperatura entre 30 e 200°C, sendo que em seguida começa a aumentar com o incremento da temperatura, atingindo em 460°C valores iguais ou superiores ao medido em temperatura ambiente.

O espectro de condutividade mostrou certa dispersão com o aumento da temperatura ao longo da faixa de frequência analisada, indicando processos termicamente ativados e tendo seus valores mais elevados em temperaturas mais altas, sendo que nas regiões de baixa frequência, a condutividade DC torna-se quase independente de frequência para todas as amostras.

O aumento da temperatura promove uma maior mobilidade aos portadores de carga no interior do material e isso faz com que a impedância real diminua e tenda a convergir provavelmente devido a liberação de cargas espaciais e a diminuição da barreira de energia. Também foi possível verificar que a impedância imaginária apresenta 3 picos de relaxação deslocando-se para a direita e que estão associados ao tamanho do grão, contorno do grão e efeito de eletrodo, que podem ser identificados através do ajuste dos resultados do diagrama de Nyquist do circuito equivalente, sendo que nestes, é perceptível a contribuição do aumento de temperatura.

Assim como em temperatura ambiente, os valores dos módulos elétricos reais, em baixa frequência são próximos de zero, no entanto, com o aumento da frequência, este tende a atingir um valor máximo em direção de altas frequências, fato que ocorre também com a parte imaginária do módulo, que podem estar relacionado com processos de condução elétrica,

relaxação da condutividade, dinâmica de íons em função da frequência e temperatura. O aumento da adição promove influencia, quando comparados os gráficos, diminuindo a intensidade dos valores de  $M''$  e aumentando a largura dos picos de ressonância. Esse aumento na largura de pico indica que a área de transição de faixa de mobilidade longa para curta é menor com o incremento da adição.

Os valores de energia de ativação, obtidos através da condutividade e do módulo dielétrico são muito próximos, indicando que a adição pouco influenciou nos valores obtidos e apontam que nos processos de condução e relaxação de todas as amostras, houve o mesmo tipo de portadores de carga.

Foram encontrados valores de TCC relativamente altos, no entanto, todas as amostras passam de um valor positivo para um valor negativo de uma concentração para outra em uma das frequências analisadas.

O modelo desenvolvido por Havriliak-Negami foi identificado através de simulação numérica, pois os gráficos assemelham-se a um semicírculo suprimido, implicando um certo desvio do comportamento puro de Debye. As amostras BVO e BVT15 em temperatura ambiente, foram possíveis ajustar com apenas um tempo de relaxação, enquanto para as demais, foram necessários dois tempos de relaxação.

À partir de simulações numéricas, foi possível indicar dois modelos de circuito equivalente para as amostras, onde um circuito com três associações de  $R-CPE$  em paralelo ofereceu o melhor ajuste para as amostras BVO, BVO-TiO<sub>2</sub> e BVO-CTO sendo que um circuito com duas associações de  $R-CPE$  em série com um  $CPE$  foi necessário para o melhor ajuste das amostras adicionadas de CTO em temperatura ambiente. Verificou-se na amostra BVO que, quando há aumento de temperatura, os valores das componentes da impedância real diminuem, indicando uma redução no comportamento resistivo do material. Este fenômeno ocorre em todas as amostras adicionadas de TiO<sub>2</sub>, sendo que as amostras adicionadas de CTO apresentam oscilações nos valores das impedâncias, provocando também pequenas variações nas intensidades da condutividade.

Para as amostras estudadas em MW, a frequência de ressonância mostrada na Tabela 20, varia sempre crescendo de 3.708 para o BVO para 4.637 e 6.533. As tangentes de perdas dielétricas apresentaram valores da ordem de  $10^{-3}$ . O maior fator de qualidade para a amostra BVO, ficou em torno 3.000 GHz, com constante dielétrica acima de 67, valor próximo ao relatado por Zhou et al (2010) de 68. Ainda nesta faixa de frequência, o BVO tem  $\tau_f$  de -244 ppm°C<sup>-1</sup>, que também é muito próximo do encontrado na literatura sendo de aproximadamente -243 ppm°C<sup>-1</sup>, como apresentado por Li et al (2010) e Wee et al (2004).

Nesta pesquisa foi identificado que tanto adições em massa de  $\text{TiO}_2$  quanto CTO, proporcionam valores de  $\tau_r$  muito próximos de zero, ou seja, 22,8% de  $\text{TiO}_2$  ( $0,69 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ ) e 16% de CTO, ( $-2,74 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ ), indicando que o BVO com as respectivas adições é bastante relevante para as indústrias de comunicação sem fio, em dispositivos de micro-ondas, filtros de multi-chip e antenas.

O estudo morfológico através de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura a presença de grãos de tamanhos variados com contornos bem definidos, indicando a natureza policristalina do material, sendo possível visualizar a boa densificação da amostra BVO com sua respectiva distribuição de grãos. Os tamanhos de grãos, variando em torno de 2 a 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente. A adição de  $\text{TiO}_2$  causa o aumento da superfície porosa com maior concentração de porosidade sem definição de grão, confirmando os resultados da picnometria, fenômeno também observado nas amostras com adição de CTO. Pode-se concluir que as adições contribuíram para uma leve diminuição na densificação do BVO na temperatura de sinterização de  $800^\circ\text{C}$ .

As simulações numéricas das DRA, realizadas utilizando o software HFSS, objetivando validar os resultados experimentais, mostraram-se bastante eficientes, sendo possível ajustá-las com pequenos erros, as características de perda de retorno e impedâncias. Todas as amostras irradiaram com perda de retorno abaixo de  $-10\text{dB}$ , sendo que as amostras BVO, BVO- $\text{TiO}_2$  apresentam ressonâncias na faixa de frequência de 2,689 a 3,234 GHz, enquanto as amostras adicionadas de CTO variam de 3,179 a 3,594 GHz que é a faixa de frequência de operação da S (2,0 – 4,0 GHz).

Concluimos então que o BVO, adicionado com  $\text{TiO}_2$  e CTO são potencialmente aplicáveis em dispositivos de RF e MW por apresentar bons valores de permissividade perdas dielétricas, baixa temperatura de sinterização, potencialmente miniaturizável e 7 das 11 amostras, apresentam eficiência acima de 91%, inclusive o BVO com 92,65%, além de apresentarem excelente diretividade e ganhos acima de 5dBi.

Estas boas características revelam o potencial das amostras para o uso como DRA, destaca-se aqui que nenhum trabalho com BVO foi reportado na literatura para o uso como antenas DRA e esta matriz é útil para a aplicação em dispositivos de antenas omnidirecionais de baixo ganho, em sistemas de comunicações via satélite, internet sem fio, radar, forno de micro-ondas, recepção de rádio e em projetos de espaçonaves.

## 8 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para o incessante aperfeiçoamento do BVO e suas adições apresentadas neste trabalho, faz-se necessário a continuidade do estudo a fim de melhorar as propriedades estruturais e dielétricas e conseqüentemente expandir as inúmeras possibilidades de aplicações.

O estudo pode ser ampliado seguindo algumas sugestões:

- Produzir compósitos aproveitando as boas características dielétricas de outros materiais;
- Aplicar novos procedimentos metodológicos como:
  - ✓ Variar o tempo de moagem e o tipo de invólucro para diminuir o tamanho do grão;
  - ✓ Tentar obter a fase do BVO na moagem;
  - ✓ Aumentar o tempo e temperatura de sinterização, para obtenção do material cerâmico mais denso;
- Fazer um estudo de luminescência usando o BVO como matriz, visando usá-lo como sensor de temperatura;
- Aplicar o BVO e as respectivas adições em antenas de filme espesso;
- Estudar a possibilidade de o BVO possuir ferroeletricidade e a possível aplicação como piezoelétrico;
- Aprofundar a possibilidade de uso da matriz estudada como pigmento.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. S. da. **Estudo dos efeitos da adição de chumbo e bismuto nas propriedades dielétricas da matriz cerâmica BiNbO<sub>4</sub> e suas aplicações em rádio frequência e antenas. (Tese de doutorado em Física).** 2011. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia de teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- ATAMANIK, E. **Investigations of perovskite-type niobate ceramics for H<sub>2</sub> sensors and dielectric applications.** 2009. Alberta, 2009.
- ATTIA, A. A.; SEYAM, M. A. M.; NEMR, S. S. AC conductivity and dielectric relaxation properties of bulk TlInSe<sub>2</sub> prepared from single crystal. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 9, p. 7325–7332, 10 fev. 2018.
- BALANIS, C. A. **Antenna Theory Analysis and Design Third Edition.** New Jersey: Wiley, 2005.
- BALANIS, C. A. **Advanced Engineering Electromagnetics.** Arizona: Wiley, 2013.
- BARIK, S. K.; MAHAPATRA, P. K.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural and electrical properties of Na<sub>1/2</sub>La<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. **Applied Physics A**, v. 85, n. 2, p. 199–203, 11 nov. 2006.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. . **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition.** New Jersey: Wiley, 2005.
- BARTNIKAS, R. **Engineering Dielectrics Volume IIB Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Measurement Techniques.** 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 1987.
- BHATTACHARYA, A. K.; MALLICK, K. K.; HARTRIDGE, A. Phase transition in BiVO<sub>4</sub>. **Materials Letters**, v. 30, n. 1, p. 7–13, jan. 1997.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA SANTOS, C. O. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189–1189, 1 ago. 2000.
- CHANG, K. **RF and Microwave Wireless Systems.** Texas: Wiley, 2000.
- 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**, v. 85, n. 1, p. 202–209, jan. 2008.
- CHEN, L. F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. K. V; VARADAN, V. K. V. **Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization.** England: Wiley, 2004.
- CHEN, Y.-C.; TSAO, S.-M.; LIN, C.-S.; WANG, S.-C.; CHIEN, Y.-H. Microwave dielectric properties of 0.95MgTiO<sub>3</sub>–0.05CaTiO<sub>3</sub> for application in dielectric resonator antenna. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1–2, p. 347–351, mar. 2009.
- CHOWDARI, B.; GOPALAKRISHNAN, R. ac conductivity analysis of glassy silver

iodomolybdate system☆. **Solid State Ionics**, v. 23, n. 3, p. 225–233, abr. 1987.

COLE, K. S. Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 2, p. 98, 1942.

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

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostras Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. PORTO ALEGRE: EdiPUCRS, 2007.

DUBE, D. C.; ZURMUHLEN, R.; BELL, A.; SETTER, N.; WERSING, W. Dielectric Measurements on High-Q Ceramics in the Microwave Region. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 5, p. 1095–1100, 21 jan. 2005.

DUTTA, A.; BHARTI, C.; SINHA, T. P. Dielectric relaxation in. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 19–20, p. 3389–3393, out. 2008.

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 Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dielectric ferrite resonator antennas. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 50, n. 11, p. 2852–2857, nov. 2008.

GRAÇA, M. P. F. **Preparação e Caracterização Física de Vidros com LiNbO<sub>3</sub> e NaNbO<sub>3</sub>**. 2006. universidade de Aveiro, 2006.

GU, F.; CHEN, G.; KANG, X.; LI, X.; ZHOU, C.; YUAN, C.; YANG, Y.; YANG, T. A new BiVO<sub>4</sub>/Li<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>WO<sub>4</sub> ultra-low firing high-k microwave dielectric ceramic. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 3, p. 1295–1299, 13 fev. 2015.

HA, J.-Y.; CHOI, J.-W.; KANG, C.-Y.; YOON, S.-J.; CHOI, D. J.; KIM, H.-J. Microwave dielectric properties of Ca[(Li<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3-δ</sub> ceramics with glass. **Journal of Electroceramics**, v. 17, n. 2–4, p. 399–403, dez. 2006.

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

HOFFART, L.; HEIDER, U.; HUGGINS, R. A.; WITSCHERL, W.; JOOSS, R.; LENTZ, A. Crystal growth and conductivity investigations on BiVO<sub>4</sub> single crystals. **Ionics**, v. 2, n. 1, p. 34–38, jan. 1996.

HOFFART, L.; HEIDER, U.; JORISSEN, L.; HUGGINS, R.; WITSCHERL, W. Transport properties of materials with the scheelite structure. **Solid State Ionics**, v. 72, p. 195–198, set. 1994.

ITTIPIBOON, A.; CUHACI, M.; MONGIA, R. K.; BHARTIA, P.; ANTAR, Y. M. M. Aperture fed rectangular and triangular dielectric resonators for use as magnetic dipole antennas. **Electronics Letters**, v. 29, n. 23, p. 2001, 1993.

JONSCHER, A. K. The “universal” dielectric response. **Nature**, v. 267, n. 5613, p. 673–679, 23 jun. 1977.

- JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. London,: Chelsea Dielectrics Press, L, 1983.
- JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 14, 1999.
- KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonators**. 2nd. ed. Tucker: Noble Publishing, 1998.
- KAO, K. C. **DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS**. San Diego: Elsevier, 2004.
- KARISHMA KUMARI, ASHUTOSH PRASAD, K. P. Dielectric, Impedance/Modulus and Conductivity Studies on  $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}]_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ , ( $0.16 \leq x \leq 0.20$ ) Lead-Free Ceramics. **American Journal of Materials Science**, v. 6, p. 1–18, 2016.
- KONO, M.; TAKAGI, H.; TATEKAWA, T.; TAMURA, H. High Q dielectric resonator material with low dielectric constant for millimeter-wave applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 10–11, p. 1909–1912, jan. 2006.
- KUMAR, A.; SINGH, B. P.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Characterization of electrical properties of Pb-modified  $\text{BaSnO}_3$  using impedance spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99, n. 1, p. 150–159, set. 2006.
- LIFSHIN, E. **X-ray Characterization of Materials**. 1. ed. New York: Wiley, 1999.
- LILY; KUMARI, K.; PRASAD, K.; CHOUDHARY, R. N. P. Impedance spectroscopy of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  lead-free ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n. 1–2, p. 325–331, abr. 2008.
- LIU, J.; DUAN, C.-G.; YIN, W.-G.; MEI, W. N.; SMITH, R. W.; HARDY, J. R. Dielectric permittivity and electric modulus in  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 5, p. 2812–2819, ago. 2003.
- LIU, T.; ZHOU, X.; DUPUIS, M.; LI, C. The nature of photogenerated charge separation among different crystal facets of  $\text{BiVO}_4$  studied by density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 36, p. 23503–23510, 2015.
- LONG, S. A.; MCALLISTER, M. W.; SHEN, L. C. The Resonant Cylindrical Dielectric Cavity Antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, v. 31, n. 3, p. 406–412, 1983.
- LU, T. Electrical conductivity of polycrystalline  $\text{BiVO}_4$  samples having the scheelite structure. **Solid State Ionics**, v. 21, n. 4, p. 339–342, nov. 1986.
- LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A. Photooxidation of  $\text{NO}_x$  using scheelite-type  $\text{ABO}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Pb}$ ;  $B = \text{W}, \text{Mo}$ ) phases as catalyts. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 6, p. 1511–1518, jun. 2017.
- LUK, K. M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**. Hertfordshire: Research Studies Press, 2003.
- LUK, K. M.; LEUNG, K. W.; YUNG, E. K. N. Spherical cap dielectric resonator antenna using aperture coupling. **Electronics Letters**, v. 30, n. 17, p. 1366–1367, 18 ago. 1994.
- MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. New York: Wiley, 1987.



- MAHBOOB, S.; PRASAD, G.; KUMAR, G. S. Electrical conduction in  $(\text{Na}_{0.125}\text{Bi}_{0.125}\text{Ba}_{0.65}\text{Ca}_{0.1})(\text{Nd}_{0.065}\text{Ti}_{0.87}\text{Nb}_{0.065})\text{O}_3$  ceramic. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n. 1, p. 35–41, fev. 2006.
- MALYSHKINA, O. V.; BARABANOVA, E. V.; GAVRILOVA, N. D.; LOTONOV, A. M. Dielectric response and mechanisms of conduction in ferroelectric lead ferronyobate ceramics. **Technical Physics Letters**, v. 33, n. 9, p. 792–794, set. 2007.
- 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.
- MCALLISTER, M. W.; LONG, S. A. Resonant hemispherical dielectric antenna. **Electronics Letters**, v. 20, n. 16, p. 657, 1984.
- MCALLISTER, M. W.; LONG, S. A.; CONWAY, G. L. Rectangular dielectric resonator antenna. **Electronics Letters**, v. 19, n. 6, p. 218, 1983.
- MONGIA, R. K.; BHARTIA, P.; ITTIPIBOON, A.; CUHACI, M. Electric-monopole antenna using a dielectric ring resonator. **Electronics Letters**, v. 29, n. 17, p. 1530, 1993.
- MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties, Applications**. England: Wiley, 2003.
- OLIVEIRA, R. G. M.; BEZERRA, J. W. O.; DE MORAIS, J. E. V.; SILVA, M. A. S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. Identification of giant dielectric permittivity in the  $\text{BiVO}_4$ . **Materials Letters**, v. 205, p. 67–69, out. 2017.
- OLIVEIRA, R. G. M.; FREITAS, D. B.; ROMEU, M. C.; SILVA, M. A. S.; SALES, A. J. M.; FERREIRA, A. C.; FILHO, J. M. S.; SOMBRA, A. S. B. Design and simulation of  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  dielectric resonator antenna added with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  for microwave applications. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 58, n. 5, p. 1211–1217, maio 2016.
- OLIVEIRA, R. G. M. DE. **Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (NN) com daitivo de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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.
- PADMASREE, K.; KANCHAN, D.; KULKARNI, A. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system  $20\text{CdI}_2-80[\text{xAg}_2\text{O}-\text{y}(0.7\text{V}_2\text{O}_5-0.3\text{B}_2\text{O}_3)]$ , where  $1 \leq \text{x/y} \leq 3$ . **Solid State Ionics**, v. 177, n. 5–6, p. 475–482, fev. 2006.
- PANDA, N.; PARIDA, B. N.; PADHEE, R.; CHOUDHARY, R. N. P. Structural, dielectric and electrical properties of the  $\text{Ba}_2\text{BiNbO}_6$  double perovskite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 6, p. 3797–3804, 6 jun. 2015.
- PASCOAL, C.; MACHADO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Determinação de fase vítrea em bauxitas refratárias. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 61–69, jun. 2002.
- PATTERSON, J. D.; BAILEY, B. C. **Solid-State Physics - Introduction to the Theory**. 1. ed. New York: Springer, 2005.

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

PIRES JÚNIOR, G. F. D. M. **Estudo das propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas do composto 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.

POOKMANEE, P.; KOJINOK, S.; PHANICHPHANT, S. Bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) powder prepared by the sol-gel method. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 22, n. 2, p. 49–53, 2012.

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

POZAR, D. M. **Microwave Engineering**. India: Wiley India, 2012.

PRASANTA, D.; DEBASIS, D.; KAUSIKISANKAR, P.; PANCHANAN, P. Studies of structural and electrical properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{2+y}\text{Nb}_2\text{O}_9$  [ $0.0 \leq x \leq 0.4$ ;  $0.000 \leq y \leq 0.266$ ] ferroelectric ceramics prepared by organic precursor decomposition method. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 12, p. 1936–1946, dez. 2008.

RAHMOUNI, H.; NOUIRI, M.; JEMAI, R.; KALLEL, N.; RZIGUA, F.; SELMI, A.; KHIROUNI, K.; ALAYA, S. Electrical conductivity and complex impedance analysis of 20% Ti-doped  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 316, n. 1, p. 23–28, set. 2007.

RAJALINGAM, V. **Synthesis and Characterization of  $\text{BiVO}_4$  nanostructured materials : application to photocataly**. 2015. INSTITUT DES MOLECULES ET MATERIAUX DU MANS, 2015.

RAPPAPORT, T. S. **Wireless communications : principles and practice**. United Kingdom: Prentice Hall, 2002. v. 2

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**, 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**, p. 2063–2072, 28 abr. 2006.

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

ROY, A. K.; SINGH, A.; KUMARI, K.; AMAR NATH, K.; PRASAD, A.; PRASAD, K. Electrical Properties and AC Conductivity of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  Ceramic. **ISRN Ceramics**, v. 2012, p. 1–10, 2012.

ROY, A.; PRASAD, K.; PRASAD, A. Piezoelectric, impedance, electric modulus and AC conductivity studies on  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{TiO}_3$  ceramic. **Processing and Application of Ceramics**, v. 7, n. 2, p. 81–91, 2013.

SALES, A. J. M. **Efeitos dos aditivos de cobre(Cu) e zinco(Zn), nas propriedades**

**dielétricas da matriz de BiNbO<sub>4</sub> (BNO), para aplicações em rádio-frequência(RF) e microondas(MW).** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de telecomunicações) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SALES, A. J. M. **Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do composto (BiNbO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-(CaTiO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> para aplicações em comunicações.** 2016. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Telecomunicações) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SANTOS, M. R. P. **Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compostos cerâmicos [(Cr 3/8 Fe 5/8 ) 2 O 3 -CRFO] x - [CaTiO 3 -CTO] 1-x E [BiFeO 3 -BFO] x - [CaTiO 3 -CTO] 1-x.** 2009. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia de telecomunicações) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza,, 2009.

SARKAR, S.; CHATTOPADHYAY, K. K. Size-dependent optical and dielectric properties of BiVO<sub>4</sub> nanocrystals. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 44, n. 7–8, p. 1742–1746, abr. 2012.

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

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1918, n. 1916, p. 98–100, 1918.

SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 2, p. 57–90, 29 mar. 2008.

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.; UBIC, T. R.; JANTUNEN, H. **Microwave Materials and Applications**. UK: Wiley, 2017.

SHUKLA, A.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Thermal, structural and complex impedance analysis of Mn<sup>4+</sup> modified BaTiO<sub>3</sub> electroceramic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 11, p. 1401–1407, nov. 2009.

SILVA, E. da. **High Frequency and Microwave Engineering**. 1st ed. London. Elsevier, 2001.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 74106, 2012.

SINGH, P.; AGARWAL, A.; SANGHI, S.; SINGH, N.; KHASA, S. Study of (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(Ba<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>) polycrystalline ceramic as relaxor ferroelectric. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 24, p. 4752–4759, dez. 2012.

SLEIGHT, A. W.; LINN, W. J. OLEFIN OXIDATION OVER OXIDE CATALYSTS WITH THE SCHEELITE STRUCTURE. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 272, n. 1 Catalytic Che, p. 22–44, abr. 1976.

STOYNOV, Z.; VLADIKOVA, D. Differential Impedance Analysis. In: Sofia. **Anais...** Sofia: Acad. G. Bonchev Str., 2005.

SUMI, S.; RAO, P. P.; DEEPA, M.; KOSHY, P. Electrical conductivity and impedance spectroscopy studies of cerium based aeschynite type semiconducting oxides: CeTiMO<sub>6</sub> (M=Nb or Ta). **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 6, p. 63718, 15 set. 2010.

SURAL, M. Electric conductivity and relaxation in ZnF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-LiF glasses. **Solid State Ionics**, v. 130, n. 3-4, p. 259-266, 2 maio 2000.

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

TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água**. 2008. Universidade Estadual Paulista, 2008.

TILLEY, R. J. D. **Crystals and Crystal Structures**. Chichester: Wiley, 2006.

VALANT, M.; SUVOROV, D. Chemical Compatibility between Silver Electrodes and Low-Firing Binary-Oxide Compounds: Conceptual Study. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 11, p. 2721-2729, 20 dez. 2004.

VORRES, K. S. Correlating ABO<sub>4</sub> compound structures. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 11, p. 566, nov. 1962.

WANG, D. H.; GOH, W. C.; NING, M.; ONG, C. K. Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, p. 212907, 22 maio 2006.

WEBB, A. G. Dielectric materials in magnetic resonance. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 38A, n. 4, p. 148-184, jul. 2011.

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

WILLIAM D. CALLISTER, J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

WONG, Y. J.; HASSAN, J.; HASHIM, M. Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO<sub>3</sub> ceramic prepared by solid state reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 138-144, set. 2013.

YAMAMOTO, Y.; YAMADA, M.; NEGISHI, T. Development of High-Resolution Field Emission Scanning Electron Microscopy with Multifunctions for Chargeless Observation of Nonconducting Surface. **Scanning**, v. 19, p. 505-511, 1997.

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

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S.; PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS -9411 – an upgrade of the DBWS \*.\* programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, n. 3, p. 366-367, 1 jun. 1995.

YU, J.; KUDO, A. Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO<sub>4</sub>. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 16, p. 2163-2169, 20 out. 2006.

YUAN, X.-Z.; SONG, C.; HAIJIANG, W.; ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Fundamentals and Applications**. London: Springer, 2010.

ZHANG, Y.; TONG, T.; KINSMAN, W.; JIANG, P.; YIN, G.; LI, S. Dielectric and impedance analysis of La doped-TbMnO<sub>3</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 549, p. 358–361, fev. 2013.

ZHAO, Z.; LUO, W.; LI, Z.; ZOU, Z. Density functional theory study of doping effects in monoclinic clinobisvanite BiVO<sub>4</sub>. **Physics Letters A**, v. 374, n. 48, p. 4919–4927, nov. 2010.

ZHOU, D.; PANG, L.-X.; GUO, J.; QI, Z.-M.; SHAO, T.; WANG, Q.-P.; XIE, H.-D.; YAO, X.; RANDALL, C. A. Influence of Ce Substitution for Bi in BiVO<sub>4</sub> and the Impact on the Phase Evolution and Microwave Dielectric Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 2, p. 1048–1055, 21 jan. 2014.



## Dielectric characterization of BiVO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> composites and applications in microwave range



R.G.M. Oliveira<sup>a, b, \*</sup>, J.E.V. de Moraes<sup>b</sup>, G.S. Batista<sup>a, b</sup>, M.A.S. Silva<sup>b</sup>, J.C. Goes<sup>b</sup>, A.S.B. Sombra<sup>a, b, c</sup>

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

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

<sup>c</sup> Laboratory of Communication and Security Networks (LARCES), State University of Ceará (UECE), Itaperi Campus, Fortaleza, Ceará, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 August 2018

Received in revised form

1 October 2018

Accepted 3 October 2018

Available online 19 October 2018

#### Keywords:

BiVO<sub>4</sub>

Electroceramic

Dielectric measurements

Ceramic composites

Dielectric resonator antenna

### ABSTRACT

This paper reported the dielectric and structural characterization of composites formed by mixture of BiVO<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> and applications in microwave range. The composites were formulated by addition of TiO<sub>2</sub> (15, 30, 45 and 60 wt %) in BiVO<sub>4</sub>. X-Ray Diffraction (XRD) was used in structural characterization. The dielectric properties, temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ), dielectric permittivity ( $\epsilon$ ) and dielectric loss ( $\tan \delta$ ), were measured and the results confirm that the TiO<sub>2</sub> addition improves the thermo-stability of the composites with values varying from  $-244.03$ – $246.12$  ppm.<sup>o</sup>C<sup>-1</sup>. The dielectric properties varied with TiO<sub>2</sub> composition ( $31 < \epsilon_r < 67$ ) with dielectric loss around  $10^{-3}$  values. These composites were analyzed as Dielectric Resonator Antenna and all samples showed can be applied as antenna (all presented S<sub>11</sub> below  $-10$  dB). The numerical studies of these antennas presented good agreement with experimental results in which the bandwidth, return loss and input impedance had small errors.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

### 1. Introduction

The compound BiVO<sub>4</sub> (BVO) has been widely studied for its good performance as photocatalysts [1,2], ferroelastic [3] and paraelectric [4,5], acoustic-optical [6] properties and ionic conductivity [7]. BVO has an excellent conductivity (ionic and electric) at high temperatures and high dielectric permittivity in microwave range [8,9].

The growing demand for high-quality electronic devices, low-cost and high-frequency circuits has been conducting researches to improve ceramic materials, especially for application in microwave systems, offering excellent performance. The BVO ceramic presents an interesting feature characteristic to its incorporation in electronic devices and high-frequency circuits, this characteristic is low temperature to synthesis and densification, so BVO can be classified as a Low-Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) [10–13].

In literature some works present the dielectric properties of BVO in microwave range as quality factor ( $Q_f = 6500$  GHz), temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f = -260$  ppm.<sup>o</sup>C<sup>-1</sup>) and high dielectric constant ( $\epsilon_r = 68$ ) [14–16], in which these dielectric characteristics are efficient for application of device in microwave

range as filters, antennas, etc. [17,18]. The thermo-stable dielectric properties for electroceramic in microwave range is the interesting point for real application in various fields in telecommunication engineering, the  $\tau_f$  is a parameter where the desired values is closer to zero, so the electroceramic that present  $\tau_f$  values closer to zero are promising for application. Commonly the electroceramic monophasic don't present this desired values being necessary the composite formulation with another crystalline phase. Due its high negative  $\tau_f$  in microwave range, the combination of other material can improve the thermal-stability. The titanium oxide present, in microwave range, high dielectric permittivity ( $\epsilon_r = 100$ ) and high positive  $\tau_f$  (400 ppm.<sup>o</sup>C<sup>-1</sup>) [19]. Some works in literature show the use of TiO<sub>2</sub> improving thermal-stability of ceramics [20,21].

In this paper, BVO was synthesized by solid state reaction and a new ceramic composite series was made from a mixture of titanium oxide to improve the thermo-stability of BVO ceramic. The crystalline phases were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), the dielectric properties and the thermo-stability were measured in microwave range and also their performance as Dielectric Resonator Antenna (DRA) [18] in this frequency range.

### 2. Experimental produce

The BiVO<sub>4</sub> ceramic phase matrix was prepared by solid-state

\* Corresponding author. Telecommunication Engineering Department, Federal University of Ceará (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará, 60755-640, Brazil.  
E-mail address: [ronaldomaia@fisica.ufc.br](mailto:ronaldomaia@fisica.ufc.br) (R.G.M. Oliveira).



## Dielectrical and structural studies of composite matrix $\text{BiVO}_4\text{-CaTiO}_3$ and temperature effects by impedance spectroscopy

R. G. M. Oliveira<sup>1,2</sup> · D. B. Freitas<sup>1,2</sup> · G. S. Batista<sup>1,2</sup> · J. E. V. de Moraes<sup>1,2</sup> · V. C. Martins<sup>2,5</sup> · M. M. Costa<sup>3</sup> · M. A. S. Silva<sup>2</sup> · D. X. Gouvêa<sup>4</sup> · C. Singh<sup>6</sup> · A. S. B. Sombra<sup>1,2,7</sup>

Received: 27 February 2018 / Accepted: 20 July 2018 / Published online: 24 July 2018  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

### Abstract

In this work, we have analysed the effects of adding  $\text{CaTiO}_3$  (CTO) and changing the temperature on the dielectric and electric properties of ceramic matrix  $\text{BiVO}_4$  (BVO) in the radiofrequency range. BVO was synthesized by a calcination process at 500 °C and ceramic composites were prepared by the addition of CTO (8, 16, 24, 28 and 32 wt%). These composites were moulded in ceramic pellets and sintered at 800 °C. The crystal structures of BVO and composites were analysed by X-ray diffraction and no spurious phase was detected in the synthesized BVO. Complex impedance spectroscopy observed the presence of a thermo-activated charge transfer process with activation energy increasing with CTO concentration in the samples. The dielectric constant ( $\epsilon$ ) measured in radio frequency for ceramic composites presented high values that ranged from 26 to 9 k for BVO to BV32, respectively, at room temperature and a frequency of 1 Hz. The electrical response obtained by composites were fitted through an equivalent circuit composed of three associations in parallel with the resistance of a constant phase element, which showed minor deviations between the fitted and experimental data. The temperature coefficient of capacitance displayed negative and positive values in CTO-based composites and pure BVO, respectively; these characteristics are favourable for the application of composites in the radio frequency band.

✉ R. G. M. Oliveira  
ronaldomaia@fisica.ufc.br

✉ A. S. B. Sombra  
asbsombra@gmail.com

D. B. Freitas  
danielbfreitas@fisica.ufc.br

G. S. Batista  
graciliano@fisica.ufc.br

J. E. V. de Moraes  
eduardovasconc@gmail.com

V. C. Martins  
vitor\_martinsn1@hotmail.com

M. M. Costa  
maurocosta48@gmail.com

M. A. S. Silva  
marceloassilva@yahoo.com.br

D. X. Gouvêa  
dxgouveia@gmail.com

C. Singh  
rcharanjeet@gmail.com

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

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

<sup>3</sup> Institute of Physics, LACANM, UFMT, Cuiabá, MT 78060-900, Brazil

<sup>4</sup> Federal Institute of Ceará, Campus Fortaleza/IFCE, Fortaleza, Ceará 63400-000, Brazil

<sup>5</sup> Chemistry Department, Federal University of Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>6</sup> Lovely Professional University, Jalandhar, Punjab, India

<sup>7</sup> Laboratory of Communication and Security Networks (LARCES), State University of Ceará, Itaperi Campus, Fortaleza, Ceará, Brazil



## Structural and dielectric behaviour analysis of TiO<sub>2</sub> addition on the ceramic matrix BiVO<sub>4</sub>

R. G. M. Oliveira<sup>1,2,5</sup> · G. S. Batista<sup>1,2,5</sup> · J. E. V. de Morais<sup>1,2,5</sup> · M. M. Costa<sup>3</sup> · M. A. S. Silva<sup>2,5</sup> · J. W. O. Bezerra<sup>1,2,5</sup> · A. S. B. Sombra<sup>1,2,4,5</sup>

Received: 15 December 2017 / Accepted: 2 July 2018 / Published online: 12 July 2018  
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

### Abstract

In this work, the dielectric and electric properties of the ceramic matrix BiVO<sub>4</sub> (BVO) and the effects of the addition of TiO<sub>2</sub> were analysed by impedance spectroscopy (IS). The BVO phase was calcined at 773 K and used to prepare the composite ceramic which the titanium oxide was added (15, 30 and 60 wt% TiO<sub>2</sub>), molded in pellet shape and sintered at 1073 K. These samples were characterized by X-ray diffraction (XRD). The thermo-activated charge transfer process for the ceramics BVO with the respective additions was observed and the electric results were compared with the electric response of equivalent circuit composed of three associations in parallel with R-CPE and represented by the Nyquist diagram. At room temperature and in the frequency range of 1 Hz, the samples presented high relative permittivity,  $\epsilon_r = 26k$  to approximately 35k, and a dielectric loss at the order of  $10^{-2}$  at 1 MHz. The composites presented negative and positive values of the temperature coefficient of capacitance (TCC) along TiO<sub>2</sub> composition. Through IS coupled with temperature variation, the activation energies were measured; the values showed decrease with increasing with TiO<sub>2</sub> concentration.

### 1 Introduction

Four different crystallographic phases of bismuth vanadate (BiVO<sub>4</sub>) are reported in the literature. Its orthorhombic phase occurs naturally; the phases synthesized in laboratory consist of tetragonal zircon, monoclinic scheelite (group of space I2/b) and tetragonal scheelite. It was reported that tetragonal BiVO<sub>4</sub> (BVO) with a 2.9 eV band gap mainly possesses a UV absorption band, while monoclinic BVO with a 2.4 eV band gap has a characteristic visible light

absorption band besides the UV band [1]. (BVO) is widely studied for its use in photocatalysis, high-temperature conductors, dielectrics, and it is also commercially available as a high-performance pigment in the coatings and plastics industries [1–6].

Monoclinic phases from vanadates are obtained from aqueous process at room temperature [7] and by a solid-state reaction at 873 K [1]. This monoclinic phase is noted for its photocatalytic activities [8, 9] and good response to visible light [8–10].

✉ R. G. M. Oliveira  
ronaldomaia@fisica.ufc.br

✉ A. S. B. Sombra  
asbsombra@gmail.com

G. S. Batista  
graciliano@fisica.ufc.br

J. E. V. de Morais  
eduardovasconc@gmail.com

M. M. Costa  
maurocosta48@gmail.com

M. A. S. Silva  
marceloassilva@yahoo.com.br

J. W. O. Bezerra  
wagner.bezerra@gmail.com

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

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

<sup>3</sup> Institute of Physics, LACANM, UFMT, Cuiabá, MT 78060-900, Brazil

<sup>4</sup> Laboratório de Redes de Comunicação e Segurança (LARCES), Universidade Estadual do Ceará, Campus do Itaperi, Av. Paranjana 1700, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

<sup>5</sup> <https://www.locem.ufc.br>





## Identification of giant dielectric permittivity in the BiVO<sub>4</sub>



R.G.M. Oliveira<sup>a,b</sup>, J.W.O. Bezerra<sup>a,b</sup>, J.E.V. de Morais<sup>a,b</sup>, M.A.S. Silva<sup>b</sup>, J.C. Goes<sup>b</sup>, M.M. Costa<sup>c</sup>,  
A.S.B. Sombra<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Telecommunication Engineering Department (UFC), P.O. Box 6007, Fortaleza, Ceará 60755-640, Brazil

<sup>b</sup> Physics Department – Telecommunication, Materials Science and Engineering of Laboratory (LOCEM), P.O. Box 6030, Fortaleza, Ceará 60455-760, Brazil

<sup>c</sup> Institute of Physics, LACANM, UFMT, 78060-900 Cuiabá, MT, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 March 2017

Received in revised form 13 May 2017

Accepted 25 May 2017

Available online 31 May 2017

#### Keywords:

Ceramic

Giant dielectric permittivity

BiVO<sub>4</sub>

### ABSTRACT

In this work the BiVO<sub>4</sub> ceramic matrix was prepared by the conventional solid-state reaction. The phase was calcined at 500 °C, sintered at 800 °C and characterized by X-ray Diffraction (XRD). The obtained phase presents a scheelite ABO<sub>4</sub> structure. For this particular structure scanning electron microscopic analysis was performed. The dielectric properties were investigated in the temperature range from 220 to 460 °C in radio-frequency (1 Hz–1 MHz). The sample display giant dielectric permittivity ( $\epsilon' > 2 \times 10^6$ ) behavior which might be relevant for future technological applications.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The BiVO<sub>4</sub> (BVO) is an oxide with a monoclinic [1,2] structure of the scheelite family, and it can be synthesized by the aqueous process at room temperature [3] or by the solid state reaction of active powders for long time milling [4]. This oxide has been widely studied for his good photocatalysts properties [5]. The BVO crystal structure is shown in Fig. 1, where V<sup>5+</sup> ions are localized in tetragonal sites for this structure Bi<sup>3+</sup> presents a coordination number of 12 in a monoclinic structure. In literature, the BVO can be formed in crystalline geometries such as tetragonal with ferroelastic and paraelastic properties [3,6]. BVO also presents good dielectric properties [7] in the microwave range and low sintering temperature, which are important for applications in mobile communication and global monitoring networks [8,9].

In this work, we study the dielectric and structural of the BVO ceramic synthesized through the solid-state reaction, using X-ray Diffraction and Complex Impedance Spectroscopy (CIS). The dielectric measurement was performed in the frequency range of 1 Hz–1 MHz and in the temperature range between 220 and 460 °C.

### 2. Experimental procedure

The BiVO<sub>4</sub> ceramic matrix phase was obtained by solid-state reaction of the stoichiometric amounts of the high purity V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Aldrich, 99%purity) and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides (Vetec, 98%purity). The mixtures were active by milling for 6 h with zirconia balls in polyacetal jars before calcined for 4 h at 500 °C. The samples were analyzed at room temperature by X-ray diffraction (XRD) using Cok<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 0.178896$  Å) over an angular range of  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . The calcined powder was molded in cylindrical pellet by uniaxial pressure (under the constant pressure of 98 MPa). Here, we used 5 wt% PVA as a binder. After sintering, both faces of pallets were painted with silver paste to ensure good electrical contacts and parallel plate capacitor. A computer-controlled impedance analyzer (Solartron 1260) as a function of frequency range (1 Hz–1 MHz) in the temperature range between 220 and 460 °C was used for the measurement of dielectric parameters.

### 3. Results and discussion

Fig. 2 display typical diffraction patterns, at room temperature, for monoclinic BVO. By Rietveld refinement method [1] we confirm the crystalline phase obtained in calcination process, where the refinement step was performed using the interface DBWS9807-Tools [10] as described by Young et al. [11].

All the diffraction peaks are found be in good agreement with ICSD card n° 100604 and the pattern can be associated with a monoclinic scheelite structure and display good residual parameter to

\* Corresponding author.

E-mail address: [asbsombra@gmail.com](mailto:asbsombra@gmail.com) (A.S.B. Sombra).

URL: <http://www.locem.ufc.br> (A.S.B. Sombra).

**PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE**

Compósito formado por  $\text{BiVO}_4$  (BVO) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero para operar na faixa de micro-ondas



21/12/2018 870180166783  
15:59  
  
29409161812123824

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

Número do Processo: BR 10 2018 076940 5

**Dados do Depositante (71)**

---

Depositante 1 de 1

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

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

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

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

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

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

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

**Email:** patentes@ufc.br

---

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 21/12/2018 às 15:59, Petição 870180166783

Grande estabilidade térmica para operação na região de micro-ondas do compósito formado por  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (SVO) e  $\text{BiVO}_4$  (BVO)



21/12/2018 870180166929  
17:04  
  
29409161812123573

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

Número do Processo: BR 10 2018 076969 3

**Dados do Depositante (71)**

---

Depositante 1 de 1

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

**Tipo de Pessoa:** Pessoa Jurídica

**CPF/CNPJ:** 07272636000131

**Nacionalidade:** Brasileira

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

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

**Cidade:** Fortaleza

**Estado:** CE

**CEP:** 60710-780

**País:** Brasil

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

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

**Email:** patentes@ufc.br

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 21/12/2018 às 17:04, Petição 870180166929





## OUTROS ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICO INTERNACIONAL

### AUTOR

- 05 - [OLIVEIRA, R. G. M.](#); SALES, A. J. M.; NASCIMENTO, J. P. C.; MENEZES, J. W. M.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Compact triple-band PIFA with high bandwidth and gain for multipli mobile services. MICROWAVE AND OPTICAL TECHNOLOGY LETTERS. . 58, p. 2961-2965. DOI: 10.1002/mop.30194
- 06 - [OLIVEIRA, R. G. M.](#); SALES, A. J. M.; NASCIMENTO, J. P. C.; MENEZES, J. W. M.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Design and simulation of Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> dielectric resonator antenna added with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for microwave applications. MICROWAVE AND OPTICAL TECHNOLOGY LETTERS. v. 58, p. 1211-1217. DOI: 10.1002/mop.29765

### CO-AUTOR

- 07 - MARTINS, V.C.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); CARMO, F.F.; SILVA, M.A.S.; PEREIRA, S.A.; GOES, J.C.; COSTA, M.M.; GOUVEIA, D.X.; SOMBRA, A.S.B.. High thermal stability OF Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite in the microwave C-Band. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, v. 125, p. 51-56, 2018. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.10.011
- 08 - BEZERRA, J. W. O.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); SILVA, M.A.S.; MACIEL, T. F.; GOES, J. C.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric Resonator Antennas with Frequency Stability Under Severe Temperature Variations Based on Li<sub>2</sub>MgTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Ceramic Matrix Added with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS, v. x, p. 1-9, 2018. DOI: 10.1007/s11664-018-6664-0
- 09 - DE MORAIS, J. E. V.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); BESSA, V. L.; SILVA, M.A.S.; COSTA, M. M.; GOUVEIA, D. X.; GOLDSMITH, J.; CARROLL, T. K.; SOMBRA, A. S. B. RF and Microwave Electrical Properties Study of the Magneto-Dielectric Resonator Antenna of the Matrix Composite [SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(SFO)<sub>1-x</sub>-BiFeO<sub>3</sub>(BFO)<sub>x</sub>]. JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS, v. 47, p. 6144-6152, 2018. DOI: 10.1007/s11664-018-6507-z
- 10 - FERNANDES, T. S. M.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); GOUVEIA, D. X.; SILVA, M.A.S.; SOMBRA, A. S. B.; NASCIMENTO, R. F.. Study of the structural and dielectric

properties of ceramic obtained from residual electrocoagulation. *Advances in Applied Ceramics*, v. 117, p. 1-11, 2018. DOI: 10.1080/17436753.2018.1462296

- 11 - DE MORAIS, J. E. V.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); SILVA, M.A.S.; COSTA, M. M.; SALES, A. J. M.; BESSA, V. L.; RODRIGUES, A. R.; VASCONCELOS, I. F.; GOLDSMITH, J.; CARROLL, T. K.; SOMBRA, A. S. B. Magneto-dielectric properties studies of the matrix composite [SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(SFO)<sub>1-x</sub>-BiFeO<sub>3</sub>(BFO)<sub>x</sub>]. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS.*, v.735, p.2111-2118, 2017. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.116
- 12 - BATISTA, G. S.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); SILVA, M.A.S.; COSTA, M. M.; GOES, J. C.; GOUVEIA, D. X.; SOMBRA, A. S. B. Communication-Detection of Giant Dielectric Constant in Strontium Orthovanadate Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 6, p. N213-N215, 2017. DOI: 10.1149/2.0231710jss
- 13 - DE MORAIS, J. E. V.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); DE CASTRO, A. J. N.; SALES, J. C.; SILVA, M.A.S.; GOES, J. C.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric Study in the Microwave Range for Ceramic Composites Based on Sr<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> and TiO<sub>2</sub> Mixtures. *JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS*, v. 46, p. 5193-5200, 2017. DOI: 10.1007/s11664-017-5541-6
- 14 - DE MORAIS, J. E. V.; DE CASTRO, A. J. N.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); DO CARMO, F. F.; SALES, A. J. M.; SALES, J. C.; SILVA, M.A.S.; GOUVEIA, D. X. ; COSTA, M. M.; RODRIGUES, A. R.; SOMBRA, A. S. B. Magneto Tuning of a Ferrite Dielectric Resonator Antenna Based on LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> Matrix. *JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS*, v. 47, p. 3829-3835, 2018. DOI: 10.1007/s11664-018-6255-0
- 15 – PAIVA, D. V. M.; SILVA, M. A. S.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); RODRIGUES, A. R.; FECHINE, L. M. U. D.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. Magneto-dielectric composite based on Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> - CaTiO<sub>3</sub> for radio frequency and microwave applications. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS.*, v.783, p.652 - 661, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.366
- 16 - FILHO, J. M. S.; RODRIGUES JUNIOR, C. A.; SOUSA, D. G.; [OLIVEIRA, R. G. M.](#); COSTA, M. M.; BARROSO, G. C.; SOMBRA, A. S. B. Impedance Spectroscopy Analysis of Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ceramics with Different Additions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Microwave and Radio Frequency Applications. *JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS*, v. 046, p. 4344-4352, 2017. DOI: 10.1007/s11664-017-5324-0

- 17 - A. J. N. DE CASTRO, V. L. BESSA, J. E. V. DE MORAIS, L. P. SILVA, **R. G. M. OLIVEIRA**, J. P. C. DO NASCIMENTO, J. C. SALES, M. A. S. SILVA, D. X. GOUVEIA and A. S. B. SOMBRA. A study of the dielectric and electrical properties of the matrix composite  $[\text{Ba}_2\text{CoNbO}_6 (\text{BCNO})_{1-x} - \text{CaTiO}_3(\text{CTO})_x]$ . MATERIALS RESEARCH BULLETIN. V.113, p. 169-174. DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.02.008

### **ARTIGOS SUBMETIDOS EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS**

- 01 - **R. G. M. OLIVEIRA**, R. A. SILVA, J. E. V. DE MORAIS, G. S. BATISTA, M. A. S. SILVA, J. C. GOES, C. SINGH and A. S. B. SOMBRA. Effects of  $\text{CaTiO}_3$  addition on the microwave dielectric properties and antenna properties of  $\text{BiVO}_4$  ceramics. COMPOSITES PART B: ENGINEERING ([Under Review](#)).
- 02 - R. A. SILVA, **R. G. M. OLIVEIRA**, M. A. S. SILVA AND A. S. B. SOMBRA. Dielectric and electric study of  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CoTiO}_3$  composites by Impedance Spectroscopy. COMPOSITES PART B: ENGINEERING ([Reviewer Invited](#)).
- 03 - M. A. S. SILVA, **R. G. M. OLIVEIRA** and A. S. B. SOMBRA. Study of Dielectric and Microwave Properties of Some Common Sintering Aid for the Manufacture of Thermally Stable Ceramics. CERAMICS INTERNATIONAL. ([Under Review](#)).
- 04 - A. J. M. SALES, B. MELO, S. S. TEIXEIRA, S. M. C. A. DEVESA, **R. G. M. OLIVEIRA**, P. W. S. OLIVEIRA, M. P. F. GRAÇA, L. C. COSTA and A. S. B. SOMBRA. Influence of pyrochlore Phase on the dielectric properties of the bismuth niobate ceramic matrix added with copper oxid. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS ([Under Review](#)).

### **PEDIDO DE DEPÓSITO DE PATENTE**

#### **CO-INVENTOR**

- 5 – Síntese de um novo composto das matrizes cerâmicas  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$  (SVO) e óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero na



- região de micro-ondas. Sombra, A. S. B.; Batista, G. S.; **Oliveira, R. G. M.**; Silva, M. A. S. INPI, N° do registro: BR 10 2017 012086 4 em 07/06/2017
- 6** - Um novo Compósito SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (SFO) e ferrita de bismuto BiFeO<sub>3</sub> (BFO) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero na região de micro-ondas. Sombra, A. S. B.; De Moraes, J. E. V.; **Oliveira, R. G. M.**; Silva, M. A. S.; Bessa, V. L.; Sales, J. C. INPI, N° do registro: BR 10 2017 012722 2 em 14/06/2017
- 7** – Um novo compósito baseado na matriz cerâmica Ba<sub>2</sub>CoNbO<sub>6</sub> adicionado com CTO apresentando ótima estabilidade térmica ( $\tau_f = -0.98\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ) na região de micro-ondas. Sombra, A. S. B.; De Moraes, J. E. V.; **Oliveira, R. G. M.**; Silva, L. P.; Silva, M. A. S. INPI, N° do registro: BR 10 2017014526 3 em 14/11/2017
- 8** – Novo compósito cerâmico de Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero na frequência de micro-ondas. Sombra, A. S. B.; Martins, V. C.; Carmo, F. F.; **Oliveira, R. G. M.** INPI, N° do registro: BR 10 2018000974 5 em 17/01/2018
- 9** – Um novo Compósito de óxido de Vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e titanato de cobalto (CoTiO<sub>3</sub>) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero na região de micro-ondas. Sombra, A. S. B.; Silva, R. A.; **Oliveira, R. G. M.** INPI, N° do registro: BR 10 2018 007797 0 em 26/09/2018
- 10** - Grande estabilidade térmica para operação na região de micro-ondas do compósito formado por Sr<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (SVO) e BiVO<sub>4</sub> (BVO). Sombra, A. S. B.; Batista, G. S.; **Oliveira, R. G. M.**; Freitas, D. B.; Silva, M. A. S. INPI, N° do registro: BR 10 2018 076969 3 em 21/12/2018