



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

LUCAS FREIRE DE HOLANDA

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DAS MATRIZES COMPÓSITAS
 $(1-x)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8 - (x)\text{CaTiO}_3$ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE
RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS

FORTALEZA

2022

LUCAS FREIRE DE HOLANDA

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DAS MATRIZES COMPÓSITAS
 $(1-x)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8 - (x)\text{CaTiO}_3$ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE
RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.

FORTALEZA

2022

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)

- H669a Holanda, Lucas Freire de.
Análise das características elétricas das matrizes compósitas $(1-x)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8 - (x)\text{CaTiO}_3$ para aplicações em componentes de radiofrequência e micro-ondas / Lucas Freire de Holanda. – 2022.
97 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.
1. $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$. 2. CaTiO_3 . 3. Propriedades Dielétricas. 4. Radiofrequência. 5. Micro-ondas. I. Título.
CDD 540
-

LUCAS FREIRE DE HOLANDA

ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DAS MATRIZES COMPÓSITAS
(1-x)ZnZrNb₂O₈ – (x)CaTiO₃ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE
RADIOFREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra.

Aprovada em: 17/08/2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará

Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva
Universidade Federal de Alagoas

A Deus.

Ao meu avô, Carlos (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser meu amparo nas maiores dificuldades.

Ao meu avô, Carlos Alves da Silva (*in memorian*), que sempre me incentivou e comemorou cada etapa alcançada até o início do doutoramento.

Aos meus pais, Fernando (*in memorian*) e Carla, maiores incentivadores dos meus estudos.

Às minhas tias, Liduína e Maria Lúcia, que me deram o suporte, os incentivos e os conselhos necessários para que conseguisse alcançar os meus objetivos.

À minha esposa, Juliana, por cuidar de cada detalhe e por toda compreensão e paciência despendidas durante a realização e escrita desta tese.

Aos meus filhos, Gabriel e Bernardo e aos demais familiares que, com muito carinho e apoio, foram importantes para a conclusão de mais esta etapa.

Ao professor Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra, que abriu as portas do LOCEM e aceitou orientar este trabalho.

Ao Dr. Marcelo e Dr. João Paulo, pelos conselhos, ensinamentos e contribuições durante todos os anos do doutoramento.

Aos amigos e colegas do LOCEM, Alekson, Ana Maria, Daniel, Diego, Eduardo, Félix, Helenilson, Jefferson, Juscelino, Manoel, Marcelo Façanha, Natália, Raquel, Ronaldo, Samantha, Sebastião, Tallison, Valéria, Vitor e ao grande amigo Wellington, pelas colaborações, sugestões e apoio.

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

Ao Laboratório de Raios X/UFC, Central Analítica/UFC e Laboratório de Difractometria de Raios X/UFS, pela colaboração com as análises de raios X e microscopia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À Universidade Federal do Ceará, pela concessão de afastamento parcial para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos à base de $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ (ZZNO). A adição de CaTiO_3 (CTO) em diferentes proporções foi realizada para sintetizar os compósitos, de fórmula geral $(1-x)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8 - (x)\text{CaTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,40$, fração em massa). O ZZNO foi preparado pelo método de reação de estado sólido. Difração de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para caracterização estrutural e morfológica, respectivamente. Espectroscopia de impedância (EI) foi utilizada para a caracterização dielétrica na região de radiofrequência e os métodos de Hakki-Coleman e Silva-Fernandes-Sombra foram utilizados para avaliar as propriedades dielétricas na região de micro-ondas. Os resultados de DRX mostraram que a fase ZZNO de estrutura monoclinica foi obtida com sucesso e que houve a formação de diferentes fases secundárias nos compósitos formados pela adição de CTO ao ZZNO. As análises de EI forneceram os primeiros resultados para a caracterização do ZZNO em radiofrequência, com permissividade (ϵ') = 28,6 e tangente de perda ($\text{tg } \delta$) = $2,6 \times 10^{-3}$ em 1 MHz e 40 °C. Para os compósitos com CTO, os valores de ϵ' ficaram entre 4,1 e $1,65 \times 10^3$ e os valores de $\text{tg } \delta$, entre $2,0 \times 10^{-3}$ e 23,29. A análise dos diagramas de Nyquist para todas as amostras indicaram um comportamento tipo não-Debye e um circuito equivalente foi proposto para avaliar os efeitos elétricos de grão e contornos de grão. A estabilidade térmica foi avaliada a partir do cálculo do coeficiente de temperatura da capacitância, com o ZZNO e a amostra com 10% de CTO ($x = 0,10$) apresentando alta estabilidade térmica na região de 1 MHz. As propriedades dielétricas em micro-ondas foram investigadas, com valores de ϵ_r entre 23,45 e 53,89 e $\text{tg } \delta$ entre $2,07 \times 10^{-4}$ e $1,06 \times 10^{-2}$. Os valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) variaram entre -51,50 e +38,47 ppm °C⁻¹. Os compósitos com 13% ($x = 0,13$), com $\tau_f = -2,09$ ppm °C⁻¹, e com 14% de CTO ($x = 0,14$), com $\tau_f = +2,05$ ppm °C⁻¹, foram aqueles que apresentaram maior estabilidade térmica na região de micro-ondas. Simulações numéricas foram realizadas para avaliar o comportamento das cerâmicas como antenas ressoadoras dielétricas e as amostras apresentaram ganho entre 3,64 e 5,32 dBi, largura de banda entre 56,4 e 130,17 MHz e eficiência entre 72 e 99,10%, indicando grande potencial de aplicação na região de micro-ondas.

Palavras-chave: $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$; CaTiO_3 ; propriedades dielétricas; radiofrequência; micro-ondas; antenas ressoadoras dielétricas.

ABSTRACT

The present work describes the development of new ceramic materials based on $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ (ZZNO). The addition of CaTiO_3 (CTO) in different proportions was performed to synthesize the composites, with general formula $(1-x)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8-(x)\text{CaTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.40$, mass fraction). The ZZNO phase was prepared by solid state reaction method. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were carried out to evaluate the structural and morphological characteristics, respectively. Impedance spectroscopy (IS) was used for the dielectric characterization in the radiofrequency region and the Hakki-Coleman and Silva-Fernandes-Sombra methods were used to evaluate the properties in the microwave region. The XRD results showed that the ZZNO phase with monoclinic structure was successfully obtained and that there was the formation of different secondary phases in the composites formed by the addition of CTO to ZZNO. The IS analysis provides the first results for the characterization of ZZNO in radiofrequency, with permittivity (ϵ') = 28.6 at 40 °C and loss tangent ($\text{tg } \delta$) = 2.6×10^{-3} at 1 MHz and 40 °C. The ϵ' values were between 4.1 and 1.65×10^{-3} and $\text{tg } \delta$ values between 2.0×10^{-3} and 23.29 were obtained for the composites with CTO. The analysis of Nyquist plots for all samples indicated a non-Debye type behavior and an equivalent circuit was proposed to evaluate the electric effects of grain and grain boundaries. Thermal stability was evaluated from the calculation of the temperature coefficient of capacitance (TCC) and the ZZNO and the samples with 10% of CTO ($x = 0.10$) exhibited high thermal stability in the region of 1 MHz. The dielectric microwave properties were investigated, and the values of ϵ_r were between 23.45 and 53.89 and $\text{tg } \delta$ values were between 2.07×10^{-4} and 1.06×10^{-2} . The temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) values ranged between -51.50 and $+38.47$ ppm °C⁻¹. The composites with 13% ($x = 0.13$), with $\tau_f = -2.09$ ppm °C⁻¹, and 14% of CTO ($x = 0.14$), with $\tau_f = +2.05$ ppm °C⁻¹, were the ones that showed the highest thermal stability in the microwave region. Numerical simulation was also performed to evaluate the behavior of the ceramics as dielectric resonator antenna and the samples presented gain from 3.64 to 5.32 dBi, bandwidth ranging between 56.40 and 130.17 MHz and efficiency between 72.00 and 99.10%, indicating the great potential of application in microwave region.

Keywords: $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$; CaTiO_3 ; dielectric properties; radiofrequency; microwave; dielectric resonator antennas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Divisão dos períodos históricos da humanidade.....	15
Figura 2 – Classificação dos materiais	16
Figura 3 – Tipos de materiais cerâmicos	18
Figura 4 – Exemplo de aplicações de materiais cerâmicos avançados: (a) refratários, (b) próteses odontológicas, (c) componentes eletrônicos, (d) radares e antenas e (e) articulações para artroplastia total do quadril.	19
Figura 5 – Representação da célula do $ZnZrNb_2O_8$	21
Figura 6 – Representação da célula do $CaTiO_3$	30
Figura 7 – Representações esquemáticas (a) da carga armazenada nas placas de um capacitor com vácuo, (b) do arranjo dos dipolos em um dielétrico não polarizado e (c) do aumento da capacidade de armazenamento de cargas que resulta da polarização de um material dielétrico.....	32
Figura 8 – Componentes capacitiva e de perda da corrente total I.....	33
Figura 9 – O espectro de radiofrequência e a utilização de sistemas alocados nas diferentes bandas	35
Figura 10 – Gráficos característicos do modelo de relaxação de Debye, (a) permissividade real e (b) permissividade imaginária em função da frequência e (c) o plano ϵ' versus ϵ''	38
Figura 11 – Representação de uma cerâmica policristalina (a), modelo de circuito equivalente (b) e diagrama de Nyquist para uma cerâmica ideal (c).....	39
Figura 12 – Representação esquemática da análise de um ressonador dielétrico pelo método de Hakki-Coleman (Courtney).....	42
Figura 13 – Esquema experimental para medida do τ_f (a) e o deslocamento da frequência do modo $HE_{11\delta}$ em função da variação de temperatura	46
Figura 14 – Fluxograma ilustrativo das etapas experimentais	48
Figura 15 – Difratomogramas observado, calculado e a diferença entre ambos, para a fase ZZNO pura, calcinada a 1100 °C	53
Figura 16 – (a) Difratomogramas para as amostras ZC4, ZC10, ZC13, ZC14 e ZC20, sinterizadas a 1250 °C durante 4 h e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C min ⁻¹ e (b) ampliação dos difratogramas na faixa entre 26° e 33°.....	55

Figura 17 – (a) Difratoformas observado, calculado e a diferença entre ambos, para a fase ZC40, sinterizada a 1250 °C durante 4 h e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C min ⁻¹ e (b) ampliação dos difratoformas na faixa entre 26° e 34°.....	57
Figura 18 – Micrografias do ZZNO sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X.....	58
Figura 19 – Micrografias do compósito ZC4 sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X.....	58
Figura 20 – Micrografias do compósito ZC10 sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X.....	59
Figura 21 – Micrografias do compósito ZC20 sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X.....	59
Figura 22 – Micrografias do compósito ZC40 sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X.....	59
Figura 23 – Permissividade dielétrica (ϵ') em função da frequência para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 a 40 °C	61
Figura 24 – Tangente de perda ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 a 40 °C	61
Figura 25 – Condutividade (σ') em função da frequência, a 40 °C, para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40	64
Figura 26 – Parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para a amostra ZC4 em diferentes temperaturas.....	65
Figura 27 – Diagramas de $\ln \sigma'$ vs. $10^3 T^{-1}$ para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 analisadas entre 340 e 420 °C e $f = 1$ Hz, para o cálculo das energias de ativação	67
Figura 28 – Diagramas de Nyquist para as amostras (a) ZZNO, (b) ZC4, (c) ZC10, (d) ZC20 e (e) ZC40, medidas entre 340 e 420 °C.....	67
Figura 29 – Diagramas de Nyquist experimentais e simulados para (a) ZZNO e (b) ZC4 a 340 °C, (c) ZC10 e (d) ZC20 a 380 °C, (e) ZC40 a 420 °C e o circuito equivalente proposto	70
Figura 30 – Variação da ϵ_r e da $\text{tg } \delta$ dielétrica em função da porcentagem em massa de CTO na composição das amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40.....	73
Figura 31 – Gráficos da frequência do modo $HE_{11\delta}$ em função da temperatura e suas respectivas equações da reta para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC4, ZC20 e ZC40	76

Figura 32 – Diagrama dos valores de τ_f em função da concentração de CTO adicionado para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40.....	77
Figura 33 – Representação para antena ressoadora dielétrica (DRA) utilizada na simulação numérica	79
Figura 34 – Gráficos S11 experimentais e simulados para o ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40	80
Figura 35 – Impedâncias real e imaginária experimentais e simuladas para todas as DRAs...	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compósitos cerâmicos para aplicação em micro-ondas e/ou radiofrequência	30
Tabela 2 – Lista de reagentes utilizados, com suas respectivas fórmulas químicas, procedência e pureza.....	49
Tabela 3 – Identificação das amostras cerâmicas produzidas	50
Tabela 4 – Parâmetros de refinamento para a amostra de ZZNO	54
Tabela 5 – Valores de tangente de perda e permissividade dielétrica para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 em função da temperatura em 1 kHz e 100 kHz.....	62
Tabela 6 – Valores de energia de ativação para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40, calculadas a partir do módulo elétrico ($E_{a/M''}$) e da condutividade ($E_{a/\sigma}$)...	66
Tabela 7 – Parâmetros dos elementos do circuito equivalente para todas as amostras.	71
Tabela 8 – Valores de TCC para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 em diferentes frequências	71
Tabela 9 – Valores de permissividade dielétrica (ϵ_r) e da tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) na região de micro-ondas, obtidos para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40	74
Tabela 10 – Coeficientes de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40	78
Tabela 11 – Parâmetros de entrada utilizados nas simulações por meio do HFSS	79
Tabela 12 – Valores máximos de S_{11} obtidos pelas medidas experimentais e pela simulação numérica e os percentuais de erro.....	81
Tabela 13 – Parâmetros de antena obtidos para todas as amostras	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada (<i>alternating current</i>)
CPE	Elemento de fase constante (<i>constant phase element</i>)
CS	Reação de estado sólido convencional
CTO	Titanato de cálcio (CaTiO_3)
DRA	Antena ressoadora dielétrica (<i>dielectric resonator antenna</i>)
DRX	Difração de raios X
EI	Espectroscopia de impedância
GPS	Sistema de posicionamento global (<i>global positioning system</i>)
HE	Modo híbrido elétrico
ICSD	Base de dados de estrutura cristalina inorgânica (<i>Inorganic crystal structure database</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MW	Micro-ondas (<i>microwave</i>)
RF	Rádiorfrecuência
RS	Reação de sinterização
TCC	Coeficiente de temperatura da capacitância (<i>temperature coefficient of capacitance</i>)
TE	Modo transversal elétrico
ZZNO	Niobato de Zinco e Zircônio ($\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$)

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Capacitância
c	Velocidade da luz no vácuo
d	Diâmetro da DRA cilíndrica
d_a	Densidade aparente ou experimental
d_r	Densidade relativa
d_t	Densidade teórica
E_a	Energia de ativação
f_0	Frequência de ressonância
h	Altura da DRA cilíndrica
k	Constante de Boltzmann
M''	Componente imaginária do módulo elétrico
Q	Carga elétrica
Q_f	Fator de qualidade
R	Resistência elétrica
r	Raio da DRA cilíndrica
t	Temperatura
T	Temperatura absoluta
$\text{tg } \delta$	Tangente de perda dielétrica
x	Fração em massa de CTO adicionada à cerâmica
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância
ϵ'	Permissividade dielétrica real obtida em radiofrequência
ϵ''	Permissividade dielétrica imaginária obtida em radiofrequência
ϵ_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ϵ_r	Permissividade dielétrica relativa obtida em micro-ondas

σ'_{ac}	Condutividade real em corrente alternada
σ'_{dc}	Condutividade real em corrente contínua
τ	Tempo de relaxação dielétrica
τ_f	Coefficiente de temperatura da frequência de ressonância
ω	Frequência angular

SUMÁRIO

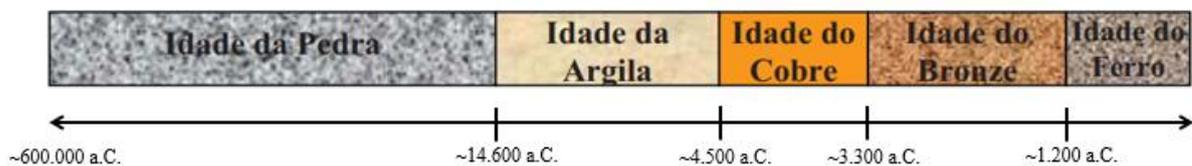
1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Considerações iniciais	15
1.2	Materiais cerâmicos	17
1.2.1	<i>Niobato de zinco e zircônio ($ZnZrNb_2O_8$)</i>	20
1.2.2	<i>Titanato de cálcio ($CaTiO_3$)</i>	29
1.3	Propriedades dielétricas	31
1.3.1	<i>Caracterização em radiofrequência</i>	34
1.3.2	<i>Caracterização em micro-ondas</i>	40
2	OBJETIVOS	47
2.1	Objetivo Geral	47
2.2	Objetivos específicos	47
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	48
3.1	Reagentes	48
3.2	Preparação da fase $ZnZrNb_2O_8$	49
3.3	Fabricação das peças cerâmicas	50
3.4	Difratometria de raios X	51
3.5	Microscopia eletrônica de varredura	51
3.6	Medidas em radiofrequência	52
3.7	Medidas em micro-ondas	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	Difração de raios X	53
4.2	Microscopia eletrônica de varredura	57
4.3	Análise dielétrica em radiofrequência	60
4.4	Análise em micro-ondas	72
4.4.1	<i>Propriedades dielétricas em micro-ondas</i>	72
4.4.2	<i>Simulação numérica no HFSS</i>	78
5	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS	87
	APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	96
	APÊNDICE B – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Os diversos tipos de materiais descobertos e desenvolvidos pelo homem são os grandes responsáveis por auxiliar nos avanços científicos, tecnológicos e culturais ao longo de toda a história. Nos primórdios, a espécie humana dispunha apenas dos materiais que ocorriam naturalmente – ou seja, de uma quantidade muito limitada – o que não evitou o acontecimento de grandes progressos na antiguidade. A utilização de diferentes tipos de materiais rochosos e poliméricos – como madeira, peles e fibras – para a produção de artefatos para caça, vestimentas, construção de abrigos e atividades de agricultura, por exemplo, foi fundamental para a sobrevivência dos nossos ancestrais. Os períodos históricos e o nível de desenvolvimento das civilizações antigas são, inclusive, atribuídos e nomeados de acordo com tipo de material a que se tinha amplo domínio à época, como a Idade da Pedra (~600.000 a.C.), a Idade do Bronze (~3.500 a.C.), Idade do Ferro (~1.000 a.C.) e, atualmente, a Era do Silício (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013; OLSON, 2001), conforme encontra-se esquematizado na Figura 1.

Figura 1 – Divisão dos períodos históricos da humanidade.



Fonte: Adaptada de (NAVARRO, 2006).

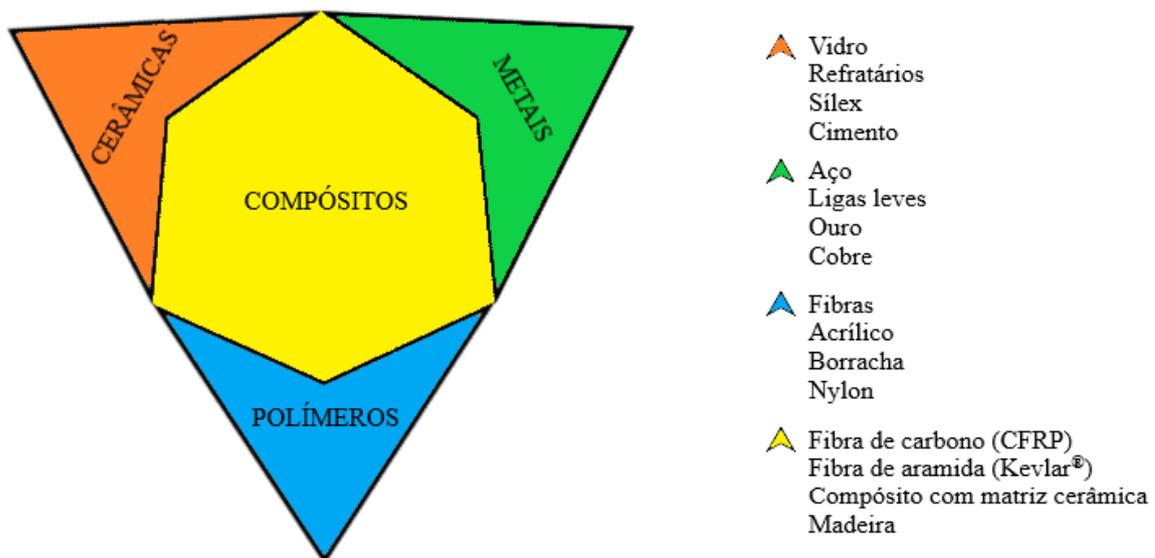
Com a produção de materiais que possibilitaram maior propagação do conhecimento consolidado – pode-se citar, por exemplo, a invenção do papel (105 d. C.) (CLAPPERTON, 1967) – e, principalmente, com a grande produção científica e acúmulo de conhecimento dos séculos posteriores até os anos atuais, a velocidade de criação e descoberta de novos materiais intensificou-se de maneira exponencial. A sociedade moderna é extremamente dependente de tecnologia avançada nas mais diversas áreas, das quais pode-se destacar a área de telecomunicações, onde a necessidade de envio de grande quantidade de informações e em alta velocidade demanda a utilização de materiais cada vez mais sofisticados e que apresentem as propriedades desejadas para tal finalidade.

A Ciência dos Materiais é o segmento da ciência ao qual se atribui o estudo das relações entre a estrutura e as propriedades de um material, sendo um ramo interdisciplinar, que

envolve a química e a física da matéria, além de aplicações de engenharia (SMITH; HASHEMI, 2010). A estrutura de um material consiste no arranjo dos seus componentes internos, seja a nível atômico, microscópico ou macroscópico.

Acerca das propriedades, todos os materiais apresentam algum tipo de resposta quando são submetidos a estímulos externos e as propriedades mais importantes podem ser dispostas em seis categorias: mecânica (resistência, tenacidade, etc.), térmica (condutividade térmica, capacidade calorífica, etc.), magnética (paramagnetismo, ferromagnetismo, etc.), elétrica (condutividade elétrica, constante dielétrica, etc.), óptica (índice de refração, refletividade, etc.) e de deterioração (concernente à reatividade química, etc.). Uma vez que a estrutura está relacionada à etapa de processamento e que as propriedades determinarão o desempenho de um material, é possível concluir que existe uma relação mútua entre processamento-estrutura-propriedades-desempenho (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013). A Figura 2 apresenta a classificação e traz exemplos de materiais que fazem parte de cada classe.

Figura 2 – Classificação dos materiais



Fonte: elaborada pelo autor.

Os diferentes tipos de materiais existentes podem ser categorizados em três grupos básicos e independentes, que compreendem os metais, os polímeros e as cerâmicas, e em um grupo composto, os compósitos. Essa classificação é feita com base na estrutura atômica e composição química, principalmente. Outra classificação possível, é como materiais avançados, que engloba os materiais que são utilizados em aplicações tecnológicas, tais como

semicondutores, biomateriais, nanomateriais, etc. (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013; SMITH; HASHEMI, 2010).

1.2 Materiais cerâmicos

A palavra grega *keramikos* – que quer dizer “matéria queimada” – dá origem ao termo cerâmica, classe de materiais normalmente obtida por meio de um processo de tratamento térmico a altas temperaturas (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013). As cerâmicas podem ser definidas como compostos sólidos inorgânicos constituídos de elementos metálicos e não-metálicos – majoritariamente óxidos, nitretos e carbetos - fabricados a altas temperaturas, e às vezes pela aplicação de calor e pressão, e compõe uma das principais classes de interesse em Ciência dos Materiais (ASKELAND; WRIGHT, 2013; CARTER; NORTON, 2013).

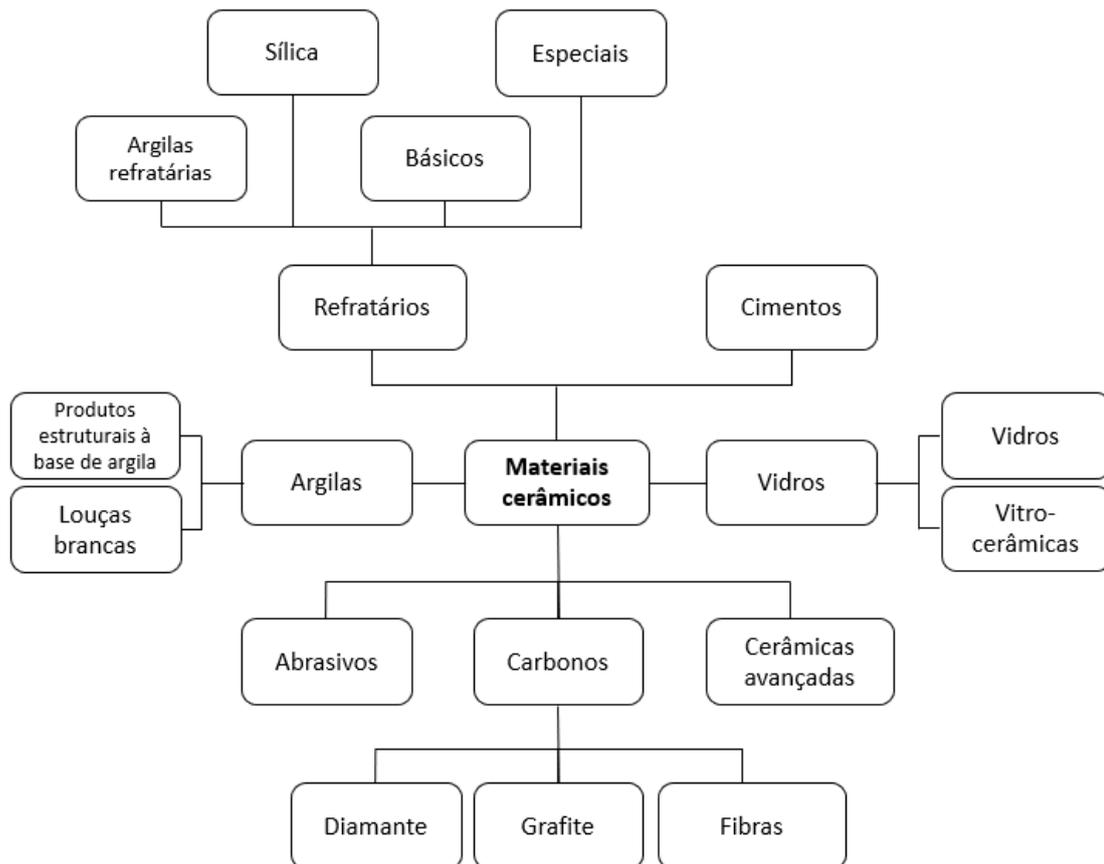
A classificação dos materiais cerâmicos pode ser realizada de acordo com o tipo de aplicação a que se propõe, que inclui os seguintes grupos: argilas, refratários, cimentos, vidros, abrasivos, carbonos e ainda as mais recentemente desenvolvidas cerâmicas avançadas. A Figura 3 apresenta um esquema sobre os diferentes tipos de materiais cerâmicos. Cerâmicas tradicionais têm estreita relação com os materiais desenvolvidos na antiguidade e ainda representam a maior parte da indústria cerâmica atualmente. De modo geral, materiais cerâmicos podem apresentar estrutura cristalina, amorfa ou ainda uma mistura de ambas e, em sua maioria, possuem alta resistência mecânica, mesmo em altas temperaturas, apesar da baixa resistência a fraturas (BARSOUM, 2019; RAHAMAN, 2017). Como outras propriedades gerais que são bem exploradas para aplicações em engenharia podemos citar alta dureza, resistência a desgaste e propriedades de isolamento térmico e elétrico.

Por outro lado, as cerâmicas avançadas – que compreendem cerâmicas para aplicações elétricas, magnéticas, eletrônicas e ópticas, além de cerâmicas para aplicações estruturais específicas, como em ambientes de elevada temperatura – têm sido alvo de grande interesse recentemente, mais precisamente os materiais cerâmicos desenvolvidos nos últimos 50 anos (RAHAMAN, 2017). Também chamadas de cerâmicas de alto desempenho, de alta tecnologia, de engenharia, cerâmicas finas ou cerâmicas técnicas, são basicamente materiais cristalinos de composição rigorosamente controlada, fabricados a partir de matérias-primas altamente refinadas, portanto, a microestrutura desses materiais é geralmente uniforme.

Cerâmicas avançadas possuem propriedades físicas e mecânicas muito vantajosas, incluindo alta dureza, alta tenacidade, elevada resistência a choque térmico, a desgaste, e a corrosão e maior resistência a altas temperaturas, em comparação com as tradicionais e

apresentam maior potencial de aplicação em diversas áreas como química, biologia, engenharias, medicina, eletrônica e telecomunicações (BARSOUM, 2019; OTITOJU *et al.*, 2020). Além disso, muitos materiais cerâmicos possuem características dielétricas interessantes para aplicações em dispositivos de micro-ondas e radiofrequência (SEBASTIAN, 2008).

Figura 3 – Tipos de materiais cerâmicos



Fonte: adaptada de (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013)

Embora as características óbvias das cerâmicas para uso elétrico na primeira metade do século XX fossem a alta estabilidade química, quando expostas a condições climáticas intensas, e a alta resistividade, era evidente que a gama possível de propriedades era extremamente ampla (MOULSON; HEBERT, 2003). A Figura 4 mostra alguns exemplos de aplicação de materiais cerâmicos.

Cerâmicas dielétricas revolucionaram a indústria de comunicação sem fio em micro-ondas, reduzindo o tamanho e o custo de osciladores e de componentes de antenas em aplicações que vão desde telefones celulares a sistemas de posicionamento global (GPS) (SEBASTIAN, 2008). O aumento da procura de materiais cerâmicos para os diversos setores industriais trouxe um grande interesse e a necessidade de entender e explicar a complexidade

desse tipo de material. Para avaliar o comportamento dielétrico na região de frequência de micro-ondas (MW, do termo *microwave*, em inglês), a permissividade dielétrica (ϵ_r), a perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) e/ou fator de qualidade (Q_f) e o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) são as propriedades essenciais a serem estudadas (YANG *et al.*, 2021). Na região de radiofrequência (RF), a caracterização dielétrica se baseia na análise de propriedades como a ϵ_r' , $\text{tg } \delta$ e condutividade elétrica (σ) e seus comportamentos em relação a variação da temperatura e da frequência dentro da faixa de RF.

Figura 4 - Exemplo de aplicações de materiais cerâmicos avançados: (a) refratários, (b) próteses odontológicas, (c) componentes eletrônicos, (d) radares e antenas e (e) articulações para artroplastia total do quadril.



Fonte: adaptada de (MARTINS *et al.*, 2010; SCHWARTSMANN *et al.*, 2012; SILVA, 2012).

Muitas pesquisas são realizadas com o intuito de diminuir o tamanho dos dispositivos usados em circuitos de comunicações. Essa busca, e às vezes necessidade, pela miniaturização dos dispositivos, bem como a concepção da tecnologia 5G – e, em breve, da 6ª geração de tecnologia de comunicação sem fio, 6G – implica no desenvolvimento de novos

materiais (GREEN *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2021). Os compósitos cerâmicos são preparados a partir da mistura de duas ou mais fases cerâmicas cristalinas, onde formam um único componente. Estas diferentes fases trabalham juntas para originar um novo material, com características que dependem das propriedades da cerâmica resultante e estão diretamente relacionadas às quantidades relativas das fases originais (SALES, 2016). O desenvolvimento de compósitos cerâmicos para aplicações em telecomunicações requer uma compreensão rigorosa do comportamento destes materiais nas frequências de interesse. As propriedades das cerâmicas dielétricas fazem com que encontrem espaço em grandes aplicações como eletrônica militar, sistemas de comunicação, sistema de transmissão e distribuição de energia, automação, em computadores pessoais, bem como em componentes de micro-ondas como ressoadores dielétricos, osciladores de micro-ondas, antenas, etc. (GAJULA *et al.*, 2019).

1.2.1 Niobato de zinco e zircônio ($ZnZrNb_2O_8$)

Por se tratar de um material desenvolvido recentemente e, de modo relativo, com poucos trabalhos publicados (23 artigos, entre 2012 e 2021) a seu respeito, o $ZnZrNb_2O_8$ (ZZNO) pode ser considerado uma cerâmica com grande potencial como objeto de pesquisa. Há muito a ser explorado sobre a utilização do ZZNO, especialmente no que se refere a formação de compósitos ou dopagens, a fim de que se obtenha as propriedades desejadas para diversas aplicações. Não há relatos de pesquisas a respeito das propriedades dielétricas do ZZNO na região de radiofrequência, apenas na região de frequência de micro-ondas.

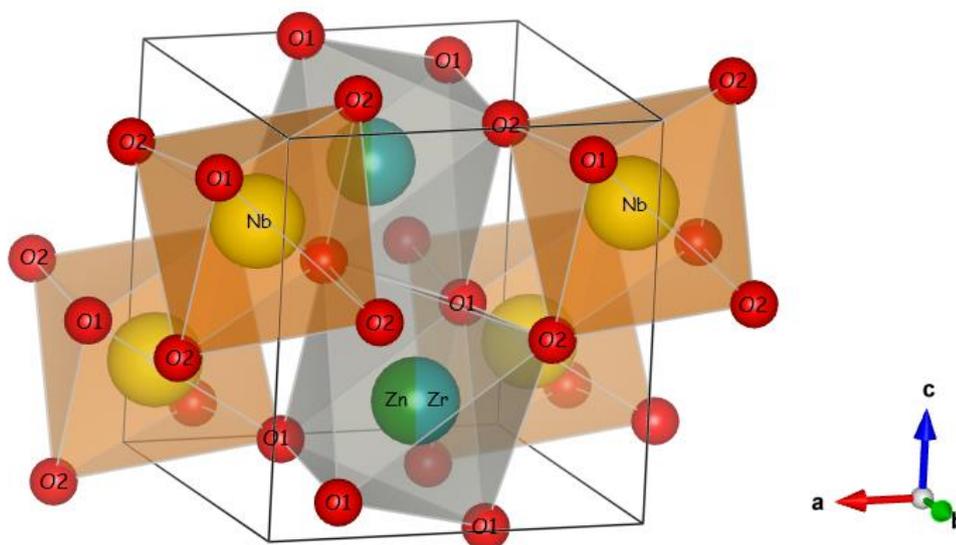
Os primeiros pesquisadores a preparar essa cerâmica foram Liao *et al.* (2012). A estrutura deste material é isomórfica e pertencente à família das wolframitas, de fórmula geral ABO_4 – na qual o Zn e o Zr dividem os sítios A e o Nb ocupa os sítios B – que apresenta sistema cristalino monoclinico, em que $a \neq b \neq c$ e os ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 91,45^\circ$, e grupo pontual C_{2h} e espacial $P2/c$ (LIAO *et al.*, 2012; RAMARAO; MURTHY, 2013). Os ânions O^{2-} podem ser classificados em dois diferentes tipos na estrutura, de acordo com a coordenação: O1, que representa os íons O^{2-} que estão próximos a dois íons Zn^{2+}/Zr^{4+} e um íon Nb^{5+} , enquanto O2 corresponde aos íons O^{2-} vizinhos a um íon Zn^{2+}/Zr^{4+} e dois íons Nb^{5+} (XIAO *et al.*, 2019). A Figura 5 apresenta a estrutura do $ZnZrNb_2O_8$.

Liao *et al.* (2012) avaliaram a influência da temperatura de sinterização, entre 910 e 970 °C, nas propriedades dielétricas do ZZNO na região de micro-ondas. A densidade relativa do ZZNO aumentou de maneira proporcional ao aumento da temperatura, de 96,8 a 98,8%,

assim como a ϵ_r' , que aumentou de 29,4 para 30,8. Os valores de τ_f e de Q_f variaram de $-50,2$ a $-52,8$ ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$ e 59.800 a 62.500 GHz, respectivamente, com o aumento da temperatura.

Ramarao e Murthy (2013) estudaram os efeitos da substituição de diferentes cátions do sítios-A do composto AZrNb_2O_8 ($A = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}$) sobre os parâmetros estruturais utilizando difração de raios-X. Os resultados mostraram que o aumento do raio iônico ($\text{Co}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Mn}^{+2}$) influenciou nos comprimentos de ligação dos sítios-A e causaram distorções na estrutura octaédrica BO_6 . As distorções no octaedro NbO_6 foram de 10,2%, 11,68%, 20,15% e 10,64% para Co^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2} , respectivamente. As variações nos valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) foram iguais a $-28,2$ ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o Co^{+2} , $-31,5$ ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o Mg^{+2} , $-49,8$ ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o Zn^{+2} e $-29,6$ ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$ para o Mn^{+2} e os autores relacionaram essas mudanças ao fator de empacotamento e às distorções octaédricas nos sítios-B dos compostos. O fator de qualidade (Q_f) também foi relacionado com esses dois parâmetros, e seus valores foram iguais a 26950, 58500, 53450 e 40700 GHz para Co^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2} , respectivamente. Os valores de permissividade dielétrica (ϵ_r') foram iguais a 12,3, 9,60, 16,5, 16,7 respectivamente para Co^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} e Mn^{+2} .

Figura 5- Representação da célula do $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$



Fonte: elaborada pelo autor.

Tang *et al.* (2014) avaliaram os efeitos causados pela adição de $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ na estrutura da fase $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$, nas características de sinterização e nas propriedades dielétricas do material. De acordo com os autores, a adição de $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ diminui efetivamente a

temperatura de sinterização – em torno de 1100 a 1200 °C – para 950 °C e que a variação da quantidade adicionada tem efeito sobre as propriedades dielétricas. Uma adição de 3% em massa de BaCu(B₂O₅) à cerâmica ZnZrNb₂O₈ sinterizada a 950 °C durante 4 horas apresentou estrutura homogênea, de acordo com imagens de MEV, e exibiu os melhores resultados para as propriedades dielétricas ($\epsilon_r' = 28,4$, $Qf = 56720$ GHz e $\tau_f = -53$ ppm °C⁻¹), de acordo com os autores.

Li *et al.* (2015b) sintetizaram e estudaram as propriedades dielétricas da cerâmica ZnZrNbTaO₈ preparada com temperatura de sinterização na faixa de 1050 a 1150 °C. Difração de raios-X foi utilizada para analisar a microestrutura e os resultados mostraram que a fase ZnZrNbTaO₈ apresentou uma estrutura monoclinica simples. Para a fase sinterizada a 1130 °C, o valor da permissividade dielétrica (ϵ_r') foi igual a 29,1 e os autores afirmaram que a ϵ_r é afetada pela densidade relativa do material. O fator de qualidade (Qf) foi igual a 88790 GHz. O coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) foi igual a -41,55 ppm °C⁻¹. Devido a tais propriedades, os autores consideram que o material ZnZrNbTaO₈ desenvolvido é promissor para aplicações em filtros e ressoadores em micro-ondas.

Li *et al.* (2015c) estudaram as propriedades dielétricas do ZZNO e o efeito que a substituição de 5% do Zn por Ni, Mg, Co ou Mn causam nas propriedades dielétricas. Todas as amostras apresentaram estrutura monoclinica e foram sinterizadas entre 1220 e 1320°C, sendo que as amostras sinterizadas a 1280 °C obtiveram maiores densidades relativas e maiores constantes dielétricas, com valores entre 29,02 e 29,81, na ordem Ni < Mg < Zn < Co < Mn. Os autores atribuíram essa diferença às variações de densidade relativa, que foram calculadas entre 90 e 96%, e de polarizabilidade dielétrica. O Qf variou de modo inverso, ficando entre 59.753, para o Zn_{0,95}Mn_{0,05}ZrNb₂O₈, e 83.558 GHz, para o Zn_{0,95}Ni_{0,05}ZrNb₂O₈. Os valores de τ_f foram iguais a -52,6 ppm °C⁻¹ para o ZZNO e entre -49,1 e 40,1 ppm °C⁻¹ para as demais amostras.

Cai *et al.* (2015) prepararam a fase Mg_{0,5}Zn_{0,5}ZrNb₂O₈ pela rota convencional de moagem dos óxidos seguida de sinterização na faixa de temperatura de 1220 a 1300 °C e investigaram sistematicamente as propriedades dielétricas e microestruturais do material obtido. De acordo com os resultados de difração de raios-X, o Mg_{0,5}Zn_{0,5}ZrNb₂O₈ exibe uma estrutura monoclinica simples e a fase sinterizada a 1260 °C apresentou uma morfologia microestrutural densa de acordo com imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A variação da permissividade dielétrica (ϵ_r') depende da densidade relativa obtida, e, para a fase sinterizada a 1260 °C, o valor de ϵ_r' foi igual a 27,1. O valor de Qf igual a 91077 GHz para o

material sinterizado a 1260 °C. Para o material à mesma temperatura, o valor de τ_f foi igual a -18,0 ppm °C⁻¹. A fase desenvolvida neste trabalho tem potencial aplicação para ressoadores dielétricos em micro-ondas.

A substituição do Nb por Ta ou Sb ($0 \leq x \leq 0,10$) nos sítios B do ZZNO e o efeito dessa substituição na microestrutura e nas propriedades dielétricas em micro-ondas foi estudada por Zhao, Zhang e Wu (2015). As amostras foram preparadas via reação em estado sólido, com temperatura de sinterização de 1250 °C durante 4h. Os valores de ϵ_r' diminuíram de 26,70, do ZZNO, para 25,73 e 26,03 das amostras Ta_{0,10} e Sb_{0,10} respectivamente, e essa diminuição foi atribuída a uma redução da ionicidade das ligações no sítio do Nb. O Qf foi sempre maior para as amostras substituídas com Sb e Ta, sendo as amostras com Sb_{0,08} e Ta_{0,08} as que obtiveram os maiores valores. Já os valores de τ_f tiveram aumento para todas as amostras substituídas, partindo de -51,5 ppm °C⁻¹ do ZZNO, até -56,0 e -57,5 ppm °C⁻¹ para as amostras Ta_{0,10} e Sb_{0,10} respectivamente.

Bi *et al.* (2016) publicaram um estudo onde foi avaliado o efeito que a adição de diferentes quantidades de H₃BO₃ causa na microestrutura e nas propriedades dielétricas do ZZNO em micro-ondas. O ZZNO foi preparado contendo entre 1 e 10% (m/m) de H₃BO₃, em condições de calcinação de 1050 °C e 4h e as amostras foram sinterizadas entre 1050 e 1250 °C. Os autores afirmaram que os resultados de DRX não apresentaram qualquer indício da presença de H₃BO₃ e B₂O₃ nas amostras. A maior densidade aparente foi obtida pela amostra adicionada de 1% de H₃BO₃ a 1200 °C. Os maiores valores de ϵ_r' e de Qf também foram obtidos para a amostra 1% de H₃BO₃ a 1150 (27,2) e 1250 °C (69.090 GHz), enquanto o τ_f variou de -34,3 (1% de H₃BO₃) a -17,4 ppm °C⁻¹ (10% de H₃BO₃). Em conclusão, os autores destacaram que estas cerâmicas são promissoras para aplicação em componentes que operam em micro-ondas.

Li *et al.* (2016a) estudaram o efeito que a substituição do Zn por Ca causa nas propriedades microestruturais e dielétricas da fase Ca_xZn_{1-x}Zr_{0,8}Sn_{0,2}Nb₂O₈ ($x = 0,00, 0,05, 0,10$ e $0,15$). Todas as amostras foram preparadas via reação em estado sólido, calcinadas a 900 °C durante 2h e sinterizadas entre 1250 e 1300 °C por 6 horas. Os padrões de DRX mostraram que as fases Ca_xZn_{1-x}Zr_{0,8}Sn_{0,2}Nb₂O₈ com estrutura monoclinica semelhante ao ZZNO foram obtidas e que houve a presença da fase secundária CaNb₂O₆ para algumas amostras. As amostras sinterizadas a 1275 °C foram as que apresentaram maior densidade aparente e relativa e os valores de ϵ_r' e Qf diminuíram com o aumento da fração de Ca e com a maior presença da

fase secundária CaNb_2O_6 . As propriedades dielétricas otimizadas foram obtidas pela amostra com $x = 0,15$, em que $\epsilon_r' = 26,6$, $Qf = 61,350$ GHz e $\tau_f = -21,43$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$.

Li *et al.* (2016b) avaliaram as propriedades dielétricas das fases $\text{ZnZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ ($x = 0,10, 0,15, 0,20$ e $0,25$) fabricadas por reação em estado sólido, com temperatura de sinterização entre 1225 e 1325 $^\circ\text{C}$, as quais obtiveram maior densificação a 1275 $^\circ\text{C}$ e todas as amostras preparadas apresentaram estrutura monoclinica. Com o aumento da quantidade de Sn^{4+} , os valores de ϵ_r' diminuem de $27,44$ para $26,96$ devido a uma menor polarizabilidade iônica, enquanto os valores de Qf aumentam de 64.380 até 78.632 GHz, para $x = 0,10$ e $0,25$ respectivamente. A estabilidade térmica em micro-ondas foi avaliada por meio do cálculo do τ_f , que apresentou valores entre $-59,50$ e $-41,05$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$ e os valores também diminuíram com a maior fração de Sn contida na amostra.

A relação entre as variações da estrutura cristalina e as propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos $(1-x)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8-(x)\text{TiO}_2$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,7, 0,8$) foram estudadas por Lyu *et al.* (2016). Para $x \leq 0,4$, uma solução sólida de estrutura wolframita foi encontrada. Para $0,6 \leq x \leq 0,7$, uma solução sólida de estrutura ixiolita foi identificada e atribuída à formação da fase $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$. Já para $x = 0,8$, uma mistura das fases ixiolita e rutila foi obtida. A ϵ_r' e o Qf das cerâmicas variaram, respectivamente, de $55,4$ a $27,7$ e de 63.110 a 26.500 GHz com o aumento da quantidade de TiO_2 na amostra. Os valores de τ_f variaram de $-58,9$ a $17,9$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$ com o aumento da quantidade de TiO_2 , sendo a amostra $(0,3)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8-(0,7)\text{TiO}_2$ a que apresentou maior estabilidade térmica, com valor de τ_f igual a $-2,4$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$, que garante enorme potencial de aplicação em micro-ondas.

Wu e Bi (2016) sintetizaram a cerâmica $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ por processo de sol-gel, caracterizaram e estudaram as propriedades dielétricas do material. Uma estrutura monoclinica com tamanho de grãos de $30-50$ nm foi obtida com sucesso pelo método sol-gel, com uma temperatura de síntese de 600 $^\circ\text{C}$. As propriedades dielétricas foram avaliadas para as fases sinterizadas na faixa de 1100 $^\circ\text{C}$ a 1250 $^\circ\text{C}$, com destaque para as propriedades obtidas a uma temperatura de 1200 $^\circ\text{C}$. O valor da permissividade ϵ_r' foi igual a $27,4$, com Qf igual a 66700 GHz e τ_f igual a $-38,4$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$.

Wu *et al.* (2016) sintetizaram o ZZNO pelo método de reação em estado sólido convencional (CS, do inglês *Conventional Sintering process*) e pelo método de reação de sinterização (RS, do inglês *Reaction Sintering process*) – na qual, de acordo com os autores, não é realizada a etapa de calcinação – e estudaram a relação entre o método de processamento

e as variações causadas nas propriedades dielétricas da cerâmica. Os resultados de DRX não apresentaram diferenças significativas para as amostras sinterizadas entre 1100 e 1325 °C. Os valores de densidade aparente foram obtidos para as amostras preparadas pelo método RS e a maior densidade, igual a 5,54 g cm⁻³, foi calculada para a amostra sinterizada a 1200 °C. As propriedades dielétricas em micro-ondas para as amostras obtidas via CS variaram entre 12,8 e 27,3 para a ϵ_r' , 14.600 e 68.300 GHz, para o Qf e -28,1 e -55,1 ppm °C⁻¹, para τ_f . Os autores consideraram que o melhor conjunto de propriedades foi obtido pela amostra produzida via RS a 1200 °C, com $\epsilon_r' = 28,3$, $Qf = 63.300$ e $\tau_f = -19,9$ ppm °C⁻¹.

Wu e Kim (2016) estudaram as propriedades dielétricas e a estrutura cristalina das cerâmicas AZrNb₂O₈ (A = Zn, Co, Mg e Mn). Todas as composições sintetizadas apresentaram estrutura monoclinica. Os valores de ϵ_r' aumentaram proporcionalmente ao raio iônico (Co < Mg < Zn < Mn), ficando entre 25,6 e 27,6. A energia de rede seguiu a mesma tendência do Qf (Mn < Co < Zn < Mg), que apresentou valores entre 25.000 e 65.000 GHz, enquanto os valores de τ_f variaram de modo inversamente proporcional ao coeficiente de expansão térmica dos sítios B (Mn < Zn < Co < Mg), com valores entre -12,0 e -50,0 ppm °C⁻¹.

Zhao e Zhang (2016a) reportaram a síntese de cerâmicas de ZnZrNb₂O₈ com perda dielétrica ultrabaixa por reação de sinterização. As propriedades dielétricas e a microestrutura dos materiais de ZnZrNb₂O₈ preparados pelos métodos de reação de sinterização (RS) e de reação no estado sólido convencional (SC) foram avaliadas. A caracterização do material revelou que as sínteses, em ambos os métodos (RS e SC), apresentaram fase única e morfologia uniforme nas temperaturas de sinterização otimizadas. As propriedades dielétricas foram $\epsilon_r = 28,29$, $Qf = 76400$ GHz e $\tau_f = -38,4$ ppm °C⁻¹ para a fase obtida a 1750 °C durante 4 horas pelo método RS e $\epsilon_r = 26,70$, $Qf = 65100$ GHz e $\tau_f = -51,36$ ppm °C⁻¹ para a fase obtida a 1250 °C durante 4 horas pelo método SC.

Zhao e Zhang (2016b) desenvolveram a fase cerâmica de baixa perda dielétrica ZnZrNb_{1.84}Sb_{0.16}O₈, a partir do método de reação em estado sólido, com temperatura de sinterização variando entre 1200 e 1300 °C durante 4h. A maior densidade relativa do material, 97,13%, foi obtida a 1250 °C. A caracterização a partir de ensaios de DRX confirmou a estrutura wolframita do material. Os valores de ϵ_r' e Qf apresentaram tendência similar a variação da densidade relativa, onde os maiores valores foram iguais a 26,3 e 89.400 GHz para a amostra sinterizada a 1250 °C. Já para o τ_f , os valores ficaram entre -57,5 e -56,5 ppm °C⁻¹ e os autores

não consideraram que houve variação significativa, pois não houve a formação de fases secundárias em nenhuma das condições de preparação das amostras.

Bi *et al.* (2017) promoveram a substituição dos íons Zn^{+2} por Ni^{+2} na fase $Zn_{1-x}Ni_xZrNb_2O_8$ ($x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,08$ e $0,10$) e os efeitos causados nas características de sinterização, microestrutura e propriedades dielétricas em micro-ondas. A ϵ_r' das amostras sinterizadas a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ diminuiu de 28,1 para 26,3 com o aumento da quantidade de Ni e os valores de Qf ficaram entre ~ 40.000 e ~ 63.000 GHz, e as variações podem ser explicadas pela menor polarizabilidade do Ni^{+2} e a diminuição da ionicidade da ligação Nb–O. A amostra $Zn_{0,96}Ni_{0,04}ZrNb_2O_8$ apresentou $\epsilon_r' = 27,10$, $Qf = 62.700$ GHz e $\tau_f = -14,72$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$.

A relação entre a estrutura e as propriedades dielétricas das cerâmicas $Zn_{1-x}Mn_xZrNb_2O_8$ ($0,02 \leq x \leq 0,10$) foram sistematicamente investigadas por Bi, Yang e Wu (2017). As maiores densidades aparentes foram obtidas a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e todas as amostras apresentaram densificação maior do que 95%. A fase secundária ZrO_2 foi identificada em pequenas proporções para as amostras contendo $Mn_{0,06}$, $Mn_{0,08}$ e $Mn_{0,10}$. Os valores de ϵ_r' aumentaram levemente de 29,12 para 29,43 com o aumento do valor de x , e foi explicado principalmente pela maior polarizabilidade do Mn^{2+} . O Qf apresentou tendência de diminuição com o aumento da fração de Mn^{2+} , ficando entre 51.300 e 44.900 GHz. Os valores de τ_f aumentaram gradualmente com o acréscimo de x , e variaram de $-23,94$ a $-5,61$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$, sendo a fase $Zn_{0,90}Mn_{0,10}ZrNb_2O_8$ a que apresentou maior estabilidade térmica na região de micro-ondas.

Luo *et al.* (2017) analisaram a estrutura e as propriedades dielétricas em micro-ondas do $ZnZr_{1-x}Ge_xNb_2O_8$ ($x = 0,10, 0,20, 0,30, 0,35$ e $0,40$). As amostras foram preparadas via reação em estado sólido, calcinados a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h e sinterizados a $1180\text{ }^\circ\text{C}$ por 6h. As medidas de DRX mostraram a formação da fase secundária $ZrGeO_4$ para a amostra com $x = 0,40$. A microestrutura e as propriedades dielétricas foram fortemente afetadas pela fração de germânio nas amostras, afirmaram os autores. A ϵ_r' e a polarizabilidade apresentaram tendência de variação similar com o aumento do valor de x . O aumento dos valores de Qf foram fortemente dependentes do fator de empacotamento, que foi maior com o aumento do valor de x , enquanto o valor de τ_f aumentou, em módulo, com o aumento da quantidade de Ge^{4+} na amostra. Os pesquisadores consideraram que a cerâmica com $x = 0,35$ exibiu a melhor combinação de propriedades na região de micro-ondas, com $\epsilon_r' = 23,70$, $Qf = 89.341$ GHz e $\tau_f = -65,48$ ppm $^\circ\text{C}^{-1}$.

Niu *et al.* (2017) avaliaram a influência da substituição dos íons Zn^{2+} por Mg^{2+} nas cerâmicas $Zn_{1-x}Mg_xZrNb_2O_8$ ($0 \leq x \leq 0,10$). Os materiais cerâmicos foram preparados via reação em estado sólido, com temperatura de sinterização entre 1000 e 1200 °C. A energia de rede total e a energia de ligação da amostra com $x = 0,10$ foram maiores do que para o ZZNO e teve relação direta com a diminuição da perda dielétrica, e os valores de Qf aumentaram de 46.800 ($x = 0$) para 53.400 GHz ($x = 0,1$). A ϵ_r' e o τ_f foram fortemente influenciados pelo aumento da adição de Mg^{2+} . As propriedades dielétricas otimizadas foram obtidas quando $x = 0,10$, sinterizada a 1200 °C, com valores de $\epsilon_r' = 27,82$, $Qf = 53.400$ GHz e $\tau_f = -45,82$ ppm °C⁻¹.

Yang *et al.* (2017) sintetizaram a fase $Zn_{0,92}Co_{0,08}ZrNb_2O_8$ e estudaram as características de sinterização, composição e as propriedades dielétricas em micro-ondas. As amostras foram sinterizadas entre 1050 e 1250 °C e, com o aumento da temperatura, a densidade aparente do material aumentou de 3,90 para 5,46 g cm⁻³. A ϵ_r' aumentou de ~15,00 para 27,10 com o aumento da temperatura e foram influenciados pela ionicidade das ligações Nb–O, enquanto o Qf , que variou entre ~7.000 e 61.036 GHz, foi principalmente afetado pela energia de rede. Os autores concluíram que a fase cerâmica estudada exibiu excelentes propriedades dielétricas na temperatura de sinterização de 1200 °C, com $\epsilon_r' = 27,10$, $Qf = 61.036$ GHz e $\tau_f = -9,81$ ppm °C⁻¹, demonstrando que este material é promissor para ser aplicado como ressonador cerâmico altamente seletivo e filtro na região de frequência de micro-ondas.

O efeito da substituição do Ti por Zr na microestrutura e nas propriedades dielétricas do $ZnTi_{1-x}Zr_xNb_2O_8$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,5$ e $0,6$) foram investigadas por Huang *et al.* (2018). As cerâmicas foram preparadas pelo método de reação em estado sólido. Ensaios de microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a presença de poucos poros e que o tamanho dos grãos e a distribuição dos tamanhos de grãos tendem a ser mais homogêneas com o aumento do valor de x . O aumento no Qf foi atribuído a maiores densidades relativas e maior distribuição de uniformidade dos grãos, e os valores ficaram entre 40.000 e 59.475 GHz. A ϵ_r' , entre 32,00 e 38,34, diminuiu com o aumento na quantidade de Ti nas amostras e os valores de τ_f , entre -70,00 e -76,54 ppm °C⁻¹, variaram para mais negativos até $x = 0,4$ e esse comportamento está relacionado com a variação do coeficiente de expansão térmica.

Luo *et al.* (2018) avaliaram o efeito que a substituição progressiva de íons Zn^{2+} por Ni^{2+} , além da substituição de íons Nb^{5+} por Ta^{5+} , causa nas propriedades estruturais e dielétricas do material cerâmico $(Zn_{1-x}Ni_x)ZrNbTaO_8$ ($x = 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10$). As análises de

MEV evidenciaram que o aumento da quantidade de Ni^{2+} de 0,02 a 0,06 promoveu o crescimento e entre 0,06 e 0,10 houve uma estabilização no tamanho dos grãos, indicando que a co-introdução de Ni^{2+} e Ta^{5+} contribuíram para maior densificação do material em relação ao ZZNO. Com o aumento do valor de x , houve uma tendência de diminuição de ϵ_r' até 0,06, seguida de aumento até $x = 0,10$, com os valores variando entre 28,97 e 27,88. Os valores de Qf ficaram entre 89.952 e 128.951 GHz e foram influenciados principalmente pela variação da energia de rede. O aumento da fração de Ni^{2+} causou a diminuição da estabilidade térmica do material, e os valores de τ_f aumentaram, em módulo, de $-35,10$ para $-47,50 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Qi *et al.* (2019) desenvolveram um compósito pela adição da fase vítrea $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BBSZ) ao ZZNO (0, 2, 4, 6, 8 e 10% (m/m) de BBSZ) para aplicação como cerâmica co-sinterizada a baixa temperatura (LTCC, do inglês *Low Temperature Co-fired Ceramics*) e investigaram a influência do BBSZ na densificação e nas propriedades dielétricas. A temperatura de sinterização foi otimizada de ~ 1250 para $950 \text{ }^\circ\text{C}$, em relação ao ZZNO. O aumento da quantidade de BBSZ de 2 a 6% promoveu maior densificação e crescimento dos grãos. As amostras contendo 8 e 10% (m/m) de BBSZ levaram a um processo de sinterização reativa em fase líquida e ao surgimento de fases secundárias ($\text{Bi}_{1,5}\text{ZnZrNb}_{1,5}\text{O}_7$ e BiNbO_4) que promoveram efeito negativo nas propriedades dielétricas em micro-ondas. Os autores consideraram que a amostra contendo 6% de BBSZ apresentou o melhor conjunto de propriedades dielétricas, com os valores de $\epsilon_r' = 32,50$, $Qf = 38.400 \text{ GHz}$ e $\tau_f = -51,81 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$, indicando que este compósito é um candidato promissor para aplicação como LTCC.

Xiang *et al.* (2020) prepararam a cerâmica $\text{ZnZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$) e estudaram a correlação entre a microestrutura e as propriedades dielétricas do material. A temperatura otimizada para a sinterização das amostras foi de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ e a substituição dos íons Ti^{4+} por Zr^{4+} promoveram o crescimento dos grãos e o aumento da densidade relativa. A ϵ_r' sofreu forte influência da mudança na polarizabilidade iônica e apresentou valores entre 28,11 e 31,46. Os valores de Qf foram afetados principalmente grau de densificação e também pela presença da fase secundária $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ em algumas amostras, e variaram entre ~ 50.000 e 107.303 GHz . Os autores elegeram a composição $\text{ZnZr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_8$ como sendo a que apresentou o melhor conjunto de propriedades dielétricas ($\epsilon_r' = 29,75$, $Qf = 107.303$ e $\tau_f = -24,41 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$) e a consideraram como possível candidata para aplicação em dispositivos de micro-ondas, como ressoadores, filtros, etc.

1.2.2 Titanato de cálcio (CaTiO_3)

Compostos com estrutura cristalina perovskita formam um grupo de cerâmicas de grande importância tecnológica. O CaTiO_3 (CTO) foi o primeiro material pertencente à família das perovskitas – que possui fórmula geral ABO_3 – a ser descoberto, em 1839, pelo geólogo russo Gustav Rose (SALES *et al.*, 2016). Além do CTO, pode-se citar o zirconato de chumbo (PbZrO_3), o aluminato de lantânio (LaAlO_3), o titanato de bário (BaTiO_3), o titanato de chumbo (PbTiO_3), a ferrita de bismuto (BiFeO_3), etc., como outros exemplos de materiais que possuem estrutura perovskita e que possuem grande potencial de aplicação em diferentes tecnologias (GAO *et al.*, 2022; VOICULESCU *et al.*, 2022; XIE *et al.*, 2022; ZIA *et al.*, 2022).

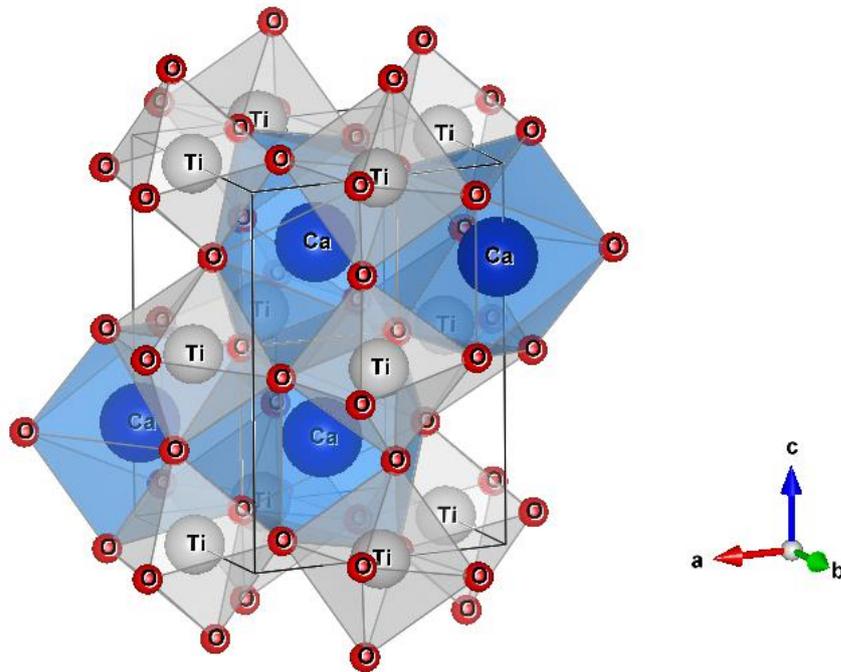
O CTO apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (ângulos interaxiais: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, relação axial: $a \neq b \neq c$) e grupo espacial $Pbnm$ à temperatura ambiente. Uma transição de fase ocorre com o aumento da temperatura para 1227°C , de ortorrômbica para tetragonal ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b \neq c$), grupo espacial $I4/mcm$. Em temperaturas acima de 1327°C , a estrutura cristalina passa a ser cúbica ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$), com grupo espacial $Pm3m$ (MEGAW, 1946; WONG; HASSAN; HASHIM, 2013). A célula unitária do CTO pode ser representada pelos íons Ca^{2+} , localizados nos sítios A, nos vértices de um cubo com os íons Ti^{4+} , localizados nos sítios B, no centro deste cubo e os íons O^{2-} localizados nos meios das arestas (SINDHU *et al.*, 2012). A representação da estrutura do CTO pode ser visualizada na Figura 6.

Cerâmicas baseadas em CTO são candidatos atrativos para uso como ressoadores dielétricos em sistemas de telecomunicação sem fio. O CTO também é usado como termistor, um tipo de resistor varia sua resistência elétrica de acordo com a mudança de temperatura, devido a sua sensibilidade térmica, e é um material refratário com alta resistência à corrosão cáustica (GRALIK *et al.*, 2014). Porém, a sua baixa estabilidade térmica ($\tau_f \sim +800,00 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$) (IQBAL *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2016) tem grande impacto restritivo na aplicação em dispositivos que operam na região de frequência de micro-ondas. Embora o CTO tenha altos valores de τ_f , este material apresenta grande potencial no desenvolvimento de compostos cerâmicos, devido aos valores de $\text{tg } \delta$ relativamente baixos – entre $1,7 \times 10^{-3}$ (VASCONCELOS, 2020) e $3,6 \times 10^{-3}$ (SALES, 2016) – e, principalmente, elevados valores de ϵ_r' – entre 35,5 (SALES, 2016) e 153,9 (VASCONCELOS, 2020).

De modo geral, é muito improvável que uma cerâmica de fase única apresente um conjunto de propriedades dielétricas desejadas para determinada finalidade, seja na região de radiofrequência ou de micro-ondas. Por conseguinte, várias pesquisas têm sido realizadas com

o objetivo de produzir compósitos cerâmicos e o CTO possui grandes possibilidades de formar soluções sólidas com cerâmicas de coeficiente de temperatura negativos – tais como o ZZNO ($\tau_f < 0 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$) – alcançando, assim, propriedades dielétricas otimizadas e estabilidade térmica elevada ($\tau_f \sim 0 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$). A tabela 1 apresenta exemplos de estudos realizados na formação de compósitos que possuem potencial de aplicação na faixa de micro-ondas e/ou radiofrequência.

Figura 6 – Representação da célula do CaTiO_3



Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 1 – Compósitos cerâmicos para aplicação em micro-ondas e/ou radiofrequência

Fórmula geral dos compósitos cerâmicos	Autor(es)
$(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 - (x)\text{CTO}$	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2015)
$(1-x)\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} - (x)\text{CTO}$	(WEI <i>et al.</i> , 2016)
$(1-x)\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4 - (x)\text{CTO}$	(DOU; GUO; LI, 2016)
$(1-x)\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} - (x)\text{CTO}$	(PAIVA <i>et al.</i> , 2019)
$(0,8-x)\text{SrTiO}_3 - (0,2)\text{BiFeO}_3 - (x)\text{CTO}$	(LIU, 2020)
$(1-x)\text{LaFeO}_3 - (x)\text{CTO}$	(VASCONCELOS <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: Elaborada pelo autor.

1.3 Propriedades dielétricas

O termo eletrocerâmica é empregado para designar os materiais cerâmicos que possuem alguma aplicação relacionada às suas propriedades elétricas. Dentre as diversas eletrocerâmicas existentes, podemos destacar a classe dos dielétricos, que são muito utilizados em componentes eletrônicos como capacitores, filtros, osciladores e antenas ressoadoras, por exemplo. Para qualquer que seja a aplicação, o desempenho das eletrocerâmicas nos dispositivos eletrônicos está relacionado principalmente à composição química e à otimização tanto de suas características microestruturais, quanto de suas propriedades dielétricas.

Um material dielétrico pode ser definido como um material eletricamente isolante (não-metálico) que possui, ou foi fabricado para exibir, uma estrutura de dipolo elétrico, isto é, em que existe a separação de espécies carregadas positiva e negativamente a nível atômico ou molecular (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013). Embora não sejam materiais condutores, os dielétricos são suscetíveis a processos de polarização sob a influência de campos elétricos devido a presença de portadores de carga em suas estruturas, que proporcionam a capacidade de armazenar cargas elétricas aos materiais (MOULSON; HEBERT, 2003). A polarização, seja este processo espontâneo ou induzido, juntamente com os processos de relaxação e o comportamento dos portadores de carga são os fenômenos responsáveis pelas propriedades dielétricas das eletrocerâmicas (SALES, 2016).

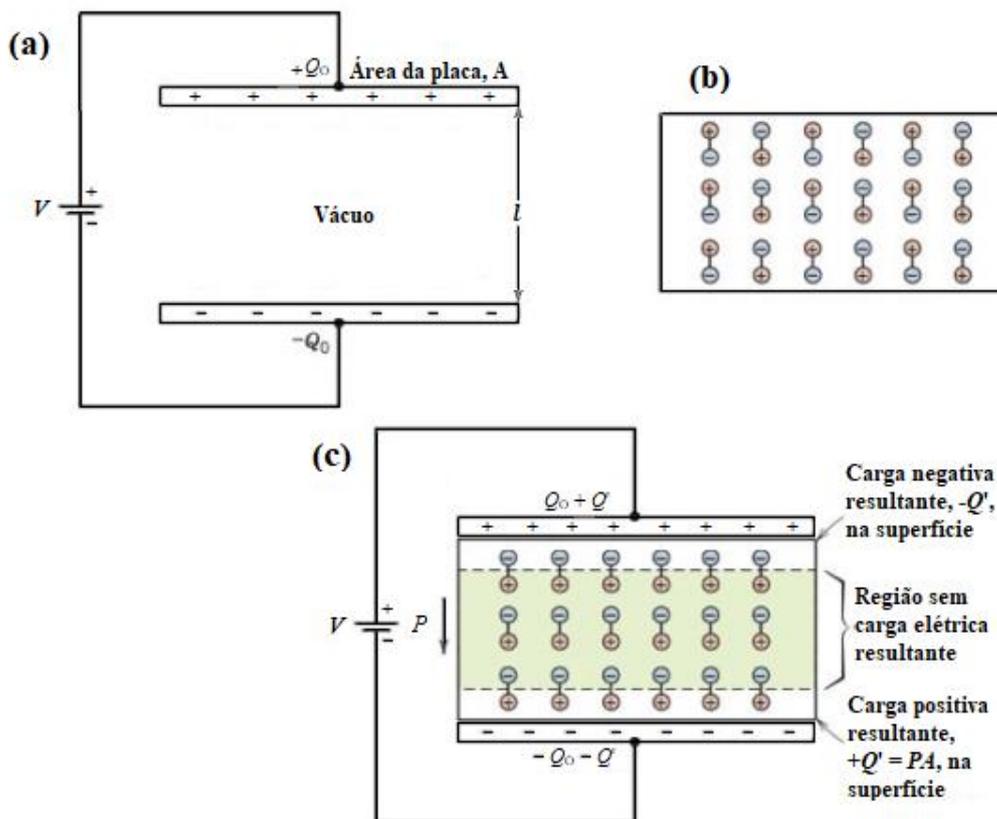
A permissividade (ϵ), ou constante dielétrica, é a grandeza física característica do material dielétrico. Esta propriedade está relacionada aos efeitos de polarização que ocorrem quando um campo elétrico é aplicado e determinam a capacitância do dielétrico, ou seja, a capacidade que o material tem de armazenar energia elétrica quando este é submetido a determinado potencial elétrico (MOHANAN; MRIDULA, 2017). A Figura 7 ilustra o arranjo dos dipolos em um dielétrico não polarizado (7-b) e apresenta o esquema de dois capacitores de placas paralelas quando há vácuo (7-a) e quando há um material dielétrico (7-c) entre as placas.

A capacitância (C), em termos da carga armazenada e da voltagem aplicada, é dada pela relação descrita na Equação 1:

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

em que Q corresponde à carga armazenada em cada placa de um capacitor composto por duas placas paralelas, submetidas a um campo elétrico direcionado da placa positiva para a negativa, e V é a voltagem aplicada. A unidade para C é coulomb por volt, ou farad (F).

Figura 7 – Representações esquemáticas (a) da carga armazenada nas placas de um capacitor com vácuo, (b) do arranjo dos dipolos em um dielétrico não polarizado e (c) do aumento da capacidade de armazenamento de cargas que resulta da polarização de um material dielétrico.



Fonte: adaptada de (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013)

Considerando as dimensões das placas e a existência de vácuo entre estas, a C pode ser calculada a partir da Equação 2:

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (2)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo – com valor igual a $8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ – A é a área da placa e l é a distância entre as placas. Quando um dielétrico está inserido entre placas do capacitor, temos a Equação 3:

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (3)$$

em que ε é a permissividade do dielétrico. A permissividade relativa (ε_r) de um material, também conhecida como constante dielétrica, é definida pela Equação 4:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (4)$$

que é maior em magnitude do que ε_0 e representa a maior capacidade de armazenamento de cargas após a inserção do material dielétrico, em relação ao vácuo (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013).

Ainda para um capacitor de placas paralelas preenchido com um dielétrico, quando consideramos a dissipação de parte da energia do campo elétrico aplicado, podemos definir a permissividade relativa complexa, dada pelas seguintes equações:

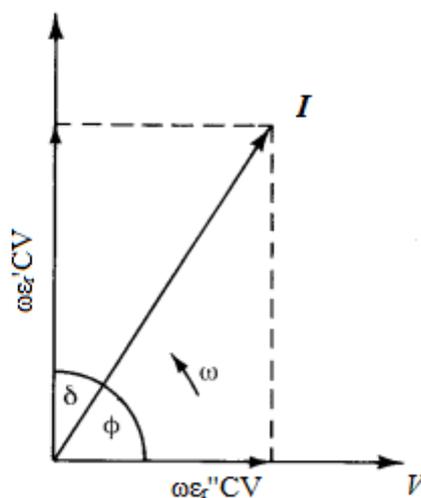
$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (5)$$

$$\varepsilon^* = (\varepsilon' - j\varepsilon'')\varepsilon_0 \quad (6)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (7)$$

onde ε' é a parte real da permissividade e ε'' é a parte imaginária, que representa o fator de perdas dielétricas causadas pela polarização e pelo processo de reordenamento dos dipolos elétricos do material. A Figura 8 apresenta um gráfico das duas componentes da corrente de condução total (I) de um capacitor real, uma capacitiva “sem perdas” e outra em fase com V e “com perdas”, dada pela Equação 8:

Figura 8 – Componentes capacitiva e de perda da corrente total I .



$$I = j\omega\varepsilon' CV + \omega\varepsilon'' CV \quad (8)$$

em que ω é a frequência angular. O fator de dissipação $\text{tg } \delta$, também chamado de tangente de perda, representa a relação entre as energias dissipada e acumulada no dielétrico e é dada pela Equação 9:

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (9)$$

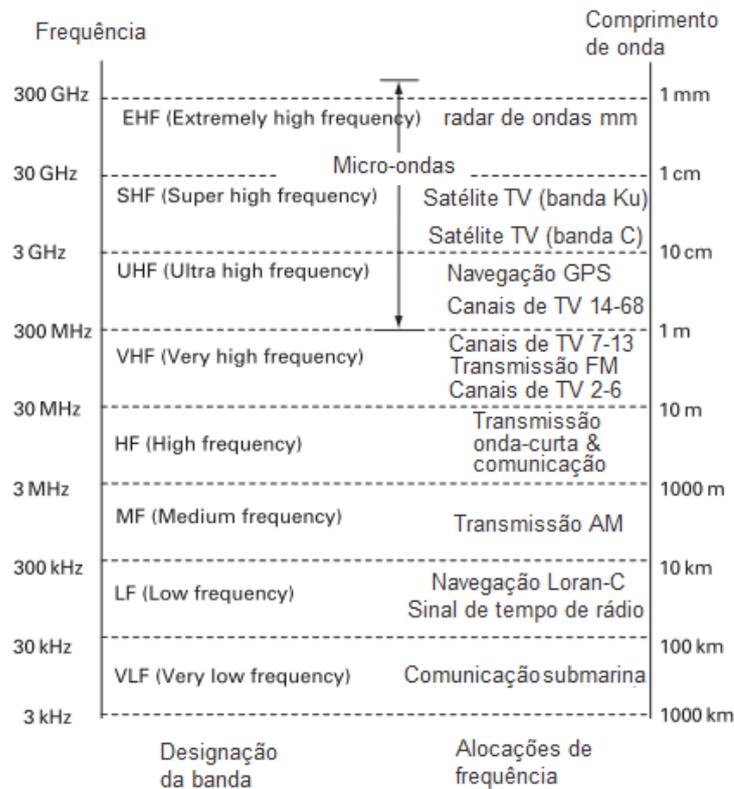
A $\text{tg } \delta$ de um material denota a dissipação de energia elétrica devido a diferentes processos físicos como a condução elétrica, relaxação dielétrica, ressonância dielétrica e perdas por processos não lineares (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017). Quando uma tensão é aplicada a um capacitor ideal, a energia dissipada é igual a zero. Porém, para capacitores reais, há uma dissipação que depende do material dielétrico. Geralmente, busca-se uma baixa perda dielétrica na frequência de utilização a que se destina o material (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2013).

1.3.1 Caracterização em radiofrequência

O funcionamento de muitos dispositivos eletrônicos ocorre na faixa de radiofrequência, fato que confere grande relevância à caracterização dielétrica de materiais nesta faixa do espectro eletromagnético. No espectro de radiação eletromagnética, as frequências abaixo de 300 MHz são conhecidas como região de radiofrequência (BAKER-JARVIS; KIM, 2012). A Figura 9 exhibe detalhes sobre a faixa de radiofrequência e as diferentes bandas que compõe esta região, além de alguns exemplos de sistemas que operam nas bandas apontadas.

A espectroscopia de impedância (EI) é uma das principais técnicas utilizadas para a caracterização de eletrocerâmicas em ampla faixa de frequência, em torno de 1 Hz a 10 MHz (SINCLAIR, 1995). As propriedades resultantes dos fenômenos de polarização, natureza granular das eletrocerâmicas, características resistivas e capacitivas, entre outros, podem ser estudadas a partir de análises de EI (VASCONCELOS, 2020).

Figura 9 – O espectro de radiofrequência e a utilização de sistemas alocados nas diferentes bandas



Fonte: adaptada de (HAGEN, 2009).

1.3.1.1 Espectroscopia de impedância

A EI tem origem nos estudos realizados por Kenneth S. Cole e Robert H. Cole (1941), cujo objetivo era o desenvolvimento de um método para traçar a resposta de um material dielétrico a tensões aplicadas em função da frequência (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). A EI é uma técnica de análise não destrutiva bastante útil para desenvolvimento e estudos sobre materiais cerâmicos, pois envolve medidas simples que fornecem resultados frequentemente relacionados a diversas variáveis como transporte de massa, polarização, microestrutura, propriedades dielétricas, influência da composição na condutividade de sólidos, etc. A utilização de medidas de condutividade total em corrente alternada (AC), em faixas que podem se estender de milihertz até gigahertz, torna possível essas correlações (SALES, 2016).

O método mais comum empregado para estudar a resposta AC de um material cerâmico consiste em um arranjo eletrodo-material, onde um sistema formado por um capacitor, em que a cerâmica ocupa o espaço entre as placas, é submetido a aplicação de um campo elétrico AC – por meio de uma tensão AC nas placas paralelas – em determinada faixa de frequência para avaliar o comportamento do material (SINCLAIR, 1995; VASCONCELOS,

2020). Assim, é possível diferenciar propriedades elétricas e dielétricas que são específicas do material dos defeitos microestruturais, e também obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização que não poderiam ser obtidas apenas nas medidas de condutividade em corrente contínua (DC) (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; SALES, 2016). O efeito da temperatura nas propriedades dielétricas também é muito relevante (VASCONCELOS, 2020). A EI pode ser automatizada para controle de diversos parâmetros, tais como a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização, etc. (PIRES JÚNIOR, 2014).

A impedância (Z) é a grandeza característica da EI e está relacionada com resistência imposta por uma amostra à passagem de corrente. Em um circuito AC, a noção de resistência precisa ser ampliada, pois capacitores e indutores também dificultam a passagem de correntes alternadas. Essas resistências são denominadas de reatâncias e a ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância (CHINAGLIA *et al.*, 2008). A impedância complexa pode ser expressa a partir das suas componentes real (Z') e imaginária (Z''), de acordo com a Equação 11:

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (11)$$

$$V(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (12)$$

$$I(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (13)$$

$$\phi = \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (14)$$

onde V_0 é a amplitude de tensão, I_0 é a amplitude da corrente elétrica, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e ϕ é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão. As contribuições resistivas são normalmente atribuídas a Z' , enquanto as contribuições capacitivas e indutivas, a Z'' (SINCLAIR, 1995). A admitância complexa (Y^*) é definida como o inverso de Z^* , e expressa pela Equação 15:

$$Y^* = Z^{*-1} = Y' + jY'' \quad (15)$$

em que a parte real da admitância (Y') é a condutância e a parte imaginária é conhecida como susceptância (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; PIREs JÚNIOR, 2014). A determinação precisa da condutividade em eletrólitos sólidos a partir da análise da admitância foi realizada pela primeira vez por Bauerle (1969).

A permissividade dielétrica complexa (ϵ^*) – parâmetro de grande importância na descrição dos resultados de análises de amostras dielétricas sob tensão alternada – tem suas componentes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') definidas a partir da capacitância elétrica complexa (C), dada pela Equação 16:

$$C^* = C' + jC'' \quad (16)$$

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (17)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (18)$$

A partir das Equações 17 e 18, podemos chegar às expressões para as partes real e imaginária da ϵ , de acordo com as Equações 19 e 20:

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

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

Os processos de relaxação – reajuste dinâmico das moléculas de um material em resposta a um campo aplicado, que leva um tempo mínimo denominado de tempo de relaxação (τ) (BAKER-JARVIS; KIM, 2012) – e a dependência destes em relação à temperatura e frequência, podem ter seus resultados expressos por meio do módulo elétrico (M), definido pela Equação 21:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon} = M' + jM'' \quad (21)$$

em que M' e M'' são as partes reais e imaginárias do módulo, respectivamente. Durante a análise da ϵ'' pode ocorrer uma dispersão e visualização de processos de relaxação podem ser consideradas a partir dos resultados obtidos para o M'' (OLIVEIRA, 2019).

A relaxação dielétrica de materiais é estudada através de vários modelos publicados na literatura. O modelo mais simples foi proposto por Peter J. W. Debye (1929) e a partir de seus estudos, outros modelos foram desenvolvidos por Cole e Cole (1941), Cole e Davidson (1951) e Havriliak e Negami (1967), para explicar resultados experimentais através de equações empíricas. O modelo de Debye (1929) considera que os dipolos sofrem relaxação individualmente sem qualquer interação entre eles, mas estão sujeitos a forças de atrito devido a forças viscosas entre os dipolos e o solvente (BAKER-JARVIS; KIM, 2012). A Equação 22 é resultado do modelo proposto por Debye:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (22)$$

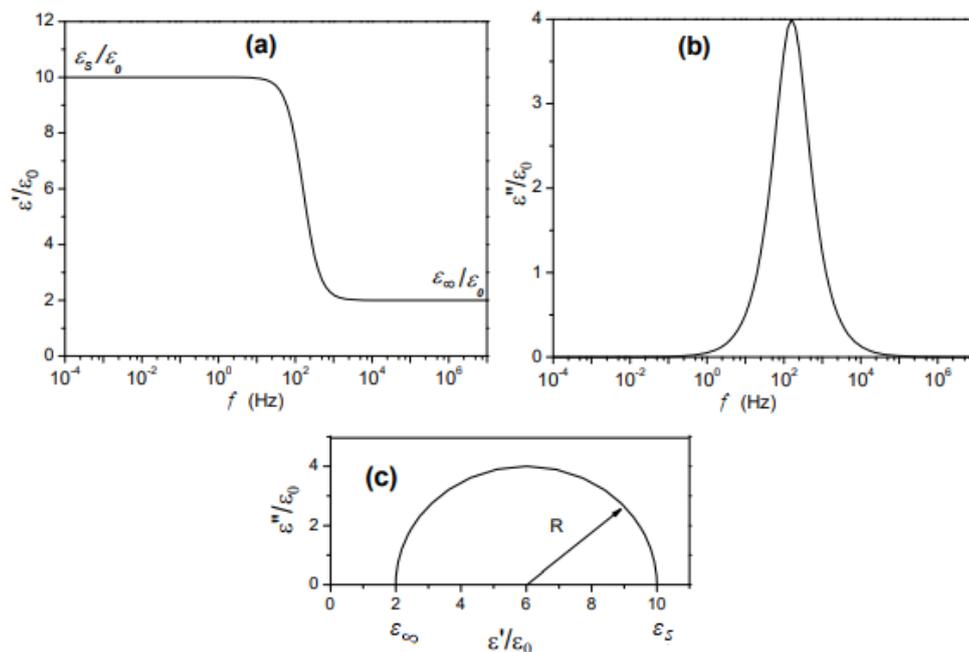
onde ε_s e ε_∞ são a permissividade estática para baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) e para altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$), respectivamente, e τ é tempo de relaxação. As partes reais e imaginárias da permissividade em função da frequência angular são dadas pelas Equações 23 e 24:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (23)$$

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

A Figura 10 ilustra os gráficos da ε' (a) e ε'' (b) em função da frequência e da ε' vs. ε'' , formando um semicírculo em que o raio $R = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$, associados ao modelo de Debye.

Figura 10 – Gráficos característicos do modelo de relaxação de Debye, (a) permissividade real e (b) permissividade imaginária em função da frequência e (c) o plano ε' versus ε''



Fonte: (TERUYA, 2008).

A permissividade real decresce de ε_s , até ε_∞ (altas frequências), enquanto a curva de ε'' apresenta um pico simétrico em relação à posição do seu máximo, denominado de pico de relaxação dielétrica, e a sua posição é determinada pela relação $\omega\tau = 1$ (PIRES JÚNIOR, 2014).

As características elétricas de cerâmicas policristalinas são fortemente influenciadas pelos efeitos de grão e contorno de grão através de complexas relações e

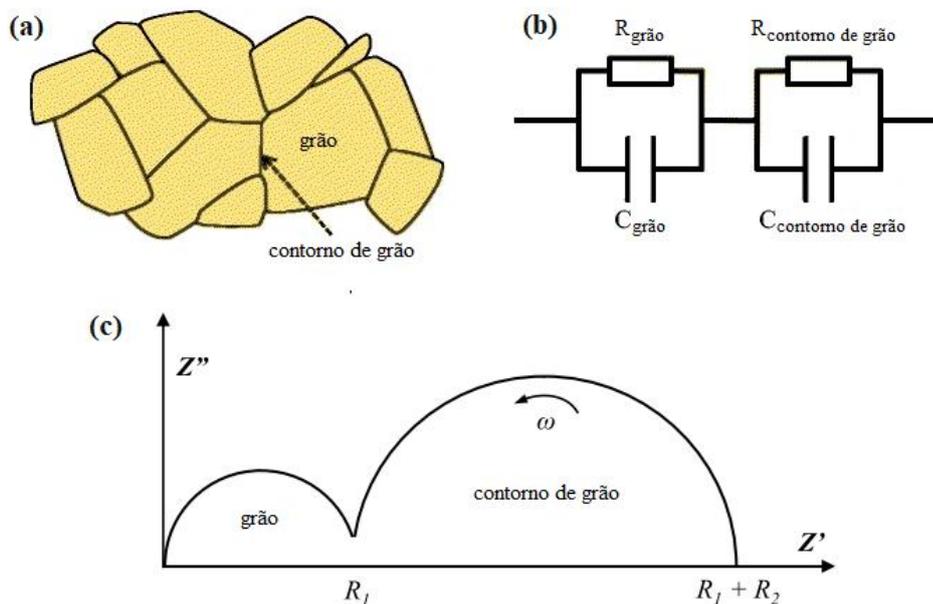
mecanismos de condução de cargas e barreiras energéticas (BRAUN *et al.*, 2017). Abordar os resultados de impedância de materiais de maneira análoga a componentes eletrônicos (resistores, capacitores e/ou indutores) ideais facilita a compreensão dos processos de condução e polarização decorrentes da aplicação do campo (SALES, 2016). Destarte, circuitos equivalentes podem ser utilizados para representar tais efeitos de maneira simplificada, conforme demonstrado na Figura 11, que traz um exemplo típico para uma cerâmica ideal.

Medidas de condutividade (σ) têm grande importância na caracterização elétrica e dielétrica de eletrocerâmicas, pois podem fornecer importantes informações acerca dos mecanismos de condução. A condutividade complexa é definida pela Equação 25 (KAO, 2004):

$$\sigma = \sigma' + j\sigma'' \quad (25)$$

em que σ' e σ'' são as componentes real e imaginária, respectivamente. Em relação à impedância, a σ é afetada de modo inverso pelos mesmos fatores.

Figura 11 – Representação de uma cerâmica policristalina (a), modelo de circuito equivalente (b) e diagrama de Nyquist para uma cerâmica ideal (c)



Fonte: adaptado de (BRAUN *et al.*, 2017; SALES, 2016).

A condutividade AC (σ_{ac}) denota a dependência de σ em relação à f , que segue uma lei empírica descrita pela primeira vez por Jonscher (1977), de acordo com a Equação 26:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (26)$$

onde σ_0 é a condutividade DC, A e n correspondem a parâmetros de natureza empírica, sendo A uma constante termicamente ativada e n , geralmente, tem valor entre 0 e 1 e também é

dependente da temperatura. Portanto, fica evidente que a σ_{ac} também é dependente da temperatura e que existem barreiras energéticas para a condutividade, chamadas genericamente de energia de ativação (E_a). Este conceito é útil para se conhecer as propriedades condutivas termicamente ativada dos materiais, que auxiliam na compreensão dos mecanismos de condução (VASCONCELOS *et al.*, 2021). A E_a pode ser calculada pelo uso da expressão descrita na Equação 27:

$$\ln\sigma_{dc} = \ln\sigma_0 - \left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (27)$$

em que $k_B = 8,6173 \times 10^{-5}$ eV K⁻¹ é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em K. A partir do gráfico de Arrhenius para $\ln\sigma_{dc}$ *versus* T^{-1} , o valor da energia de ativação pode ser obtido pelo coeficiente angular da reta (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

1.3.1.2 Estabilidade térmica

O coeficiente de temperatura da capacitância (TCC, do inglês *temperature coefficient of capacitance*) é o parâmetro utilizado para avaliar a estabilidade térmica de cerâmicas que podem ser empregadas como capacitores. Geralmente, a análise é realizada a partir da variação de C em função de f (de 10 Hz a 10 MHz) em faixa de temperatura de 30°C a 100°C. O TCC pode ser definido em função do coeficiente de temperatura da constante dielétrica (TCD) e do coeficiente de expansão linear (α_L) do material, conforme Equação 28, e δ pode ser calculado experimentalmente de acordo com a Equação 29 (OLIVEIRA, 2019):

$$\text{TCC} = \text{TCD} + \alpha_L \quad (28)$$

$$\text{TCC} = \frac{1}{C_i} \times \frac{\Delta C}{\Delta T} \times 10^6 \quad (29)$$

em que C_i é a capacitância medida na temperatura inicial e ΔC é a variação da capacitância medida na faixa de temperatura ΔT . Uma vez que a capacitância é dependente da temperatura, é importante a utilização de materiais com TCC próximo de zero, principalmente no caso de capacitores de alta constante dielétrica (KAO, 2004; VASCONCELOS *et al.*, 2021).

1.3.2 Caracterização em micro-ondas

A região de micro-ondas encontra-se nas mais altas frequências da faixa de radiofrequência, definida em seção anterior. Muitos dispositivos utilizados em sistemas micro-ondas operam no intervalo de frequência entre 300 MHz e 300 GHz (SEBASTIAN, 2008). A

análise das propriedades dielétricas em micro-ondas são realizadas por diferentes técnicas, dependendo de sua forma geométrica, tamanho, faixa de frequência de interesse e outras propriedades (MORAIS, 2018; SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017). Para a caracterização dessas propriedades, as técnicas utilizadas englobam medidas ressoantes – frequentemente utilizados para analisar, de modo geral, as propriedades em uma faixa de frequência – e não ressoantes – para avaliar as propriedades dielétricas em uma única frequência, ou em várias frequências distintas. Costuma-se utilizar uma combinação de ambas para a obtenção de informações precisas das propriedades do material na(s) frequência(s) de interesse (CHEN *et al.*, 2004).

As propriedades de maior importância nos estudos de materiais dielétricos em micro-ondas estão relacionadas a aplicações destes como antenas ressoadoras dielétricas (DRAs). O *Institute of Electrical and Electronics Engineers* (IEEE), em sua norma de definições padronizadas de termos para antenas (*Standard Definitions of Terms for Antennas – IEEE Std 145 – 1983*), define antena como “um dispositivo para a radiação ou recepção de ondas de rádio”. A mesma norma apresenta uma antena ressoadora dielétrica (DRA) como “uma antena em que o padrão de radiação é controlado por ressonâncias eletromagnéticas em um material dielétrico excitado por um *probe* ou um *slot* em um plano de aterramento” (MOHANAN; MRIDULA, 2017).

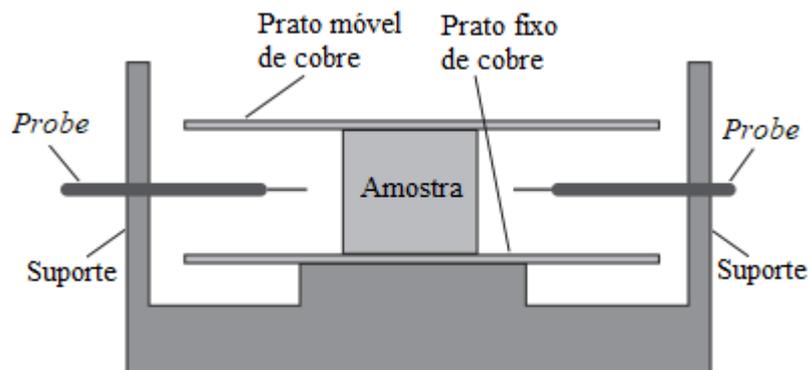
Ressoadores dielétricos (DRs) são componentes eletromagnéticos que podem funcionar como ressoador nas bandas de micro-ondas e ondas milimétricas, e geralmente consistem em um disco de cerâmica, tradicionalmente preparados pelo método de reação em estado sólido, cujas principais propriedades são baixa tangente de perda ($\text{tg } \delta$), alta permissividade relativa (ϵ_r) – ou baixa ϵ_r , para o caso de aplicações em ondas milimétricas – e coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) próximo de zero (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017). A fabricação de DRs que satisfaçam essas três propriedades simultaneamente, considerados ideais, são materiais de difícil obtenção.

Os primeiros estudos sobre DRs focavam a utilização como um dispositivo de armazenamento de energia. DRs de baixa $\text{tg } \delta$ ($< 10^{-4}$) e alta ϵ_r ($10 \leq \epsilon_r \leq 100$) foram amplamente utilizados em circuitos de micro-ondas blindados (MOHANAN; MRIDULA, 2017). O parâmetro mais importante de um DR é a frequência de ressonância (f_r), isto é, a frequência na qual a energia elétrica pode se converter totalmente em energia magnética, e vice-versa (CHEN *et al.*, 2004). A f_r é determinada pelas dimensões físicas gerais do disco cerâmico e pela permissividade do material e seus arredores imediatos.

1.3.2.1 Método de Hakki-Coleman

Os pesquisadores B. W. Hakki e P. D. Coleman (1960) desenvolveram um método para medir a permissividade complexa de materiais na faixa de micro-ondas. Tal método foi posteriormente modificado por Courtney (1970), e consiste de um dielétrico cilíndrico inserido entre dois pratos condutores matematicamente infinitos. A Figura 12 apresenta o arranjo experimental utilizado por Courtney para a análise a partir do método de Hakki-Coleman. Um analisador de rede é empregado para o envio de sinal de micro-ondas que interage com o dielétrico e este passará a ressoar, caso as frequências produzidas pelo analisador coincidam com as frequências de ressonância características da amostra (SALES, 2016). Os sinais detectados pela antena receptora são analisados com auxílio de um *software* e o espectro característico da amostra é utilizado para determinar os modos de ressonância, ϵ_r , $\text{tg } \delta$ e o fator de qualidade (Q) do material.

Figura 12 – Representação esquemática da análise de um ressoador dielétrico pelo método de Hakki-Coleman (Courtney)



Fonte: adaptada de (SEBASTIAN, 2008).

As propriedades dielétricas são avaliadas a partir da análise do modo transversal elétrico TE_{011} . Considerando um ressoador cilíndrico de permissividade ϵ_r , diâmetro D e comprimento L colocados entre as placas metálicas, onde o diâmetro destas placas são consideravelmente maiores que D , e a razão D/L é próxima de 2:1 – para que haja maior definição do modo TE_{011} , sem perturbação provocada por modos adjacentes – a equação característica para o modo é dada pela Equação 30 (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017):

$$\alpha \frac{J_0(\alpha)}{J_1(\alpha)} = -\beta \frac{K_0(\beta)}{K_1(\beta)} \quad (30)$$

onde J_m e K_m são, respectivamente, funções de Bessel de primeira e segunda espécie; α e β são parâmetros que dependem das propriedades dielétricas, do comprimento de onda ressoante dentro do DR, da geometria da amostra e podem ser representados pelas Equações 31 e 32 (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017):

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda_0} \left[\varepsilon_r - \left(\frac{\ell \lambda_0}{2L} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (31)$$

$$\beta = \frac{\pi D}{\lambda_0} \left[\left(\frac{\ell \lambda_0}{2L} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \quad (32)$$

em que λ_0 é o comprimento de onda ressoante no espaço livre e ℓ representa as variações longitudinais do campo ao longo do eixo. Hakki e Coleman (1960) concluíram que a equação característica é uma equação transcendental e propuseram um método gráfico para a sua resolução. A relação entre α e β , para o modo TE₀₁₁, é dada pela Equação 33:

$$\varepsilon_r = 1 + \left(\frac{c}{\pi D f} \right)^2 (\alpha^2 + \beta^2) \quad (33)$$

onde c é a velocidade da luz e f é a frequência de ressonância (CHEN *et al.*, 2004). Desse modo, para uma amostra com dimensões conhecidas, a parte real da permissividade pode ser calculada a partir da determinação da frequência do modo TE₀₁₁. O uso de materiais de alta ε_r facilita o processo de miniaturização de circuitos ou dispositivos, pois o comprimento de onda dentro do DR é inversamente proporcional à raiz quadrada da permissividade, de acordo com a Equação 34:

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon_r}} \quad (34)$$

onde λ_d é o comprimento de onda no dielétrico, λ_0 é o comprimento de onda no vácuo e ε_r é a permissividade dielétrica real (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

Para ressoar no modo fundamental mais simples, a dimensão do dielétrico deve ser um múltiplo inteiro de meio comprimento de onda, logo, caso haja redução no comprimento de onda, as dimensões físicas do ressoador também devem ser reduzidas. A velocidade relativa com que um sinal elétrico pode viajar pelo material é determinada pela permissividade e o

comprimento de onda é reduzido por um fator de $\sqrt{\varepsilon_r}$ quando a onda penetra o dielétrico (SEBASTIAN, 2008).

A $\text{tg } \delta$, mais empregada na faixa de micro-ondas como fator de qualidade (Q) (MOHANAN; MRIDULA, 2017), também pode ser calculado pelo método de Hakki-Coleman (1960):

$$\text{tg } \delta = \frac{A}{Q_0} - BR_s \quad (35)$$

$$A = 1 + \frac{W}{\varepsilon_r} \quad (36)$$

$$B = \left(\frac{\ell\lambda}{2L}\right)^3 \frac{1+W}{30\pi^2\varepsilon_r\ell} \quad (37)$$

$$W = \frac{J_1^2(\alpha_1)}{K_1^2(\beta_1)} \times \frac{K_0(\beta_1)K_2(\beta_1) - K_1^2(\beta_1)}{J_1^2(\alpha_1) - J_0(\alpha_1)J_2(\alpha_1)} \quad (38)$$

$$R_s = \sqrt{\frac{\pi f_1 \mu}{\sigma}} \quad (39)$$

onde Q_0 é o fator de qualidade não carregado do DR, W é a razão da energia do campo elétrico armazenado, σ é a condutividade da placa condutora, R_s é a resistência da superfície das placas e a permeabilidade (μ) para um metal não magnético é $4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ (SEBASTIAN, 2008).

Na prática, o fator de qualidade é aproximadamente igual ao recíproco da perda dielétrica, representada pela Equação 40 (CHEN *et al.*, 2017; MOHANAN; MRIDULA, 2017):

$$Q = \frac{1}{\text{tg } \delta} \quad (40)$$

A maioria dos trabalhos publicados – com vários exemplos já citados na subseção 1.2.1 – apresenta o fator de qualidade como $Q \times f$ (ou Qf), sendo f a frequência de ressonância, que é inversamente proporcional ao tamanho das amostras e suas permissividades. As dimensões do cilindro utilizados nas medições variam muito em todos estes estudos, entretanto, o valor de Q pode ser calculado a partir do Qf reportado (CHEN *et al.*, 2017).

1.3.2.2 Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f)

A propriedade que indica o quanto a frequência de ressonância varia com a mudança da temperatura e, portanto, determina a estabilidade térmica de um DR é o seu

coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f). Decerto, a estabilidade térmica de um material que integrará um equipamento eletrônico é um parâmetro chave para estudos de aplicação (SEBASTIAN, 2008). Contudo, sabe-se que grande parte das cerâmicas possuem τ_f essencialmente distante de zero, que seria a característica ideal. Para aplicações reais, é comum a adição de uma outra cerâmica com valor de τ_f de sinal oposto, ou por meio de uma substituição iônica, em uma fase de interesse – seja porque apresente alta ϵ_r , baixa $\text{tg } \delta$, ou outra propriedade relevante (CHEN *et al.*, 2017).

O τ_f é experimentalmente medido pela análise da flutuação da frequência de ressonância quando a temperatura é lentamente variada, sendo calculado de acordo com a Equação 41 (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012):

$$\tau_f = \frac{1}{f_i} \times \frac{\Delta f}{\Delta T} \times 10^6 \quad (41)$$

onde Δf é a variação da frequência de ressonância (GHz); ΔT , a variação da temperatura (°C); f_i , a frequência inicial (GHz) e a unidade para o τ_f é ppm °C⁻¹. O τ_f tem relação com a variação da constante dielétrica com a temperatura e o coeficiente de expansão linear (α_L) do ressonador, e a relação matemática existente é dada pela Equação 42 (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012):

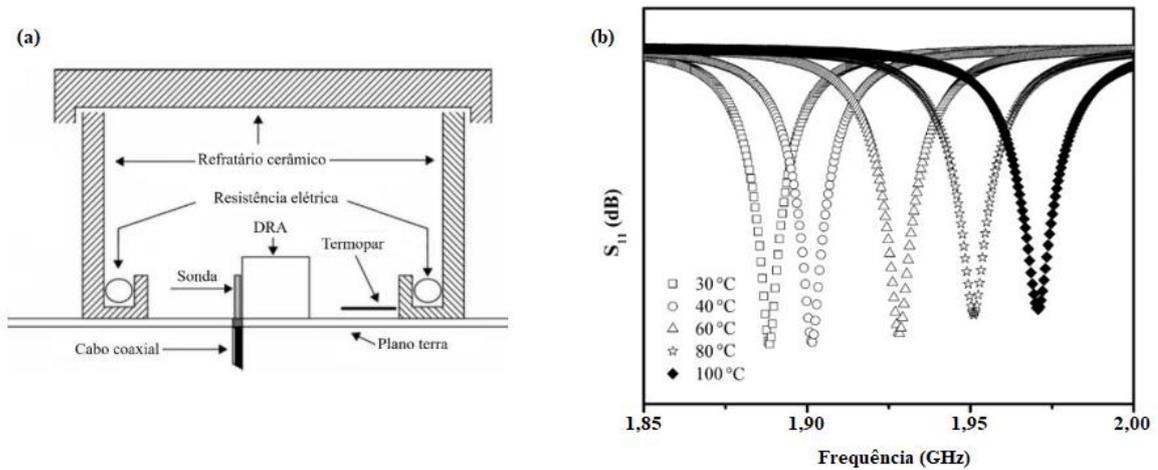
$$\tau_f = -\alpha_L - \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (42)$$

onde τ_ϵ é o coeficiente de temperatura da permissividade. O valor de α_L é usualmente positivo, em torno de +10 ppm °C⁻¹ para a maioria dos materiais cerâmicos utilizados como DR, o que aponta a influência significativa do τ_ϵ sobre o τ_f (SEBASTIAN, 2008).

Dentre alguns métodos que podem ser utilizados para obter o τ_f na região de micro-ondas, destaca-se o proposto por Nishikawa *et al.* (1987), no qual um DR de baixa $\text{tg } \delta$ é colocado numa cavidade metálica e realiza-se o monitoramento do modo TE_{01δ}. Entretanto, a análise pode ser comprometida devido a dilatação da cavidade com o aumento da temperatura. Descrito na subseção anterior, o método de Hakki-Coleman (1960), melhorado por Courtney (1970), é um dos mais conhecidos e amplamente utilizado para o cálculo do τ_f a partir do deslocamento do modo TE₀₁₁ com o aumento da temperatura. Contudo, existe uma limitação neste método para amostras com alta $\text{tg } \delta$ ($> 10^{-2}$), pois a observação da frequência de ressonância fica comprometida devido a convolução do modo TE₀₁₁ com outros modos adjacentes (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

Silva, Fernandes e Sombra (2012) desenvolveram um método novo para a medida do τ_f em micro-ondas, a partir do monitoramento do modo $HE_{11\delta}$ com variação da temperatura. Está bem estabelecido na literatura que em uma antena ressoadora dielétrica (DRA) cilíndrica lateralmente alimentada por uma sonda coaxial, o modo $HE_{11\delta}$ é excitado e o modo dominante. A Figura 13 apresenta o arranjo experimental para a análise do τ_f (a) e os gráficos da variação que a frequência de ressonância sofre com a mudança de temperatura (b). A partir dos dados obtidos nestes gráficos, é possível calcular o τ_f pelo uso da Equação 41.

Figura 13 – Esquema experimental para medida do τ_f (a) e o deslocamento da frequência do modo $HE_{11\delta}$ em função da variação de temperatura



Fonte: adaptada de (SEBASTIAN; SILVA; SOMBRA, 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar, nas regiões de radiofrequência e micro-ondas, as propriedades dielétricas da matriz cerâmica $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ e dos compósitos formados por diferentes adições de CaTiO_3 .

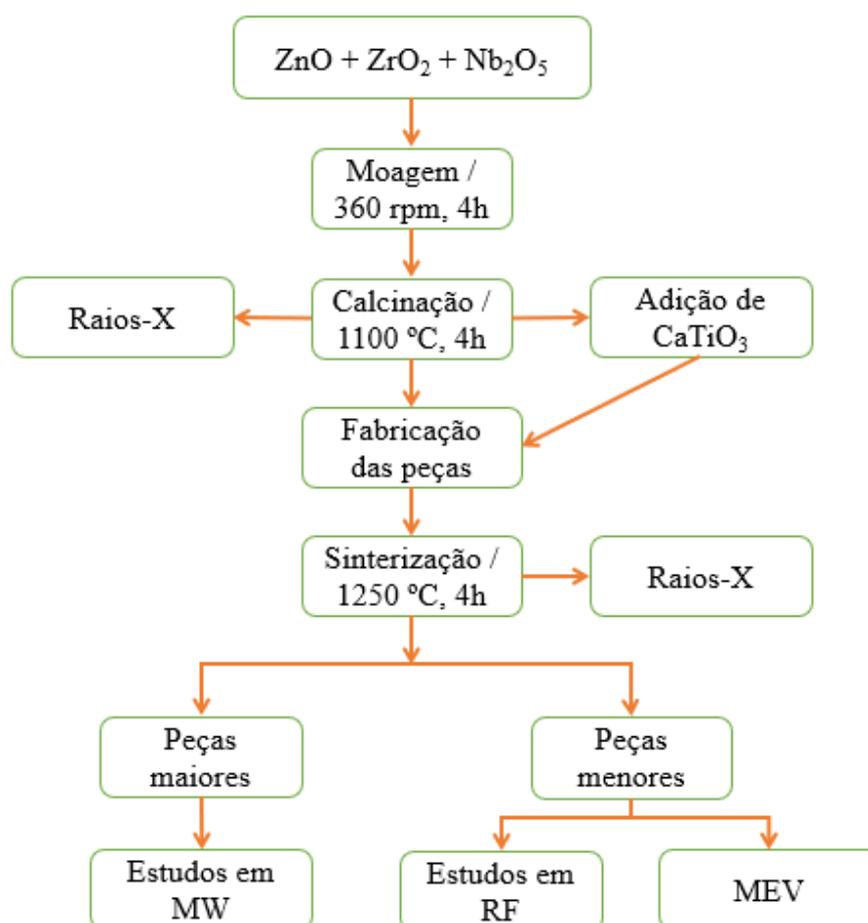
2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar a fase cerâmica $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ e promover a adição de CaTiO_3 em diferentes concentrações para a produção dos compósitos cerâmicos;
- Estudar as propriedades dielétricas destes materiais nas regiões de radiofrequência e micro-ondas;
- Analisar a estabilidade térmica das diferentes amostras sintetizadas em radiofrequência, por meio do TCC, e em micro-ondas, por meio do τ_f , além de obter um compósito cerâmico com τ_f próximo de zero.
- Investigar o funcionamento das cerâmicas preparadas como antena ressoadora dielétrica (DRA) através da simulação computacional.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os reagentes, equipamentos e outros materiais, além das técnicas experimentais e softwares utilizadas no desenvolvimento deste estudo estão descritos nesta seção. A Figura 14 apresenta um fluxograma que resume as etapas experimentais que compõe a metodologia para elaboração da tese.

Figura 14 – Fluxograma ilustrativo das etapas experimentais



Fonte: elaborada pelo autor.

3.1 Reagentes

A síntese da fase cerâmica ZnZrNb₂O₈ foi realizada a partir dos óxidos dos metais que o compõe. Foi utilizado CaTiO₃ comercial para a formação dos compósitos com o ZnZrNb₂O₈. Todos os reagentes utilizados apresentavam alto grau de pureza e suas informações são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Lista de reagentes utilizados, com suas respectivas fórmulas químicas, procedência e pureza

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza
Óxido de Zinco	ZnO	Vetec	99%
Óxido de Zircônio	ZrO ₂	Sigma-Aldrich	99%
Pentóxido de Nióbio	Nb ₂ O ₅	Sigma-Aldrich	99,9%
Titanato de Cálcio	CaTiO ₃	Sigma-Aldrich	99,9%

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Preparação da fase ZnZrNb₂O₈

Os processos de moagem dos óxidos foram realizados em moinho do tipo planetário modelo Pulverisette 6 (Fritsch), com a utilização de esferas de zircônia em recipientes de poliacetal. Foram utilizados fornos tipo mufla para as etapas de calcinação e sinterização das amostras. A pesagem dos reagentes foi realizada em balança analítica de alta precisão (0,1 mg).

O método da reação de estado sólido, também chamado de método cerâmico convencional, foi utilizado para a síntese da fase ZnZrNb₂O₈, de acordo com metodologia adaptada da literatura (LI *et al.*, 2016a; TANG *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2015; ZHANG; ZHAO; HAITAO, 2015). Uma mistura de ZnO, ZrO₂ e Nb₂O₅ foi preparada, pesando-se as quantidades apropriadas de cada óxido para a obtenção de 10,0 g da fase de interesse. Em seguida, os óxidos foram colocados em recipientes de poliacetal, juntamente com esferas de zircônia, e levados para moagem mecânica de alta energia em moinho planetário durante 4h a uma velocidade de 360 rpm. Este procedimento, conhecido como cominuição, é realizado com o objetivo de homogeneizar a mistura dos óxidos e diminuir o tamanho dos grãos para obter um aumento significativo da superfície de contato entre as partículas e consequente diminuição da energia da reação para a formação da fase de interesse (RAHAMAN, 2017).

O pó resultante da moagem foi transferido para um cadinho de porcelana e levado a forno resistivo para realização do processo de calcinação. Os óxidos foram calcinados a 1100 °C durante 4 h, com taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹. Após o processo de calcinação, as amostras foram encaminhadas para análise de difração de raios-X para confirmar

a formação da fase $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$. A reação de obtenção da cerâmica $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$, a partir do método cerâmico convencional, é descrita conforme a Equação 43:



3.3 Fabricação das peças cerâmicas

As amostras preparadas formam conjuntos de peças, sendo um destes conjuntos composto apenas por ZZNO e os demais, de peças fabricadas a partir de uma série de compósitos formados entre o ZZNO e o CTO, nas proporções de 4, 10, 13, 14, 20 e 40% (m/m) de CTO. As peças de ZZNO e dos compósitos ZZNO-CTO, moldadas em forma cilíndrica, foram confeccionadas em duas alturas diferentes e mesmo diâmetro. A Tabela 3 apresenta a identificação das amostras preparadas, a relação percentual entre as massas das fases $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ e CaTiO_3 para a formação de cada compósito. As concentrações indicadas na tabela abaixo foram escolhidas com base na possibilidade de lograr a composição em que o τ_f fosse igual a zero, supondo que esta propriedade variasse de modo hipoteticamente linear com a variação da concentração de CTO adicionada à amostra.

Tabela 3 - Identificação das amostras cerâmicas produzidas

Amostra	Composição da amostra
ZZNO	$\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$
ZC4	(0,96) $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ – (0,04) CaTiO_3
ZC10	(0,90) $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ – (0,10) CaTiO_3
ZC13	(0,87) $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ – (0,13) CaTiO_3
ZC14	(0,86) $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ – (0,14) CaTiO_3
ZC20	(0,80) $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ – (0,20) CaTiO_3
ZC40	(0,60) $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ – (0,40) CaTiO_3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a confecção das peças menores, utilizou-se aproximadamente 1,00 g de material, que sofreu um processo de prensagem uniaxial a, aproximadamente, 111,0 MPa, durante 5 min. Na produção das peças maiores, aproximadamente 5,62 g de material foi prensado uniaxialmente também durante 5 min a 166,5 MPa. As peças menores – em torno de 1,15 mm de altura e 13 mm de diâmetro – e as peças maiores – em torno de 8 mm de altura e 13,5 mm de diâmetro – foram utilizadas para realizar as medidas em radiofrequência e micro-

ondas, respectivamente. A prensagem dos pós para a confecção das peças cerâmicas foi feita com uma prensa hidráulica. Por último, seguiu-se com a etapa de sinterização das peças em forno resistivo. As amostras foram dispostas sobre um refratário recoberto com alumina e sinterizadas a 1250 °C, durante 4 h, com taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹, segundo metodologia adaptada de Li *et al.* (2015c) e Lyu *et al.* (2016).

3.4 Difractometria de raios X

Após a calcinação da amostra contendo a mistura estequiométrica de ZnO, ZrO₂ e Nb₂O₅, o pó resultante deste processo foi levado para análise de difração de raios-X, para confirmação da obtenção do ZZNO. Também foram levadas para a realização das análises de raios-X, as amostras de ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40, obtidas após o processo de sinterização das peças cilíndricas dos compósitos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X, do Condomínio de Laboratórios (MultiLab) da Universidade Federal de Sergipe, utilizando um difratômetro Rigaku RINT PC DMAX Ultima+, equipado com monocromadores para radiação K α do cobre (Cu) cujo o comprimento de onda é aproximadamente igual a 1,5406 Å, na faixa de ângulo de Bragg de 20° ≤ 2θ ≤ 80°. Os dados obtidos com as medidas de difração de raios-X foram tratados utilizando o banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e o *software* GSAS, e refinados de acordo com o método de Rietveld (1969). Os padrões de difração para o ZnZrNb₂O₈ foram obtidos do *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, sob o *ICSD Collection Code* 195589.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Fabricadas as peças cilíndricas do ZZNO e dos compósitos com CTO, as amostras foram levadas para análise de MEV. A preparação das amostras consistiu em organizá-las em uma placa metálica, seguido de recobrimento com uma camada nanométrica de ouro, utilizando-se um metalizador modelo Quorum® QT150ES.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas a partir de um microscópio modelo Quanta 450 FEG (FEI). Os ensaios foram conduzidos na Central Analítica, na Universidade Federal do Ceará.

3.6 Medidas em radiofrequência

As medidas na região de radiofrequência foram realizadas em um analisador de impedância modelo SI1260 (Solartron), controlado por computador, na faixa de 1Hz a 10MHz, com variação de temperatura de 40 a 420 °C (313 a 693 K). Os ensaios de espectroscopia de impedância foram realizados para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 com o objetivo de analisar a influência das adições de CTO em diferentes concentrações nas propriedades dielétricas em radiofrequência. A realização do estudo com a variação de temperatura permite que sejam estudadas algumas propriedades, como a energia de ativação (E_a) e o coeficiente de variação da capacitância com a temperatura (TCC), calculadas de acordo com as Equações 27 e 29, apresentadas no item 1.3.1.1.

3.7 Medidas em micro-ondas

Para as medidas na região de micro-ondas, mais especificamente para o estudo da estabilidade térmica das amostras, os ensaios foram realizadas em analisador de rede modelo N5230A (Agilent Technologies), com cabo coaxial conectado a *probe* de transmissão e recepção, acoplados a um sistema desenvolvido por Silva, Fernandes e Sombra (2012). Os valores de τ_f foram calculados através da análise do gráfico de frequência do modo $HE_{11\delta}$ contra temperatura, variando-se de 25 a 80 °C, onde o valor do coeficiente angular da reta é utilizado obter o valor de τ_f de acordo com a Equação 41, indicada no item 1.3.2.2. Os valores de permissividade dielétrica, da tangente de perda dielétrica e do fator de qualidade foram calculados, em temperatura ambiente, a partir da frequência de ressonância do modo TE_{011} de acordo a metodologia de Hakki-Coleman (1960). Os experimentos foram realizados em analisador de rede modelo PNA-L N5230C (Agilent Technologies).

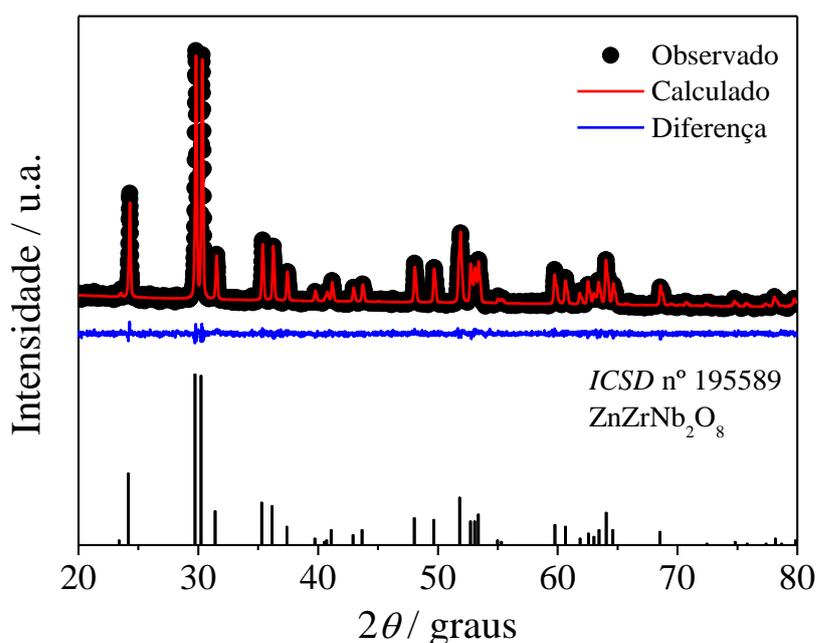
A simulação computacional das DRAs foi realizada mediante o programa *High Frequency Structure Simulator* (HFSSTM) versão 13.0 (Ansys Inc.), sendo utilizados os valores de ϵ_r e $\text{tg } \delta$ obtidos experimentalmente pelo método de Hakki-Coleman como ponto de partida para as simulações. Através das simulações, pode-se estimar diversos parâmetros de uma antena, como diagramas de radiação, diretividade e ganho, dentre outros (PIRES JÚNIOR, 2014).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios X

A caracterização do ZZNO é necessária para constatar o sucesso na obtenção da cerâmica desejada. Após a etapa de calcinação, o material resultante foi levado para análise de difração de raios-X e o resultado foi submetido ao refinamento e comparado ao padrão obtido na base de dados do *ICSD* (*collection code* nº 195589). A Figura 15 apresenta os difratogramas com as intensidades observadas nas medidas, calculadas a partir do refinamento, a diferença entre ambas, além do difratograma padrão para o ZZNO.

Figura 15 - Difratogramas observado, calculado e a diferença entre ambos, para a fase ZZNO pura, calcinada a 1100 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

A comparação entre o difratograma observado experimentalmente e o padrão de difração para o ZZNO indica a presença de picos nas mesmas posições e com intensidades relativas semelhantes, mas a formação da fase de interesse necessita de confirmação, que foi realizada através do refinamento. A Tabela 4 descreve os parâmetros de rede e de refinamento obtidos pelo método matemático dos mínimos quadrados desenvolvido por Rietveld (1969). Os parâmetros de rede e de refinamento mostram que a metodologia utilizada para a síntese do ZZNO foi eficaz para a obtenção desta cerâmica, pois os valores de R_p e R_{wp} , ambos abaixo de

10%; R_{Bragg} abaixo de 9% e S próximo do valor mínimo esperado igual a 1,00, estão de acordo com os valores aceitáveis para um refinamento eficiente (ABBAS *et al.*, 2017; MENG *et al.*, 2019; PAIVA *et al.*, 2016). Portanto, a análise das figuras de mérito indica que uma única fase de estrutura monoclinica – com os ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ < \beta$ e os valores de $a \neq b \neq c$ – foi sintetizada com êxito e está de acordo com os resultados obtidos por outros autores, como descrito por Li *et al.* (2015c) e Pan *et al.* (2016).

Tabela 4 - Parâmetros de refinamento para a amostra de ZZNO

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Parâmetros de rede	4,81	5,68	5,08	90,00	91,35	90,00
	R_p (%)	R_{wp} (%)	S	R_{Bragg} (%)		
Parâmetros de refinamento	2,88	3,63	1,07	6,37		

Fonte: Elaborada pelo autor.

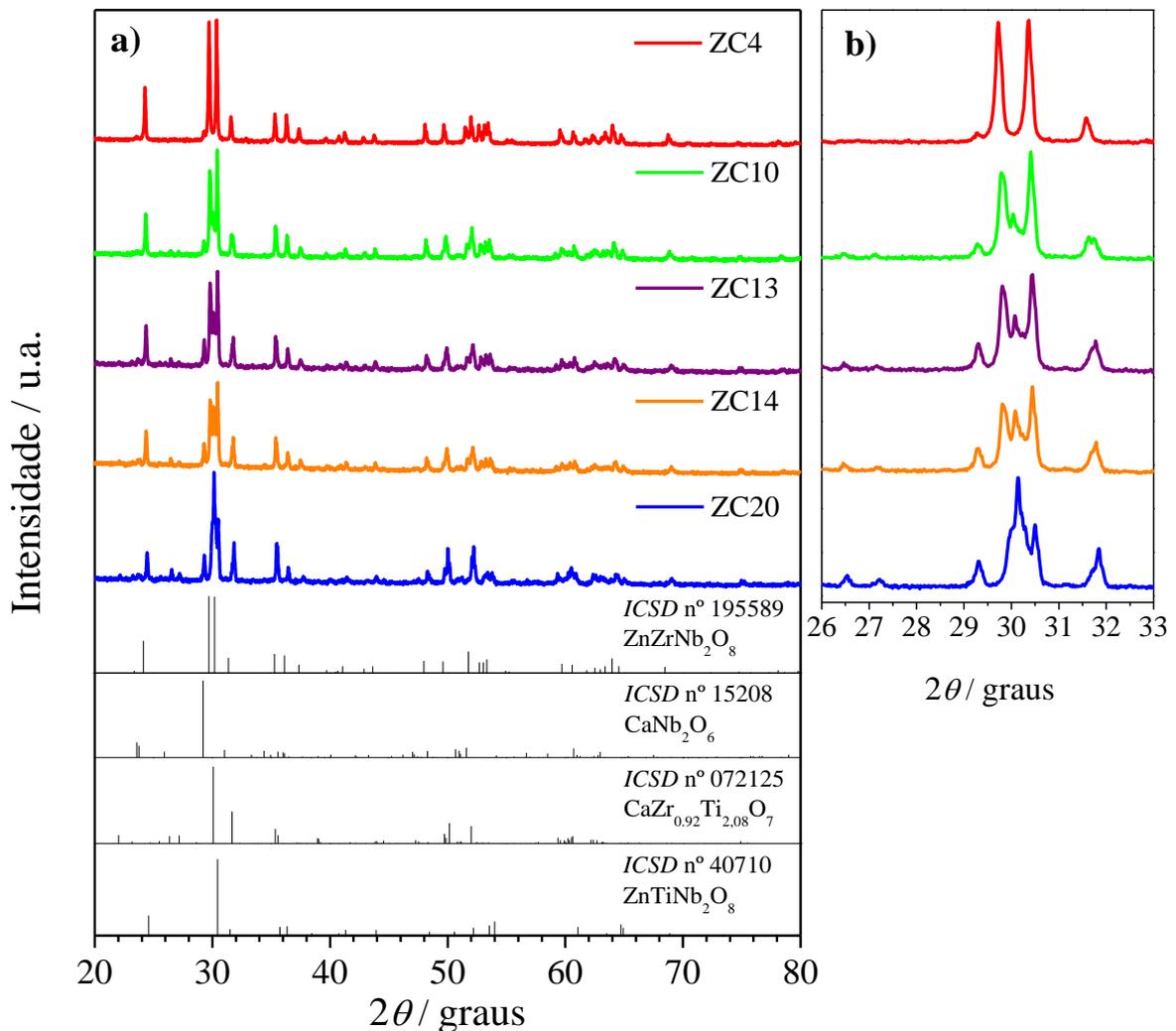
A densidade relativa (d_r), parâmetro que indica o grau de densificação de uma cerâmica, do ZZNO foi avaliada por meio do valor da densidade teórica (d_t) obtida do refinamento e da densidade aparente (d_a) do ZZNO, calculada pela técnica de picnometria. Pelo uso da Equação 44, calculou-se um alto valor de d_r para o ZZNO, igual a 96,3%, sendo que $d_a = 5,42 \text{ g cm}^{-3}$ e $d_t = 5,63 \text{ g cm}^{-3}$. Admite-se que ótimas densificações são obtidas quando d_r tem valor próximo de 100%, que é o valor obtido para monocristais, pois esta característica tem grande influência nas propriedades dielétricas da cerâmica (SILVA, 2012).

$$d_r = \frac{d_a}{d_t} \times 100\% \quad (44)$$

Confirmada a obtenção da fase ZZNO, foram iniciados os ensaios para o desenvolvimento das cerâmicas compostas pela adição de diferentes quantidades de CTO ao ZZNO sintetizado. Posteriormente à etapa de sinterização, as amostras adicionadas também foram analisadas por DRX. A Figura 16 apresenta (a) os difratogramas para o as cerâmicas formadas pela adição de 4, 10, 13, 14 e 20 % (m/m) de CTO, juntamente com alguns padrões cristalográficos de referência utilizados na análise destes resultados, e (b) uma ampliação para melhor visualização dos gráficos no intervalo $26^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$. Com base nos gráficos apresentados, é possível inferir que há a formação de fases secundárias oriundas de reações

químicas entre as diferentes concentrações de ZZNO e CTO definidas, pois observa-se perfis de difratograma inicialmente semelhantes ao perfil do padrão de ZZNO para as amostras com menor concentração de CTO, que vão se diferenciando deste padrão à medida que a concentração de CTO aumenta nas amostras, porém sem apresentar qualquer pico característico do padrão cristalográfico do CTO. Essa condição caracteriza a formação de soluções sólidas ao invés de compósitos, pois não há somente a presença de picos das fases de origem (PIRES JÚNIOR, 2014).

Figura 16 – (a) Difratogramas para as amostras ZC4, ZC10, ZC13, ZC14 e ZC20, sinterizadas a 1250 °C durante 4 h e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹ e (b) ampliação dos difratogramas na faixa entre 26° e 33°



Fonte: Elaborada pelo autor.

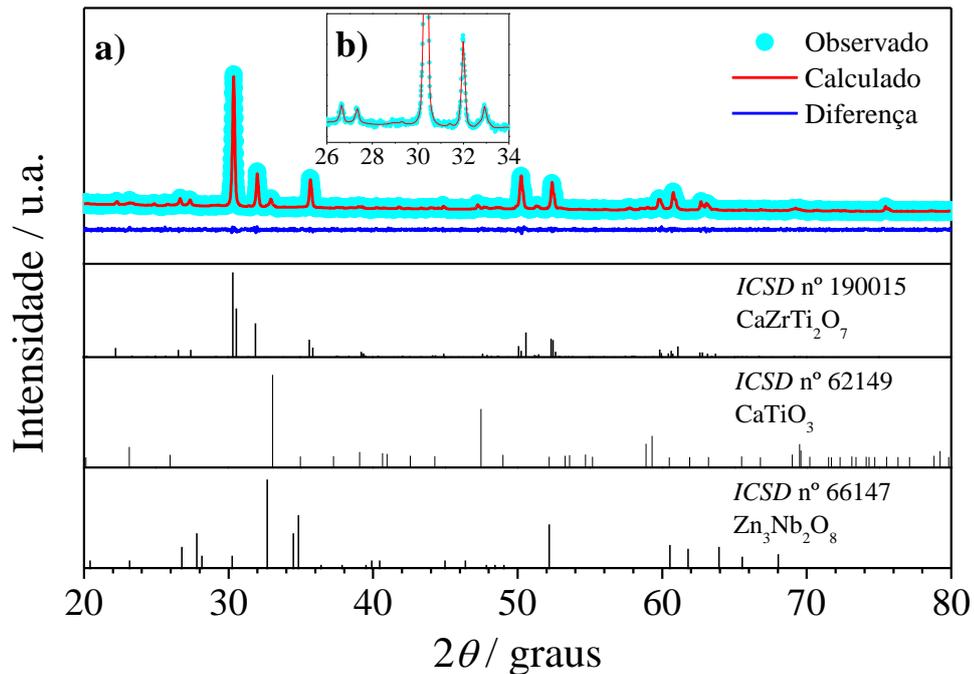
Uma investigação acerca das prováveis fases secundárias presentes nas amostras foi realizada e concluiu-se que houve a possível formação de novas fases em todas as amostras,

além da presença do ZZNO e/ou do CTO. Para todas as amostras, a presença de um pico em torno de $29,3^\circ$, que aumenta de intensidade com a maior porcentagem de CTO adicionado, é um forte indício da formação da fase CaNb_2O_6 . Alguns trabalhos publicados na literatura relatam a formação de CaNb_2O_6 ao tentar produzir compósitos cerâmicos utilizando fases à base de niobato e CTO. Sales (2016) obteve resultado semelhante ao tentar produzir compósitos cerâmicos utilizando fases à base de niobato de bismuto (BiNbO_4) e CTO e Zhang *et al.* (2021) também obteve a fase secundária CaNb_2O_6 ao sintetizar compósitos pela adição de CTO à matriz cerâmica $\text{CoZrNb}_2\text{O}_8$. Com relação à fase $\text{CaZr}_{0,92}\text{Ti}_{2,08}\text{O}_7$, sua identificação se dá através dos picos formados em $30,1^\circ$ aproximadamente, exibidos pelas fases ZC10, ZC13, ZC14 e ZC20, mas a presença de $\text{CaZr}_{0,92}\text{Ti}_{2,08}\text{O}_7$ na amostra ZC4 não pode ser descartada devido à possibilidade de sobreposição dos picos desta fase com os do ZZNO e também pela necessidade de balanceamento dos cátions presentes inicialmente no ZZNO e no CTO. Por fim, a formação da fase $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ para todas as amostras justifica-se pelos mesmos argumentos descrita anteriormente, pois o pico de maior intensidade desta fase coincide com uma das duas intensidades principais do ZZNO, o que também leva à possibilidade de sobreposição. Lyu *et al.* (2016) reportaram a entrada de íons Ti^{+4} na estrutura do ZZNO com a consequente formação da fase ixiolita $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$ ao tentar sintetizar compósitos à base de ZZNO e TiO_2 .

A Figura 17 exibe os gráficos (a) observado experimentalmente e calculado a partir do refinamento de Rietveld e a diferença entre ambos, além dos padrões difratométricos para as fases cristalinas presentes na solução sólida obtida no ZC40 e (b) uma ampliação para melhor visualização dos gráficos no intervalo $26^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$. A formação de fases secundárias também ocorreu para esta amostra e, desta vez, foi possível identificar a presença do CTO na composição, porém não ficou evidenciada a presença do ZZNO, indicando que esta fase reagiu completamente com o CTO durante o processo de sinterização. O refinamento foi realizado com sucesso, no qual constatou-se a presença das fases $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, CaTiO_3 e $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, nas proporções de 83,80%, 9,61% e 6,59% respectivamente, com valores para os parâmetros de refinamento $R_p = 4,06$, $R_{wp} = 3,18$, $R_{Bragg} = 5,77$ e $S = 1,04$. O nível de densificação para a amostra em questão pode ser avaliado utilizando-se a Equação 44, sendo a d_r para o ZC40 igual a 85,8%, já que o valor da d_t foi igual $4,43 \text{ g cm}^{-3}$ e a d_a , calculada experimentalmente, igual a $3,80 \text{ g cm}^{-3}$. Para os compósitos, a d_t é calculada pela média ponderada das densidades teóricas, obtidas por meio do refinamento de Rietveld, de cada fase presente na composição. A diminuição da densificação, quando se compara as amostras ZC40 e ZZNO, é explicada pela presença do CTO e pela formação do $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ em alta concentração, pois estas fases possuem

maior temperatura de sinterização e as densidades relativas de monocristal destas fases são bem menores em relação ao ZZNO.

Figura 17 – (a) Difratomogramas observado, calculado e a diferença entre ambos, para a fase ZC40, sinterizada a 1250 °C durante 4 h e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C min⁻¹ e (b) ampliação dos difratogramas na faixa entre 26° e 34°



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura

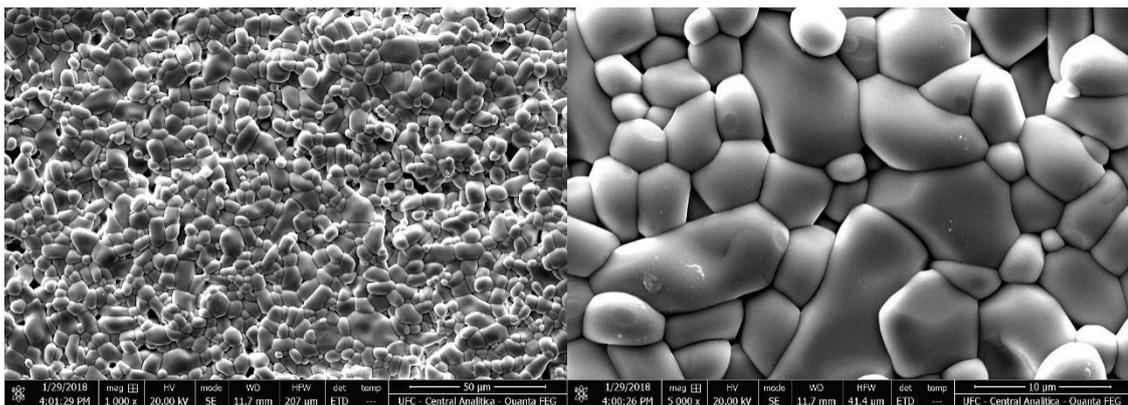
Ensaio de MEV foram realizados para analisar a morfologia superficial das amostras em estudo. As Figuras 18, 19, 20, 21 e 22 apresentam as micrografias produzidas para o ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 respectivamente, sinterizados a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X. Todas as amostras exibiram a presença de grãos com tamanhos variados e contornos bem definidos, características de materiais de natureza policristalina (SALES, 2016), e a morfologia se torna mais irregular com aumento da fração de CTO utilizado para a preparação da amostra.

O resultado obtido para a amostra de ZZNO puro (Figura 18) condiz com aqueles obtidos por outros autores, para condições de sinterização similares (1250 °C e 4h) (WU *et al.*, 2016; ZHAO; ZHANG, 2016a). Para as amostras preparadas pela adição de CTO ao ZZNO, é possível visualizar a presença de grãos que não se assemelham à morfologia do ZZNO, ilustrada na Figura 18, nem a do CTO (PIRES JÚNIOR, 2014; SALES, 2016; WANG *et al.*, 2010;

WONG; HASSAN; HASHIM, 2013), como a presença, por exemplo, de grãos em forma de bastões nas amostras ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40, que se devem a formação de fases secundárias, corroborando com os resultados obtidos por DRX.

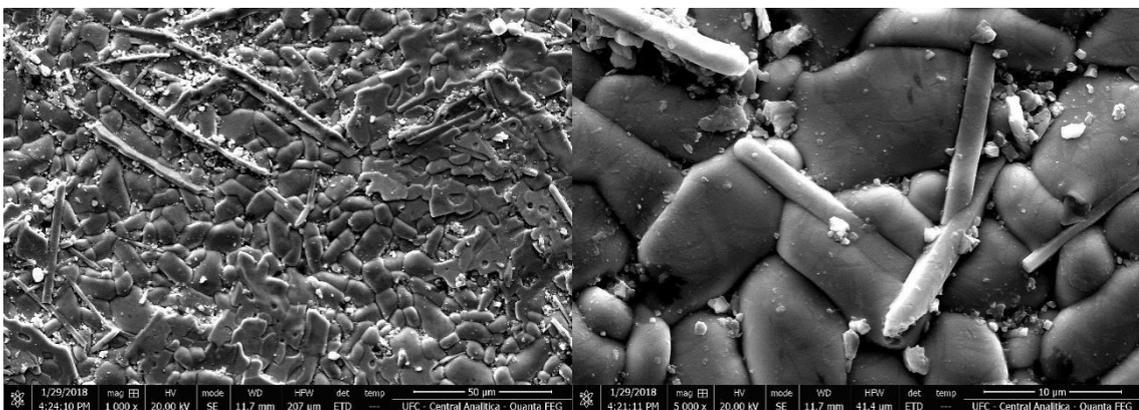
As micrografias do ZZNO, ZC4 e ZC10 mostraram grãos de tamanhos variados, bem conectados e com pouca presença de poros, no geral, o que implica em um bom grau de densificação alcançado (JONGPRATEEP *et al.*, 2018), conforme demonstrado para o ZZNO a partir do cálculo d_f durante a discussão dos resultados de DRX, onde este parâmetro atingiu valor acima de 96%. Já para as amostras ZC20 e ZC40, é possível observar o aumento da presença de poros, que está relacionada a maior formação de fases secundárias que, possivelmente, necessitam de condições mais ajustadas para o aumento da densificação, com maior tempo e/ou temperatura de sinterização, por exemplo.

Figura 18 – Micrografias do ZZNO sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X



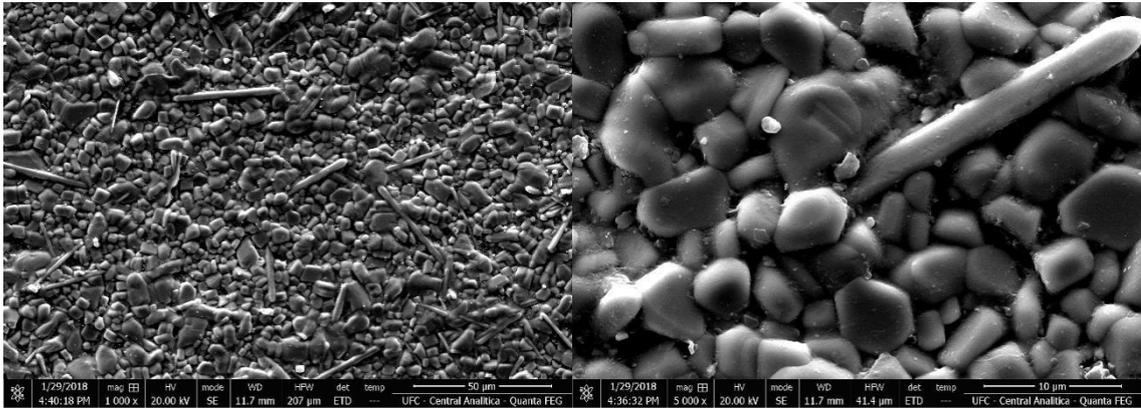
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 – Micrografias do compósito ZC4 sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X



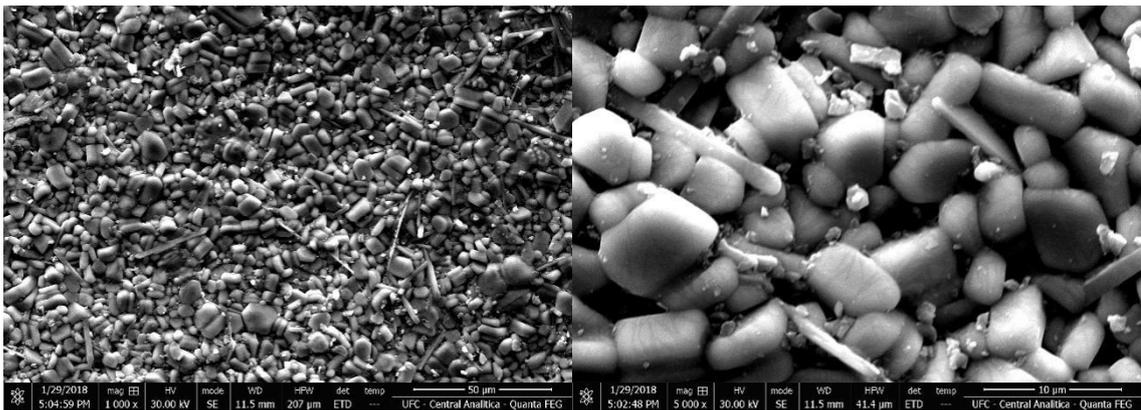
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 – Micrografias do compósito ZC10 sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X



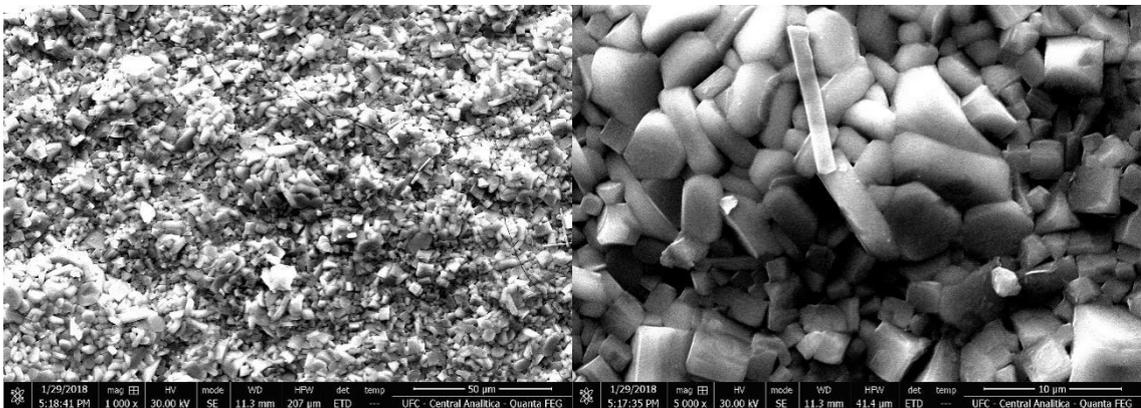
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21 – Micrografias do compósito ZC20 sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 – Micrografias do compósito ZC40 sinterizado a 1250 °C durante 4h, com ampliações de 1000X e 5000X



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Análise dielétrica em radiofrequência

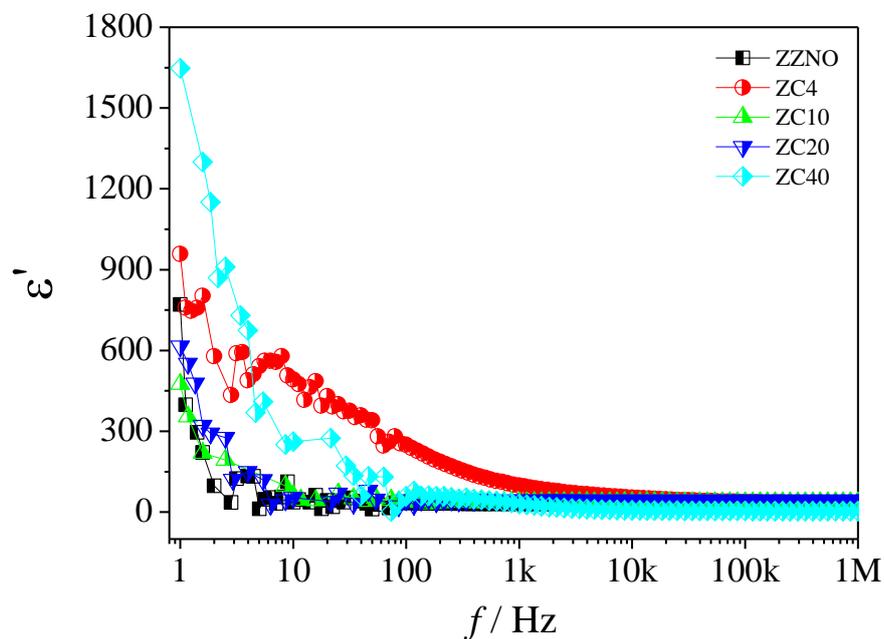
Para estudar as propriedades dielétricas do ZZNO e dos compósitos formados com diferentes adições de CTO, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância. A caracterização dos materiais fornece informações sobre propriedades como a permissividade dielétrica e a tangente de perda, por exemplo, e o estudo desses parâmetros é fundamental pois muitos dispositivos eletrônicos atuam na faixa de radiofrequência. Os resultados obtidos para o ZZNO são inéditos na literatura, já que não foi encontrado nenhum trabalho que reportasse estudos sobre este material na região de radiofrequência até a elaboração deste trabalho. As análises de cada amostra foram realizadas com variação de temperatura de 40 a 420 °C. Para todas as amostras, a interpretação dos resultados na região de radiofrequência em baixas frequências e em baixas temperaturas, foram comprometidas devido ao alto nível de ruído das medidas, tornando os gráficos muito dispersos em alguns casos. O ruído ocorre porque em baixa frequência, e também em baixa temperatura, temos baixa energia fornecida ao sistema, evidenciando a limitação das análises nessas condições.

Com relação às propriedades dielétricas em radiofrequência, a análise dos gráficos de ϵ' podem indicar a fenômenos de relaxação e transições de fases em materiais cerâmicos. A Figura 23 apresenta o gráfico da parte real da permissividade dielétrica (ϵ') medida a 40 °C, na faixa de frequência entre 1 Hz e 1 MHz, para o ZZNO e demais amostras adicionadas de CTO. Analisando o gráfico obtido, a permissividade tende a diminuir com o aumento da frequência na região de baixas frequências. Para todas as amostras, é possível observar uma queda acentuada nos valores de ϵ' , que podem estar associadas a processos de relaxação dielétrica ou com o ancoramento de cargas entre a superfície da amostra e o eletrodo, levando a um aumento da constante dielétrica em baixas frequências. Nas regiões de frequência mais alta, os valores de ϵ_r' tendem a manter-se constantes devido aos dipolos que não conseguem acompanhar a frequência do campo elétrico aplicado, ao contrário de quando estão submetidos a menores frequências, onde os dipolos possuem tempo suficiente para se organizarem de acordo com o campo elétrico, sofrendo maior polarização (ROBERT; KOWALSKI; GOMES, 2009). Os maiores valores de ϵ' foram encontrados em $f = 1$ Hz para todas as amostras, sendo o maior valor igual a 1647,0 para o ZC40 e o ZZNO apresentou $\epsilon' = 771,0$.

Pode-se verificar, ainda, que a permissividade não se mostrou dependente da concentração de CTO adicionada, já que as amostras ZC40 e ZC4 apresentam maior ϵ' entre as adições, até frequências próximas a 10 Hz, seguidas pelo ZZNO e as amostras ZC20 e ZC10. Entre 10 Hz e 10 kHz, o ZC4 passa a apresentar os maiores valores de ϵ' . Este comportamento

condiz com a análise de difração de raios-X e está relacionado à composição das amostras, onde foi observado que houve a reação química entre o ZZNO e o CTO com formação de fases secundárias em diferentes proporções durante a etapa de sinterização. Por exemplo, para a amostra ZC40, a ϵ' é certamente influenciada pela quantidade de CTO em sua composição, sendo esta fase conhecida por apresentar altos valores de permissividade, da ordem de 10^3 em baixas frequências (SILVA, 2012).

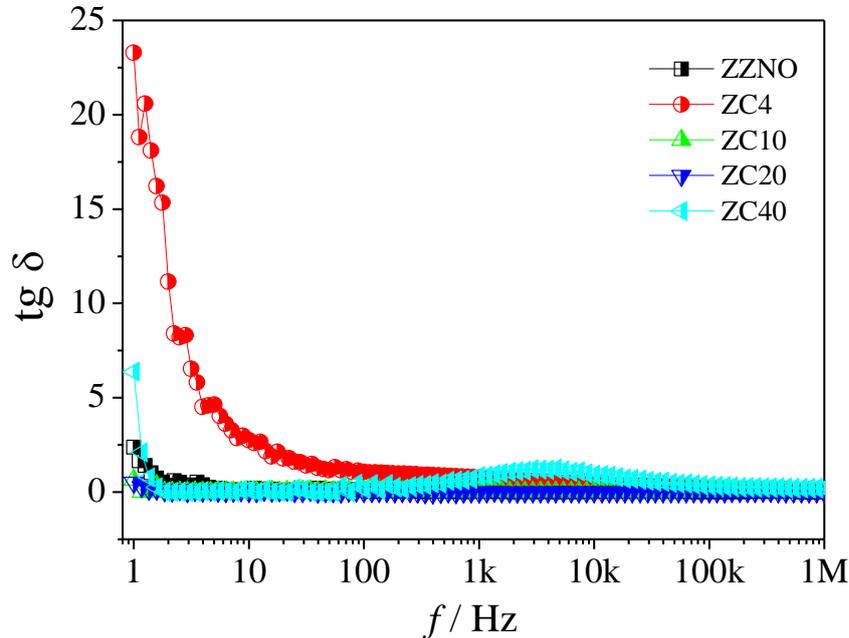
Figura 23 – Permissividade dielétrica (ϵ') em função da frequência para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 a 40 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos da tangente de perda ($\text{tg } \delta$) em função da frequência, a 40 °C, para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 podem ser visualizados na Figura 24. De maneira similar a ϵ' , as maiores perdas dielétricas foram obtidas em baixas frequências. O maior valor de $\text{tg } \delta$ foi obtido para o ZC4 em 1 Hz, igual a 23,29, seguido da amostra ZC40, 6,38. A $\text{tg } \delta$, em 1 Hz, para o ZZNO foi 2,38. Valores de $\text{tg } \delta$ maiores do que 1 indicam que a energia armazenada pelo material é menor do que a energia dissipada, ou seja, $\epsilon'' > \epsilon'$ (Equação 9). Os menores valores de $\text{tg } \delta$ foram obtidos próximo a 1 MHz, com o ZZNO apresentando $\text{tg } \delta = 2,13 \times 10^{-3}$ sendo o menor valor calculado. Para as demais amostras, a $\text{tg } \delta$ foi sempre maior do que $8,53 \times 10^{-3}$ (ZC10, $f = 1$ MHz). Seguindo com a avaliação da ϵ' e da $\text{tg } \delta$, a Tabela 5 apresenta os valores de ϵ' e $\text{tg } \delta$ em 1 kHz e 100 kHz para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 em diferentes temperaturas.

Figura 24 – Tangente de perda ($\text{tg } \delta$) em função da frequência para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 a 40 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em geral, fica evidenciado que o aumento da temperatura promove tanto o aumento da permissividade quanto da tangente de perda. Os resultados de ϵ' não indicaram nenhum processo de transição de fase na faixa de temperatura estudada, e o aumento nos valores de ϵ' podem estar associados a processos de condução termoativados. Quanto à influência da adição de CTO à matriz ZZNO, fica evidente mais uma vez que não há uma relação entre a quantidade adicionada com a variação dos valores de ϵ' e $\text{tg } \delta$, devido à formação de fases secundárias. Destas, apenas as cerâmicas CaNb_2O_6 – que possui $\epsilon' = 18,0$ e $\text{tg } \delta = 5,00 \times 10^{-2}$, a 40 °C e 100 kHz (LI *et al.*, 2015a) – presente nas amostras ZC4, ZC10 e ZC20, e o CTO – $\epsilon' = 75,0$ e $\text{tg } \delta = 3,00 \times 10^{-1}$, a 250 °C e 100 kHz (WONG; HASSAN; HASHIM, 2013) – têm estudos sobre propriedades dielétricas em radiofrequência relatados na literatura. Para as demais fases sugeridas nos resultados de difração de raios-X, não foram encontrados relatos das suas propriedades dielétricas na região de radiofrequência. Para ser considerada uma cerâmica promissora para uso em dispositivos de radiofrequência, esta deve apresentar $\epsilon' > 7$ e perdas dielétricas da ordem de 10^{-1} e 10^{-2} (PIRES JÚNIOR, 2014). Portanto, devido aos altos valores de ϵ' ($> 28,0$) e valores de $\text{tg } \delta$ baixos, no geral, todas as amostras analisadas até aqui tornam-se atrativas para aplicação em RF.

Tabela 5 – Valores de tangente de perda e permissividade dielétrica para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 em função da temperatura em 1 kHz e 100 kHz

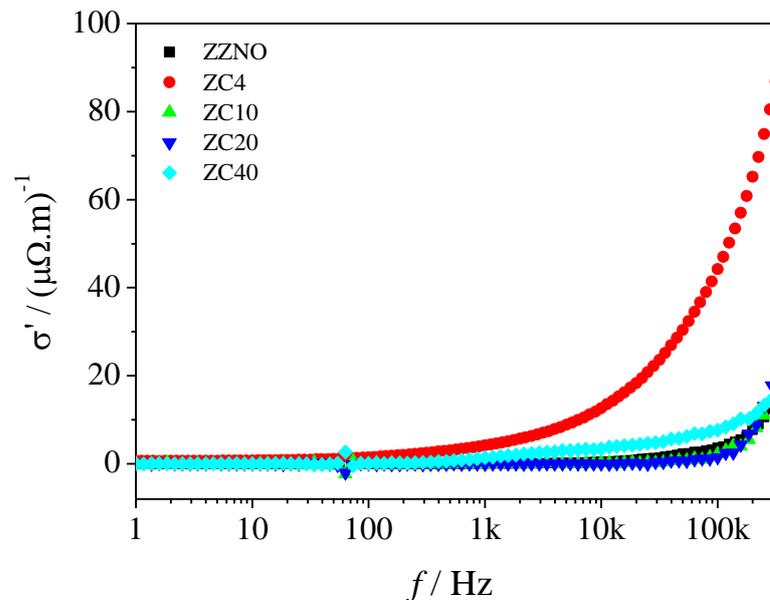
ZZNO		ZC4		ZC10		ZC20		ZC40		
<i>f</i> = 1 kHz										
T (°C)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)
40	30,4	3,42	98,4	76,20	35,8	1,91	45,0	1,27	29,9	83,00
140	28,9	12,80	34,7	6,50	36,1	0,38	44,7	2,52	59,7	6,65
240	30,1	33,33	39,5	20,70	36,6	1,20	44,0	0,79	58,7	1,35
340	34,3	16,80	75,7	147,00	41,4	11,50	46,4	8,78	60,6	5,61
360	35,8	27,80	88,3	223,00	42,2	16,50	48,5	17,40	61,0	7,43
380	37,6	47,60	103,0	339,00	43,4	31,00	50,2	42,30	63,0	12,00
400	40,0	106,00	117,0	506,00	47,8	50,80	53,4	184,00	65,6	25,50
420	42,1	286,00	130,0	684,00	49,4	99,30	59,0	1240,0	69,7	61,20
<i>f</i> = 100 kHz										
T (°C)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)	ϵ'	$\text{tg } \delta$ ($\times 10^{-2}$)
40	28,6	2,38	37,4	21,30	35,8	1,12	44,2	1,01	4,1	34,00
140	28,6	2,30	32,4	1,96	35,8	0,88	43,7	0,70	9,6	119,00
240	29,0	1,45	33,3	2,82	36,0	1,18	43,6	1,54	49,0	34,50
340	28,6	0,73	37,9	14,90	36,6	2,14	43,8	1,96	56,3	7,05
360	28,5	0,66	40,0	20,30	37,2	2,89	43,9	2,40	56,9	4,06
380	28,4	0,71	42,8	27,00	37,5	3,49	44,4	3,20	57,4	2,92
400	30,9	6,01	46,1	35,10	37,9	4,66	44,9	5,88	57,7	2,81
420	31,2	8,98	48,8	42,50	38,5	5,56	46,0	18,50	58,9	4,22

Fonte: Elaborada pelo autor.

Se assumirmos que toda perda dielétrica se deve à condutividade, esta pode ser calculada de acordo com a relação empírica $\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'' = \omega \epsilon_0 \epsilon' \text{tg } \delta$ (DUTTA; BHARTI; SINHA, 2008; SALES, 2016). A Figura 25 apresenta os gráficos da condutividade (σ') em função da frequência, a 40 °C, para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40. A análise dos diagramas revela, de maneira geral, o aumento da σ' em relação ao aumento da frequência,

com aumento exponencial da σ' a partir de 1 kHz para o ZC4 e, para as demais amostras, próximo a 100 kHz.

Figura 25 – Condutividade (σ') em função da frequência, a 40 °C, para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como foi observado para a ϵ' e $\text{tg } \delta$, não existe correlação linear entre a quantidade de CTO nas amostras e a variação de σ' . Entre 1 e 100 Hz, a σ' permanece praticamente constante para todas as amostras. A partir daí, a σ' do ZC4 começa a apresentar uma grande variação com o aumento da frequência. A variação da σ' , para as amostras ZZNO, ZC10 e ZC20, é mínima entre 1 Hz e 40 kHz. Somente a partir de 100 kHz, pode-se observar uma variação significativa da condutividade para estas amostras. Este comportamento é esperado para condutividade do tipo corrente alternada (σ'_{ac}), de acordo com a lei de Jonscher (1977) descrita pela Equação 26. Os valores de σ' em 1 Hz medidos em diferentes temperaturas foram posteriormente utilizados para o cálculo da energia de ativação (E_a), de acordo com a Equação 27 e comparados com os resultados obtidos para essa mesma propriedade, calculados a partir dos estudos acerca da parte imaginária do módulo elétrico.

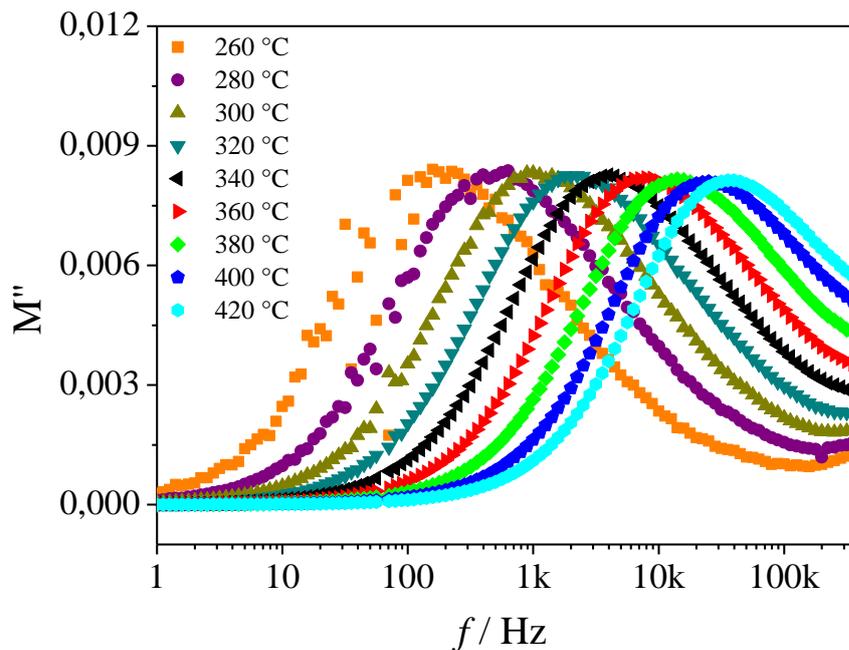
A análise do módulo elétrico pode fornecer informações sobre o mecanismo de transporte elétrico, relaxação dielétrica, dinâmica de íons em relação a frequência, etc. A Figura 26 ilustra os gráficos do módulo imaginário (M'') pela frequência em diferentes temperaturas para a amostra ZC4. Os espectros de M'' para as amostras ZZNO, ZC10, ZC20 e ZC40 seguiram

a mesma tendência de ZC4. Para um material com tempo de relaxação τ , o gráfico do M'' vs. f apresenta um máximo, da mesma maneira que a ϵ'' exibe um pico para um processo de relaxação dielétrica (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

Para a região de frequências menores do que a frequência de pico ($f_{\text{máx}}$), os portadores de carga podem se mover por longas distâncias, enquanto na região de frequências maiores do que $f_{\text{máx}}$ os portadores de carga estão confinados em poços de potencial e apenas podem se mover em curtas distâncias (PIRES JÚNIOR, 2014). Os picos de relaxação observados no gráfico da Figura 26 se deslocam para maiores frequências com o aumento da temperatura, fornecendo condições para o estudo do processo de relaxação. Assim como ocorre com a condutividade, a variação da $f_{\text{máx}}$ com a temperatura obedece a relação de Arrhenius, e a partir dessas análises é possível obter os valores da E_a , que é a energia necessária para que um processo de condução ou de polarização ocorra no material (SILVA, 2020). As E_a , obtidas a partir dos estudos relacionados ao M'' , foram calculadas de acordo com a Equação 45 e a Tabela 6 apresenta os valores de energia de ativação (E_a), calculados a partir da frequência de pico ($f_{\text{máx}}$) do M'' para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40.

$$\ln f_{\text{max}} = \ln f_0 - \left(\frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (45)$$

Figura 26 – Parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para a amostra ZC4 em diferentes temperaturas



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 – Valores de energia de ativação para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40, calculadas a partir do módulo elétrico ($E_{a/M''}$) e da condutividade ($E_{a/\sigma}$).

	ZZNO	ZC4	ZC10	ZC20	ZC40
$E_{a/M''}$ (eV)	1,95	1,06	1,65	3,44	1,33
$E_{a/\sigma}$ (eV)	1,98	1,06	1,37	3,11	1,51

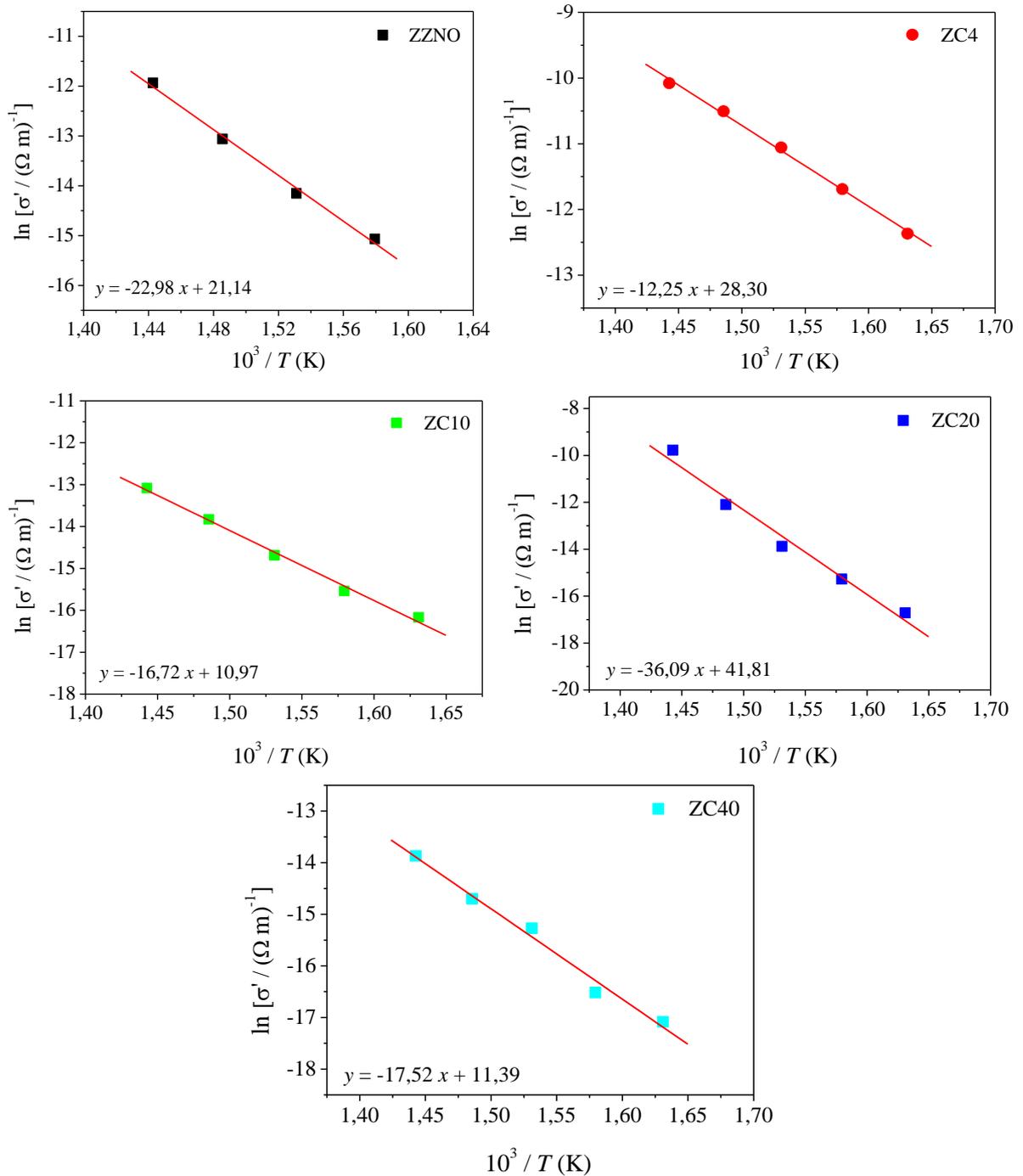
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 27 apresenta os gráficos de $\ln \sigma'$ vs. $10^3 T^{-1}$ para todas as amostras, em que os pontos foram obtidos das análises da σ' na frequência de 1 Hz, realizadas na faixa de temperatura entre 340 e 420 °C. O ZZNO apresentou valores quase idênticos de E_a , sendo 1,95 e 1,98 eV para os cálculos a partir do módulo e da condutividade, respectivamente. Para fins de comparação, podemos citar que o CTO comercial apresenta E_a igual a 1,28 eV (PAIVA *et al.*, 2019) e necessita de menor quantidade de energia, em relação ao ZZNO, para que ocorram os processos termoativados. Pela proximidade entre as E_a calculadas pela análise do módulo imaginário e da condutividade para todas as amostras, podemos concluir que nos processos termoativados de condução e relaxação é possível que se tenha os mesmos tipos de portadores de cargas envolvidos.

As eletrocerâmicas podem ser consideradas como capacitores de múltiplas camadas que, em geral, consistem de densas camadas consideradas como regiões relativamente mais condutivas (grãos) com σ'_1 , ϵ'_1 e espessura d_1 , separadas por finas camadas relativamente mais resistivas (contornos de grãos) com σ'_2 , ϵ'_2 e d_2 (BOUCHET; KNAUTH; LAUGIER, 2006; KIDNER *et al.*, 2005; KOOPS, 1951). A Figura 28 apresenta os diagramas de Nyquist em diferentes temperaturas para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40. A análise destes gráficos permite avaliar o efeito que as regiões de grão, contorno de grão e a interface amostra-eletrodo causam nas propriedades elétricas do material. A interpretação dos resultados abaixo de 340 °C foram prejudicadas pelo alto nível de ruído, principalmente em baixas frequências.

O aumento da temperatura leva à diminuição dos valores da parte imaginária (Z'') e da parte real (Z') da impedância. As amostras produzidas a partir da adição de CTO ao ZZNO tiveram diminuição significativa da impedância em relação ao ZZNO. O ZC4 apresenta os menores valores, comportamento já esperado devido aos maiores valores de condutividade apresentados anteriormente.

Figura 27 – Diagramas de $\ln \sigma'$ vs. $10^3 T^{-1}$ para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 analisadas entre 340 e 420 °C e $f = 1$ Hz, para o cálculo das energias de ativação

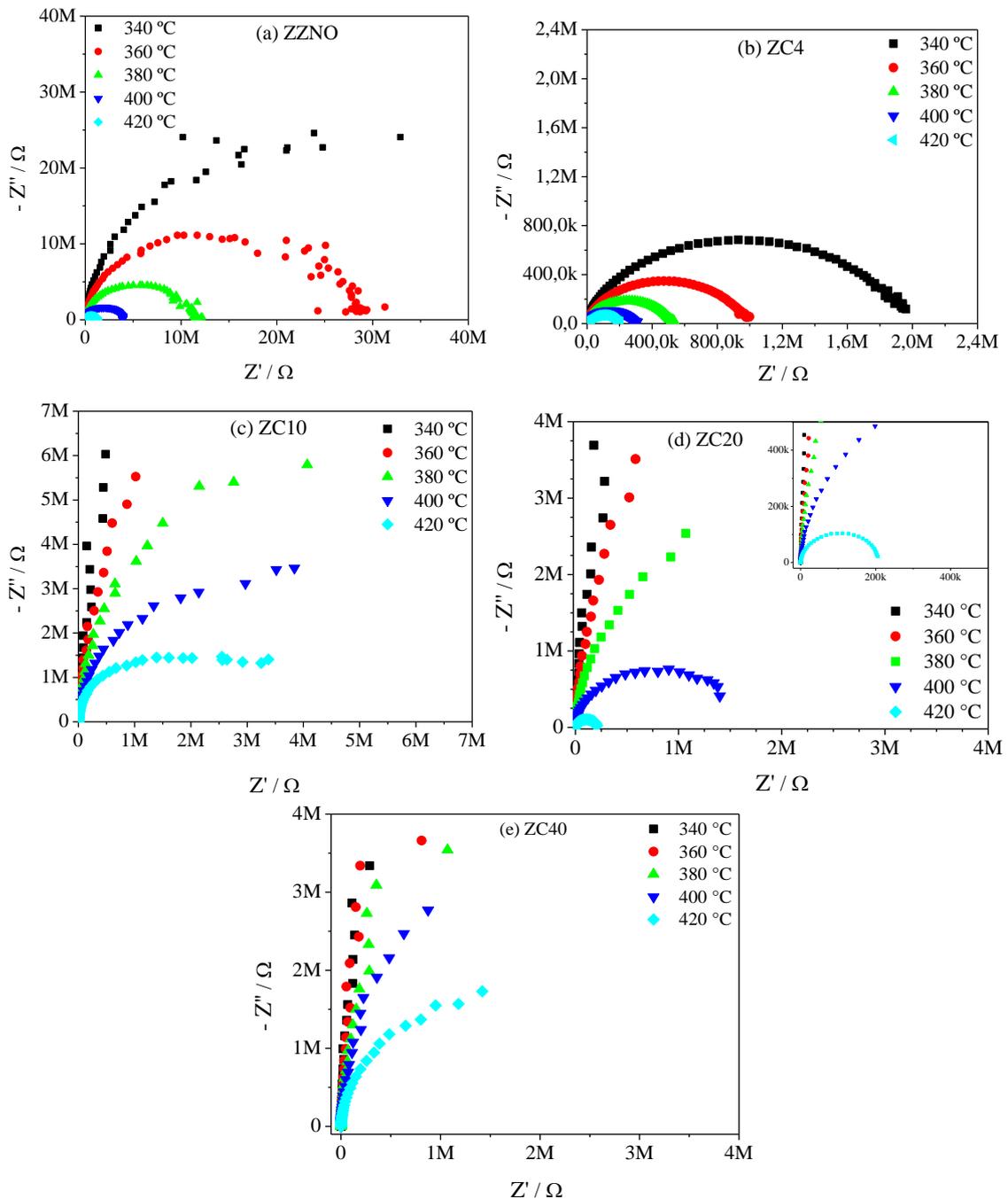


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os arcos observados nos gráficos, mesmo que incompletos, são formados pela sobreposição de dois semicírculos relacionados às contribuições do grão e do contorno de grão na impedância, e é possível ainda a existência de um terceiro semicírculo característico da interação eletrodo-amostra, na região de mais baixas frequências (NCIB *et al.*, 2018). Nas demais amostras, apenas um semicírculo irregular ficou evidente, pois houve a sobreposição

dos semicírculos característicos dos efeitos de grão, contorno de grão e de eletrodo. O achatamento dos arcos presente em todas as amostras caracteriza a existência de um modelo de relaxação do tipo não-Debye (NCIB *et al.*, 2018; PIRES JÚNIOR, 2014).

Figura 28 – Diagramas de Nyquist para as amostras (a) ZZNO, (b) ZC4, (c) ZC10, (d) ZC20 e (e) ZC40, medidas entre 340 e 420 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

Circuitos elétricos equivalentes são comumente utilizados nas análises de impedância, para modelar o comportamento elétrico dos materiais. Embora as amostras tenham

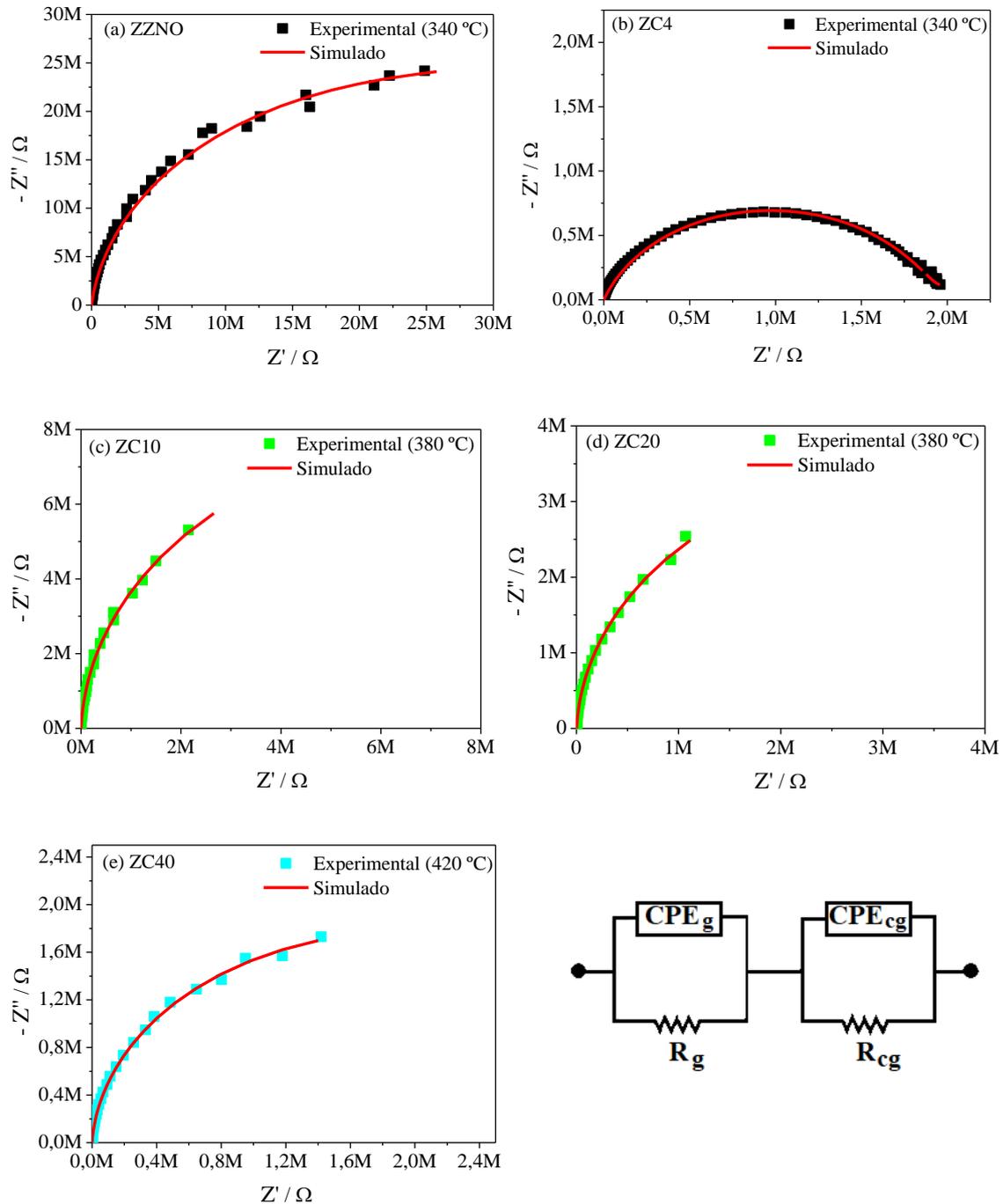
apresentado diferenças em seu comportamento, um único tipo circuito equivalente foi apropriado para satisfazer as modelagens para todas as amostras. O circuito equivalente proposto consiste em duas combinações de componentes ligados em série, formados por uma resistência (R) em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), em que uma dessas combinações está relacionada com os efeitos do grão (R_g e CPE_g) e a outra, com o contorno de grão (R_{cg} e CPE_{cg}). A Figura 29 apresenta os diagramas de Nyquist para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 e o circuito equivalente utilizado para as simulações. As simulações foram realizadas para as menores temperaturas onde fosse possível verificar visualmente a formação dos semicírculos. Cada combinação R - CPE dá origem a um semicírculo na impedância complexa e os valores da resistência e da capacitância são responsáveis pelas suas posições relativas. No modelo de circuito proposto, as contribuições capacitivas são atribuídas ao CPE . A impedância do CPE é dada por:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (46)$$

onde q é um fator de proporcionalidade e n é um expoente que varia de 0 a 1 e caracteriza o comportamento do CPE , como resistor ($n = 0$) ou capacitor ($n = 1$). Para valores entre 0 e 1, o comportamento é descrito como capacitivo e resistivo simultaneamente.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros calculados pela simulação a partir do circuito equivalente proposto para as análises de impedância. O ZZNO possui os maiores valores de R_g e R_{cg} e valores de n bem próximos de 1, indicando uma alta contribuição capacitiva para a impedância. As demais amostras apresentaram alterações significativas os efeitos resistivos e capacitivos do grão e do contorno de grão, em relação ao ZZNO. Porém, essas alterações não possuem relação direta com a quantidade de CTO adicionada devido as grandes diferenças nas composições das amostras, como elucidado nos resultados de difração de raios-X. O ZC4 possui menores valores de R_g e R_{cg} do que as amostras ZC20 e ZC40. Geralmente, resistência e capacitância do contorno de grão são maiores do que a do grão (PIRES JÚNIOR, 2014), entretanto, as amostras ZC4 e ZC40 apresentaram valores de R_g menores que os de R_{cg} , que corroboram com os maiores valores de σ' obtidos para essas amostras.

Figura 29 – Diagramas de Nyquist experimentais e simulados para (a) ZZNO e (b) ZC4 a 340 °C, (c) ZC10 e (d) ZC20 a 380 °C, (e) ZC40 a 420 °C e o circuito equivalente proposto



Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 7 – Parâmetros dos elementos do circuito equivalente para todas as amostras.

Amostra	R_g (M Ω)	CPE_g		R_{cg} (M Ω)	CPE_{cg}	
		q_g	n_g		q_{cg}	n_g
ZZNO	6,5	$1,3 \times 10^{-10}$	0,96	44,3	$5,0 \times 10^{-11}$	0,99
ZC4	1,9	$5,0 \times 10^{-10}$	0,79	0,5	$1,0 \times 10^{-6}$	0,51
ZC10	0,9	$9,3 \times 10^{-9}$	0,77	15,5	$4,1 \times 10^{-11}$	0,99
ZC20	4,5	$6,9 \times 10^{-11}$	1,00	7,6	$5,6 \times 10^{-10}$	0,89
ZC40	2,8	$1,2 \times 10^{-10}$	0,96	1,3	$4,8 \times 10^{-10}$	1,00

Fonte: Elaborada pelo autor

O coeficiente de temperatura da capacitância é uma importante análise da estabilidade térmica de um material na região de radiofrequência. Por meio desta análise é possível verificar o grau de influência que a diminuição ou aumento da temperatura causa nas propriedades dielétricas do material. A Tabela 8 apresenta os valores do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) para as amostras de ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 em diferentes frequências.

Tabela 8 - Valores de TCC para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40 em diferentes frequências

Frequência (Hz)	TCC _{ZZNO} (ppm °C ⁻¹)	TCC _{ZC4} (ppm °C ⁻¹)	TCC _{ZC10} (ppm °C ⁻¹)	TCC _{ZC20} (ppm °C ⁻¹)	TCC _{ZC40} (ppm °C ⁻¹)
100	-1307,19	-14146,01	778,39	-490,20	423,95
1k	-869,12	-13224,93	278,56	-663,87	14843,75
10k	-781,25	-10537,19	46,17	-106,61	37186,63
100k	-162,87	-6502,53	93,11	-71,38	6389,53
1M	0	-2452,32	0	-106,16	1715,69

Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise dos resultados mostra que o ZZNO, ZC4 e ZC20 apresentaram valores de TCC negativos, enquanto as amostras ZC10 e ZC40 apresentaram valores positivos. De modo geral, com o aumento da frequência, os valores de TCC tendem a variar em direção ao zero.

Este é o valor ideal para o TCC, pois indica que a variação da temperatura a qual o material está submetido, não causa alterações em suas propriedades. As amostras ZZNO e ZC10 apresentaram valores de $-1307,19 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $778,39 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ a 100 Hz, respectivamente, e atingiram o valor de TCC igual a zero na frequência de 1 MHz. Assim, estas amostras são ótimas opções para aplicações em dispositivos eletrônicos que demandem alta estabilidade térmica em RF, na citada frequência (SALES, 2016; VASCONCELOS *et al.*, 2021).

Para as amostras ZC4, ZC20 e ZC40 não foi calculado um valor próximo de zero nas frequências estudadas. Apesar de não terem alcançado o valor ideal para o TCC, essas amostras podem encontrar aplicação em outros tipos de dispositivos, como sensores térmicos, que tem o seu funcionamento baseado em grandes oscilações na capacitância com a variação da temperatura (MORAIS, 2018). É possível ainda conseguir maior estabilidade térmica em outras faixas de frequência, a partir da fabricação de compósitos com adições diferentes de CTO ao ZZNO. Por exemplo, uma amostra entre 4 e 10% de CTO pode alcançar valores de TCC próximo de zero entre 100 e 1 kHz de frequência. Os valores de TCC para o ZC4 são negativos, enquanto para o ZC10 são positivos, indicando que entre essas composições é provável alcançar o valor ideal para o TCC.

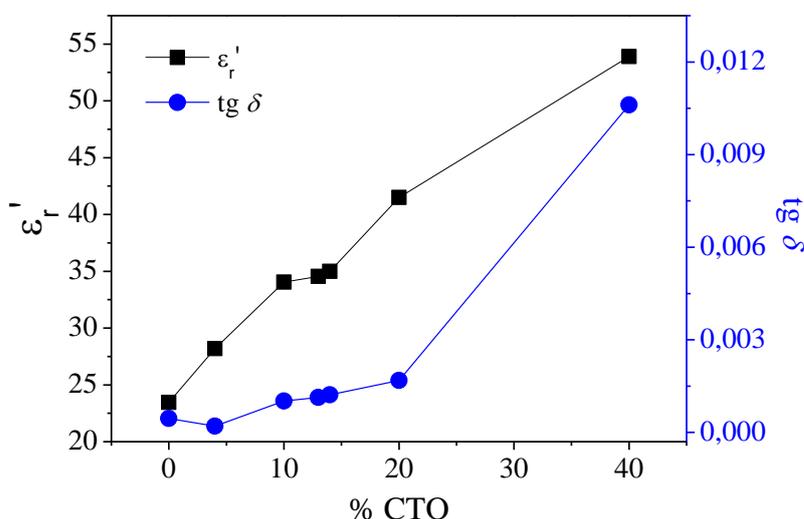
4.4 Análise em micro-ondas

4.4.1 Propriedades dielétricas em micro-ondas

Para os estudos acerca do comportamento dielétrico na região de micro-ondas, o método de Hakki-Coleman (1960) foi empregado para obter os valores de ϵ_r e de $\text{tg } \delta$ para o ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40. As amostras ZC13 e ZC14 foram preparadas, posteriormente às demais, e incluídas na investigação das propriedades em micro-ondas devido à possibilidade de alcançar menores valores de τ_f dentre as amostras estudadas, que é um dos objetivos desse estudo e será discutido posteriormente. A Figura 30 ilustra os gráficos da permissividade e da tangente de perda em função da porcentagem em massa de CTO adicionada para a preparação das amostras e a Tabela 9 apresenta a relação raio-altura (r/h) – onde um valor próximo de um é necessário para a identificação do modo TE_{011} – os valores de ϵ_r , $\text{tg } \delta$, frequência do modo TE_{011} (f_0) e o fator de qualidade (Q_f) obtidos para o todas as amostras citadas anteriormente. A ϵ_r e a $\text{tg } \delta$ foram calculadas considerando-se a aproximação da permeabilidade magnética igual a um e da tangente de perda magnética igual a zero, uma vez que as amostras são especificamente dielétricas (SALES, 2016).

De acordo com o gráfico, a ϵ_r aumenta à medida em que há acréscimo da porcentagem de CTO adicionado às amostras, fato que também é observado na análise dos valores de $\text{tg } \delta$, sendo a única exceção observada para a mostra ZC4, que apresentou $\text{tg } \delta$ menor em relação ao ZZNO. O valor de ϵ_r obtido para o ZZNO está de acordo com aqueles reportados por outros pesquisadores, como o resultado de $\epsilon_r = 26,7$ obtido por Zhao e Zhang (2016a) e $\epsilon_r = 27,0$, por Wu e Kim (2016). O ZZNO é conhecido por apresentar valores muito baixos de perda dielétrica, ou seja, altos valores de Qf . A maioria dos artigos publicados não fornece os valores de $\text{tg } \delta$, mas é possível realizar o cálculo aproximado a partir do Qf e da faixa de frequência indicada pelos autores para o estudo da perda dielétrica, e assim afirmar de modo seguro que os valores de $\text{tg } \delta$ para o ZZNO são da ordem de 10^{-4} (WU; KIM, 2016; ZHAO; ZHANG, 2016a), semelhante ao valor obtido neste trabalho. A $\text{tg } \delta$ e o Qf são grandezas inversas, relacionadas com a eficiência energética do ressoador. Enquanto a $\text{tg } \delta$ representa a dissipação de energia elétrica devido a diversos processos físicos, o Qf indica a energia elétrica armazenada no ressoador em relação ao total de potência dissipada (POOLE; DARWAZEH, 2016).

Figura 30 - Variação da ϵ_r e da $\text{tg } \delta$ dielétrica em função da porcentagem em massa de CTO na composição das amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40



Fonte: Elaborada pelo autor.

O aumento dos valores de ϵ_r para ZC4, ZC10, ZC13, ZC14 e ZC20 devem estar relacionados à presença das fases $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$, que tem ϵ_r igual a 34,3 (KIM; KIM; HONG, 2000), e $\text{CaZr}_{0,92}\text{Ti}_{2,08}\text{O}_7$, apesar de não existirem relatos anteriores sobre as propriedades dielétricas desta cerâmica. Já para a fase CaNb_2O_6 , também sugerida na análise dos resultados de difração de raios-x, é atribuído valor de ϵ_r igual a 18,8 (CHEN; WENG; CHANG, 2014;

PULLAR; BREEZE; ALFORD, 2005). Já o maior valor de ϵ_r ZC40 está diretamente relacionado com fase majoritária $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ e a presença de CTO nesta amostra também deve contribuir para o aumento, já que o CTO apresenta valores de permissividade bem mais altos – entre 130 e 174 (FETEIRA *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2011; TUHKALA; JUUTI; JANTUNEN, 2014; ZHOU *et al.*, 2017) – em comparação com o ZZNO. Outro fator que influencia a ϵ_r é a densificação do material, pois quanto maior a densidade relativa, serão alcançados maiores valores de ϵ_r (SEBASTIAN, 2008).

Tabela 9 – Valores de permissividade dielétrica (ϵ_r) e da tangente de perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) na região de micro-ondas, obtidos para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40

	ϵ_r	$\text{tg } \delta$	f_0 (GHz)	Qf (GHz)
ZZNO	23,45	$4,54 \times 10^{-4}$	5,82	12819
ZC4	28,19	$2,07 \times 10^{-4}$	5,41	26135
ZC10	34,05	$1,01 \times 10^{-3}$	4,86	4812
ZC13	34,55	$1,13 \times 10^{-3}$	4,90	4336
ZC14	35,00	$1,22 \times 10^{-3}$	4,85	3975
ZC20	41,50	$1,68 \times 10^{-3}$	4,39	2613
ZC40	53,89	$1,06 \times 10^{-2}$	3,81	359

Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença do $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ e do CTO também deve estar relacionado com o aumento da $\text{tg } \delta$ nas amostras, pois o CTO possui valores mais altos do que o ZZNO, entre $2,1 \times 10^{-2}$ e $1,53 \times 10^{-3}$ (FREIRE *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2017) e amostra ZC40, que apresentou o maior valor de perda dielétrica, tem a fase $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ como sua principal componente. Em geral, a $\text{tg } \delta$ é afetada por muitos fatores e a porosidade é um fator extrínseco que leva ao aumento da perda dielétrica na faixa de micro-ondas (BI *et al.*, 2017). Como discutidos nos resultados de MEV, com a diminuição da quantidade de ZZNO nas amostras e a formação das fases secundárias, que também é considerado um fator extrínseco, houve o aumento da presença de poros nas cerâmicas, fato este que contribui com o aumento da $\text{tg } \delta$, principalmente para o ZC40. Outros fatores como vacâncias de oxigênio e defeitos na rede cristalina também influenciam os valores de $\text{tg } \delta$ (CHEN; WENG; CHANG, 2014).

A partir dos resultados, pode-se destacar os valores obtidos para as amostras ZC10, ZC13, ZC14 e ZC20, que apresentaram relevante aumento na permissividade mantendo baixos valores de $\text{tg } \delta$, o que significa que possuem boas possibilidades para aplicações em micro-

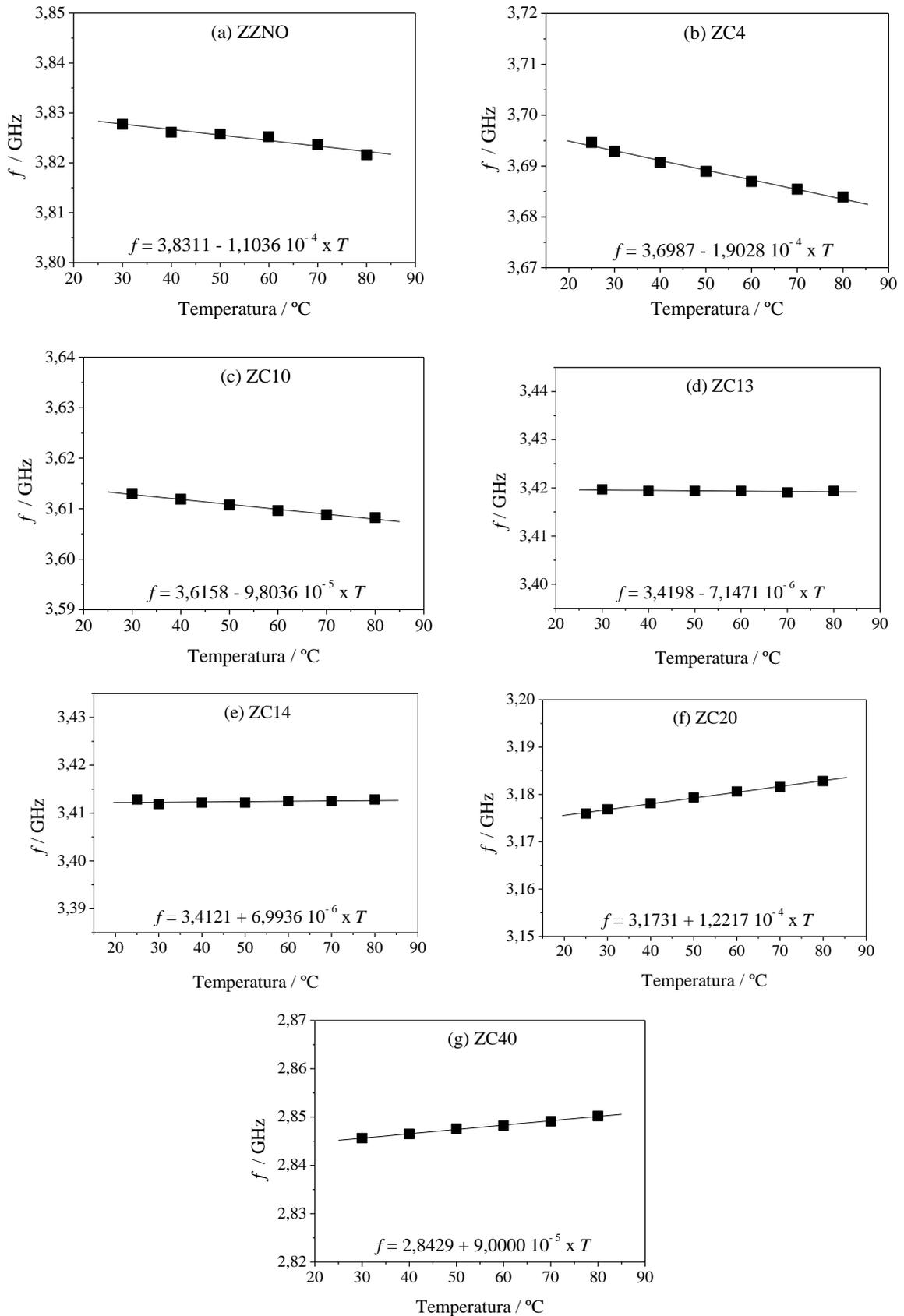
ondas, onde a busca pela miniaturização dos dispositivos é muito grande (BI *et al.*, 2017; CHEN; YOU, 2015; LI *et al.*, 2016b).

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) seguindo a metodologia de Silva, Fernandes e Sombra (2012). A Figura 31 apresenta os gráficos da frequência de ressonância medidas em diferentes valores de temperatura, além das respectivas equações das retas para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC20 e ZC40. Todos os gráficos apresentaram bom comportamento linear e a partir dos seus valores de coeficiente angular obtidos e da Equação 41, foi possível calcular os valores de τ_f para cada uma das amostras. A ideia inicial de avaliar os efeitos que a adição de CTO causa nas propriedades dielétricas do ZZNO, se deu pelo fato de que o CTO possui τ_f positivo enquanto o ZZNO apresenta τ_f negativo e a produção de compósitos formados entre materiais que possuem τ_f de sinais opostos com o objetivo de se obter um produto de elevada estabilidade térmica está bem estabelecido na literatura (FU; MA; LIU, 2018; TSENG; HUANG; YANG, 2007; ZHANG; ZHANG; XIANG, 2016).

A Figura 32 apresenta o gráfico construído a partir dos valores de τ_f em função da porcentagem de CTO na composição das amostras. Para o ZZNO, o τ_f calculado foi de $-28,83 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$, ficando abaixo dos valores publicados em alguns trabalhos, como os resultados de τ_f iguais a $-52,60$, $-50,25$, $-58,90$ e $-49,80 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ obtidos por Li *et al.* (2015c), Liao *et al.* (2012), Lyu *et al.* (2016) e Ramarao e Murthy (2013), respectivamente. Essa diferença pode estar relacionada com as condições de síntese do material e/ou fabricação das peças cerâmicas, que fica evidente no trabalho desenvolvido por Wu *et al.* (2016), que obteve valores entre $-28,10$ a $-55,10 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ utilizando temperaturas de sinterização entre 1100 e 1325 $^\circ\text{C}$ pelo método convencional de reação no estado sólido e também calculou valores entre $-9,20$ e $-33,67 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$, em temperaturas entre 1100 e 1300 $^\circ\text{C}$, pelo processo que os autores denominaram de reação de sinterização – onde a fase cerâmica foi formada diretamente na etapa de sinterização das amostras.

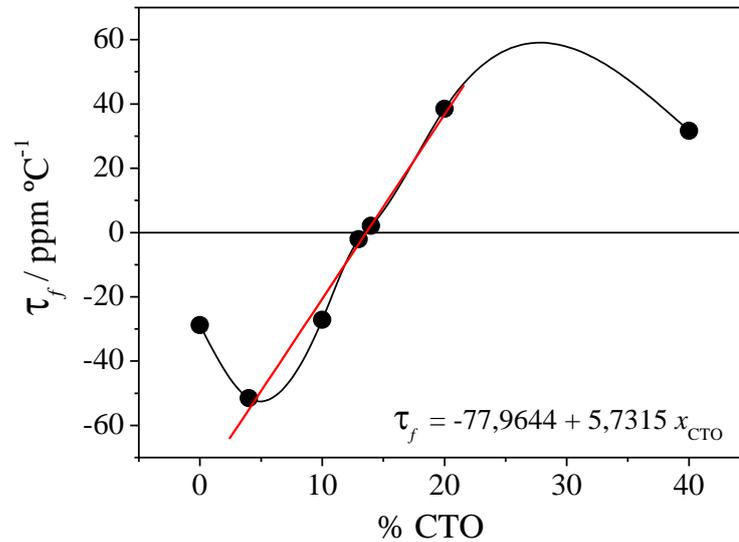
Como observado no gráfico da Figura 32, a variação do τ_f não ocorreu de forma linear, apresentando um valor mais negativo para a amostra ZC4, igual a $-51,50 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ e isso se deve à possível presença das fases CaNb_2O_6 e $\text{ZnTiNb}_2\text{O}_8$, indicadas na análise de raios-X, cujos valores de τ_f estão entre $-41,0$ a $-63,0 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a primeira (CHEN; WENG; CHANG, 2014; PULLAR; BREEZE; ALFORD, 2005), e $-52,0 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a segunda, sendo estes relativamente maiores do que o valor de τ_f observado para o ZZNO neste trabalho.

Figura 31 – Gráficos da frequência do modo HE_{11δ} em função da temperatura e suas respectivas equações da reta para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC4, ZC20 e ZC40



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32 – Diagrama dos valores de τ_f em função da concentração de CTO adicionado para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40



Fonte: Elaborada pelo autor.

O ZC10, ZC20 e ZC40 tiveram variação positiva em relação ao ZZNO e o ZC4, apresentando valores de τ_f iguais a $-27,13$, $+38,47$ e $+31,63$ ppm °C⁻¹, respectivamente. Para estas amostras, o τ_f positivo deve estar relacionado com a presença da fase CaZrTi₂O₇, para a qual não foi encontrado nenhuma publicação que reportasse as suas propriedades dielétricas em micro-ondas até a escrita deste trabalho.

Estes resultados indicaram a possibilidade de alcançar o τ_f igual a zero utilizando-se uma concentração de CTO no compósito entre 10 e 20%, mais precisamente em 13,6% de adição de CTO, considerando linear a faixa de variação observada entre 4 e 20%, aproximadamente, indicada pela reta traçada em vermelho no gráfico da Figura 32. A equação da reta indicada é $\tau_f = -77,9644 + 5,7315x$, sendo x a fração de CTO inicialmente adicionada na composição da amostra. Portanto, foram preparadas mais duas amostras, com 13% e 14% de CTO, nomeadas de ZC13 e ZC14, a fim de investigar a possibilidade de obtenção de um material com valor de τ_f próximo de zero. A Tabela 10 apresenta os valores de τ_f para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40.

O valor de τ_f calculado para a amostra ZC13 foi igual a $-2,09$ ppm °C⁻¹, enquanto para a amostra ZC14 foi $\tau_f = +2,05$ ppm °C⁻¹. Estes resultados estão de acordo com a estimativa realizada, já que o τ_f do ZC13 se aproximou do zero negativamente, enquanto o τ_f do ZC14 se aproximou de zero positivamente. Dentre os valores logrados de τ_f para o ZZNO e para os compósitos, o ZC13 e ZC14 foram os que apresentaram τ_f mais próximo de zero, valor ideal

para essa propriedade, pois indica total estabilidade térmica do material e confere a essas amostras um alto potencial de aplicação em dispositivos que operem na região de frequência de micro-ondas (GUO *et al.*, 2014; ZHANG; ZUO, 2015; ZHANG *et al.*, 2019).

Tabela 10 – Coeficientes de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40

Amostra	$\tau_f(\text{ppm } ^\circ\text{C}^{-1})$
ZZNO	-28,83
ZC4	-51,50
ZC10	-27,13
ZC13	-2,09
ZC14	2,05
ZC20	38,47
ZC40	31,63

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4.2 Simulação numérica no HFSS

Com a finalidade de legitimar os resultados experimentais discutidos na seção anterior, as amostras foram empregadas como antenas ressoadoras dielétricas (DRA) cilíndricas em um monopolo para avaliar algumas propriedades como a perda de retorno (S_{11}) e as impedâncias reais (Z') e imaginárias (Z''). Os valores experimentais de impedância servem para verificar o bom acoplamento entre a DRA e a linha de transmissão, além de serem utilizados como guia para o ajuste das impedâncias simuladas e o cálculo dos parâmetros de campo distante pela modelagem gerada no HFSS. Nesse sentido, para ratificar a aplicação das cerâmicas desenvolvidas como DRA, as simulações numéricas foram realizadas, permitindo a obtenção de importantes propriedades de antenas, como ganho, diretividade e eficiência (parâmetros de campo distante).

A Tabela 11 descreve os parâmetros de entrada utilizados para o ajuste entre as medidas experimentais e simuladas, tais como altura (h) e raio (r) das DRAs cilíndricas, ϵ_r e $\text{tg } \delta$ obtidas pelo método de Hakki-Coleman (1960). Para as simulações, é necessário levar em consideração os *gaps* de ar, pois os espaços existentes entre amostra, sonda e plano terra tem grande influência no acoplamento (OLIVEIRA *et al.*, 2015; SALES, 2016). O esquema

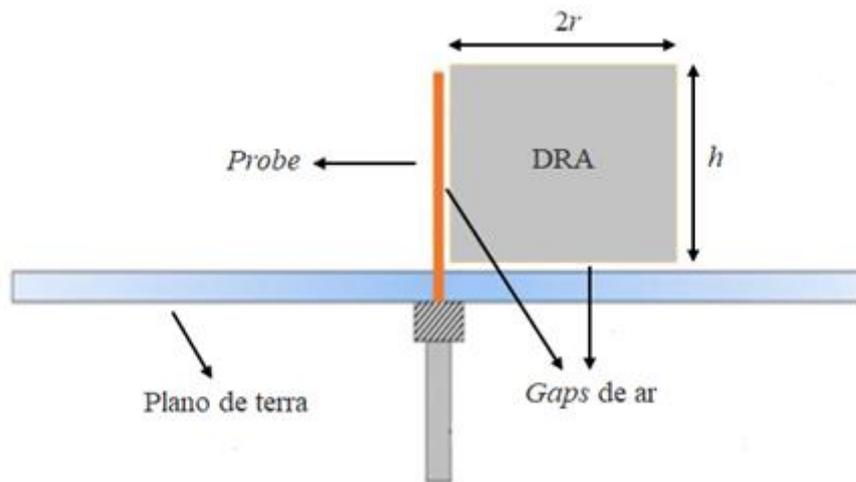
representativo para a DRA usado nas simulações numéricas, que também corresponde ao arranjo utilizado para as medidas experimentais, pode ser visualizado na Figura 33.

Tabela 11 – Parâmetros de entrada utilizados nas simulações por meio do HFSS

DRA	h (mm)	r (mm)	ϵ_r	$\text{tg } \delta$
ZZNO	7,86	6,86	23,45	$4,54 \times 10^{-4}$
ZC4	8,03	6,45	28,19	$2,07 \times 10^{-4}$
ZC10	8,19	6,50	34,05	$1,01 \times 10^{-3}$
ZC13	7,65	6,75	34,55	$1,13 \times 10^{-3}$
ZC14	7,66	6,79	35,00	$1,22 \times 10^{-3}$
ZC20	8,12	6,59	41,50	$1,68 \times 10^{-3}$
ZC40	8,09	6,79	53,89	$1,06 \times 10^{-2}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

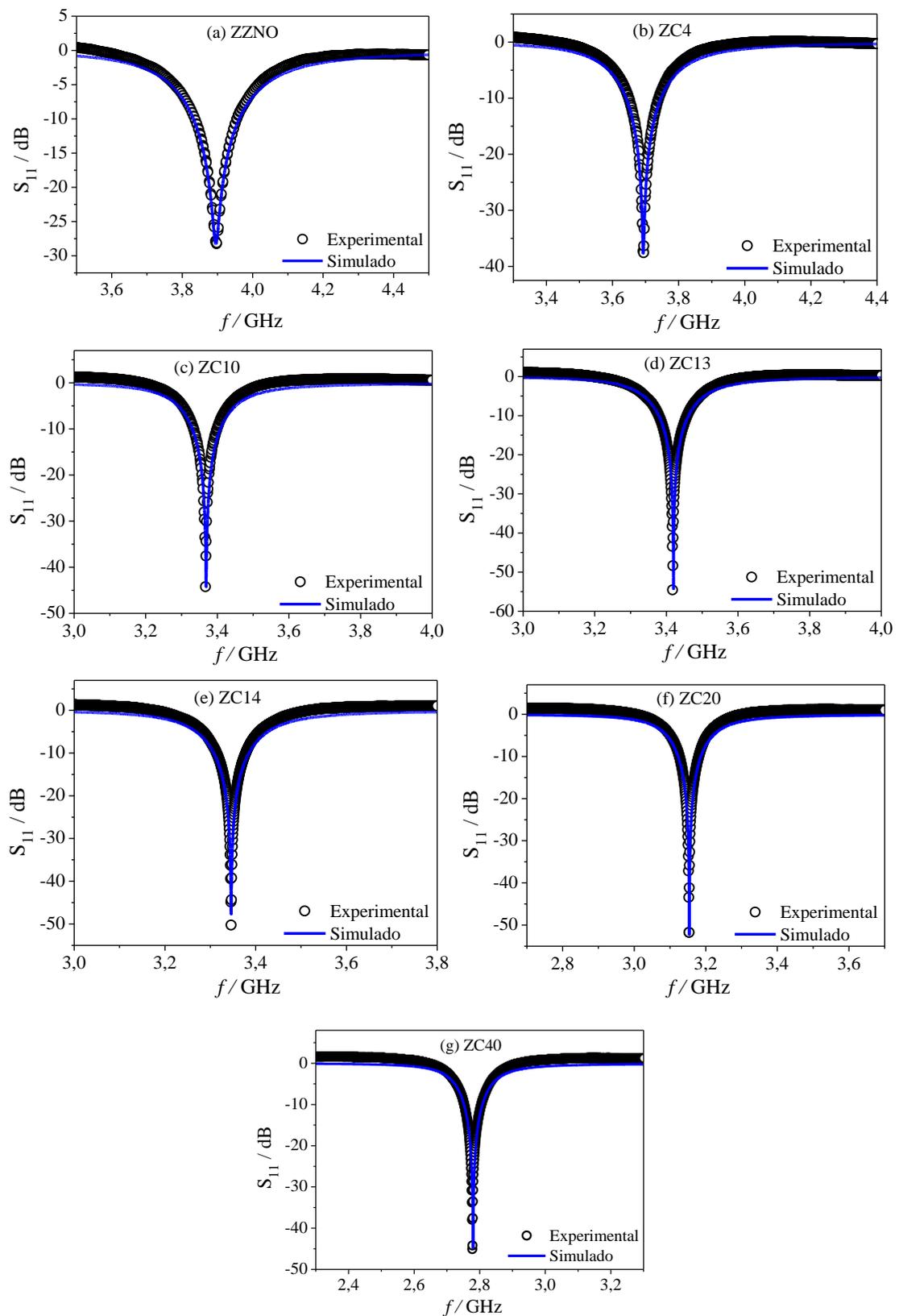
Figura 33 – Representação para antena ressoadora dielétrica (DRA) utilizada na simulação numérica



Fonte: Adaptada de (MORAIS, 2018).

Os ensaios de monopolo foram realizados com as DRAs dispostas sobre um plano de terra, acopladas a uma sonda de alimentação (*probe*) com impedância característica próxima de 50Ω . O acoplamento depende de uma coesão entre linha de transmissão e a antena, conhecida como casamento de impedância. A Figura 34 ilustra os gráficos da perda de retorno (S_{11}) experimental e simulada para todas as amostras.

Figura 34 – Gráficos S_{11} experimentais e simulados para o ZZNO, ZC4, ZC10, ZC13, ZC14, ZC20 e ZC40



Fonte: Elaborada pelo autor.

A principal característica que uma DRA deve apresentar para que possua potencial de aplicação considerável, é que o protótipo deve apresentar coeficiente de reflexão abaixo de -10 dB, pois indica que a antena opera de modo eficiente, com menor perda de retorno na linha de transmissão (MARTINS *et al.*, 2019; MORAIS, 2018). Pela análise dos gráficos, pode-se observar que todas as amostras apresentaram bons ajustes entre o experimental e o simulado, além de coeficiente de reflexão menores do que -28 dB, que implica em baixa perda de sinal refletido e confirma a possibilidade de utilização desses materiais como DRA.

A Tabela 12 descreve os valores de pico dos gráficos S_{11} , tanto os experimentais como os simulados, para todas as amostras estudadas. Os ajustes obtidos pelas simulações foram muito satisfatórios, com as intensidades e frequências dos picos em plena conformidade com os resultados obtidos experimentalmente, como pode ser observado pelos baixos percentuais de erro, que foram sempre menores do que 5,17%.

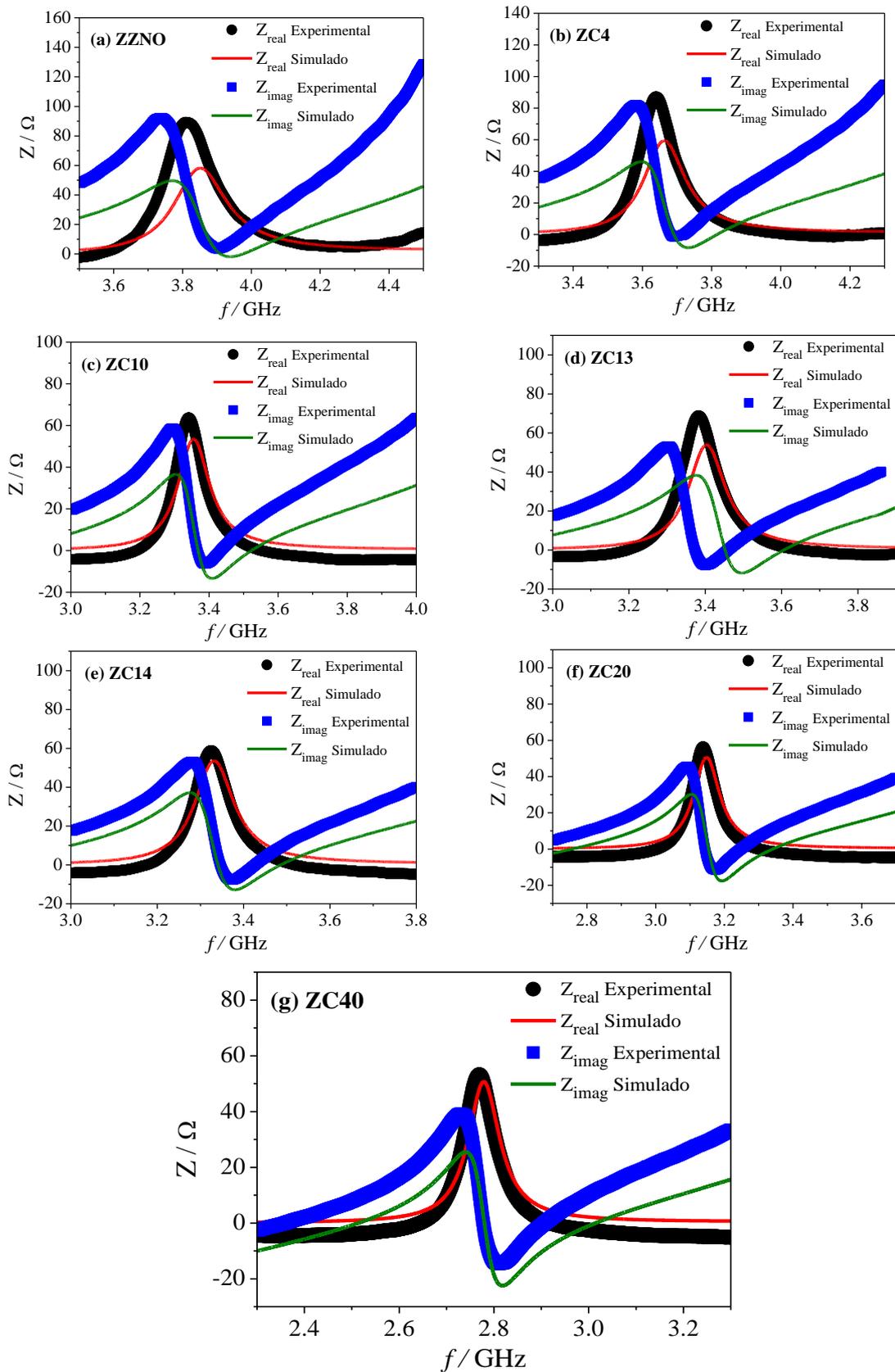
Tabela 12 – Valores máximos de S_{11} obtidos pelas medidas experimentais e pela simulação numérica e os percentuais de erro

DRA	Experimental (dB)	Simulado (dB)	Erro (%)
ZZNO	-28,32	-28,24	0,28
ZC4	-38,11	-37,64	1,25
ZC10	-44,22	-44,37	0,34
ZC13	-54,56	-55,79	2,46
ZC14	-50,26	-47,79	5,17
ZC20	-51,75	-52,28	1,02
ZC40	-45,10	-44,81	0,64

Fonte: Elaborada pelo autor.

As componentes real e imaginária das impedâncias das antenas também foram analisadas e os gráficos experimentais e simulados estão ilustrados na Figura 35. É evidente que não houve bom ajuste nas simulações para as amostras ZZNO, ZC4, ZC10 e ZC13, enquanto para as amostras ZC14, ZC20 e ZC40 foram obtidas aproximações satisfatórias e sugerem a confiabilidade dos resultados simulados. A existência de desvios entre as curvas experimentais e simuladas são justificáveis e estão relacionados com a impossibilidade de replicar todos os detalhes e imperfeições de uma DRA e do plano de terra em um modelo numérico (OLIVEIRA *et al.*, 2015; PAIVA *et al.*, 2018).

Figura 35 – Impedâncias real e imaginária experimentais e simuladas para todas as DRAs



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os parâmetros das antenas na região de campo distante foram calculados pelos resultados das simulações numéricas e a Tabela 13 descreve os valores de f_0 , ganho, diretividade, eficiência de irradiação e largura de banda (BW) para todas as amostras analisadas. As DRAs apresentaram ressonâncias na faixa de frequência entre 2,78 a 3,90 GHz aproximadamente, ou seja, na Banda S (de 2,0 a 4,0 GHz). As variações nos valores das frequências de ressonância podem ser explicados pelo aumento dos valores de ϵ_r observados para as amostras, pois o aumento da ϵ_r causa provável deslocamento dos picos para menores frequências, como pode ser evidenciado a partir da Equação 47 (MOULSON; HEBERT, 2003; VASCONCELOS, 2020):

$$f_r = c (d\sqrt{\epsilon_r})^{-1} \quad (47)$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo, d é o diâmetro do cilindro e ϵ_r permissividade do material. Tal relação é aplicada com boa aproximação somente para DRAs cilíndricas, que é o caso do presente estudo.

Tabela 13 – Parâmetros de antena obtidos para todas as amostras

DRA	f_0 (GHz)	Ganho (dB)	Diretividade (dB)	Eficiência (%)	BW (MHz)
ZZNO	3,8969	5,32	5,37	98,86	130,17
ZC4	3,6932	5,18	5,22	99,10	106,10
ZC10	3,3669	5,08	5,21	97,12	78,40
ZC13	3,4198	5,06	5,18	97,12	83,08
ZC14	3,3460	5,06	5,21	96,68	77,57
ZC20	3,1531	4,95	5,16	95,17	63,85
ZC40	2,7775	3,64	5,05	72,20	56,40

Fonte: Elaborada pelo autor.

Durante a escrita deste trabalho, não foi encontrada qualquer publicação acerca da utilização do ZZNO como DRA, portanto, os resultados obtidos aqui foram reportados pela primeira vez. Para o ZZNO, foram obtidos ótimos parâmetros de campo distante, como ganho e diretividade acima de 5 dBi, eficiência de irradiação de aproximadamente 99% e largura de banda igual a 130,17 MHz, que classifica como banda larga.

Para as amostras ZC13 e ZC14, que se mostraram as mais promissoras para aplicação em micro-ondas durante os estudos aqui apresentados, percebe-se que não há diferenças significativas entre os parâmetros, alcançando interessantes valores dos parâmetros de antena assim como o ZZNO e o ZC4. No geral, à exceção do ZC40 – que apresentou valores abaixo das demais – todas as amostras possuem eficiência acima de 95% e as demais propriedades apresentadas são mais promissoras do que as de outros materiais cerâmicos já utilizados como DRA e publicados na literatura (BESSA *et al.*, 2020; HAYDOURA *et al.*, 2021). Portanto, estas amostras certamente podem ser empregadas em dispositivos eletrônicos de comunicação que operam na Banda S, como satélites, radares, etc. (BALANIS, 2011).

5 CONCLUSÃO

A preparação da fase ZZNO, pertencente à família das wolframitas com fórmula geral ABO_4 e estrutura monoclínica, por meio da reação em estado sólido foi bem-sucedida e confirmada pelos resultados de difração de raios-X. Os compósitos preparados pela adição de diferentes porcentagens de CTO ao ZZNO, também foram analisados por difração de raios-X e os resultados evidenciaram que houve a formação de fases secundárias após a sinterização das amostras. As análises de MEV indicaram uma morfologia homogênea do ZZNO com a presença de grãos de variados tamanhos, semelhante a outros resultados encontrados na literatura. A adição de CTO e a consequente formação de fases secundárias levou a formação de grãos de formas e tamanhos variados, além de aumentar a porosidade em relação ao ZZNO, o que resulta em menor densificação nos compósitos.

A caracterização em radiofrequência forneceu resultados inéditos para o ZZNO, como a $\epsilon' = 28,6$ e $\text{tg } \delta = 2,6 \times 10^{-3}$ em 1 MHz e 40 °C. A amostra ZC40 apresentou os maiores valores de ϵ' a 40 °C em baixas frequências, sendo o maior valor igual a $1,65 \times 10^{-3}$ em 1 Hz. As amostras ZZNO, ZC10 e ZC20 apresentaram pouca variação da ϵ' com o aumento da temperatura, enquanto o ZC4 e o ZC40 sofreram variações significativas nos valores de ϵ' . Os menores valores de $\text{tg } \delta$ a 40 °C foram calculados para a amostras ZC20, igual a $2,0 \times 10^{-3}$ em 10kHz e para o ZZNO, igual a $2,6 \times 10^{-3}$ em 1 MHz. Os diagramas de Nyquist para todas as amostras sugerem a existência de um modelo de relaxação do tipo não-Debye. Apenas a amostra ZC4 apresentou de forma clara os dois semicírculos característicos da influência dos efeitos de grão e contorno de grão na impedância. Um circuito equivalente do tipo $(CPE_g // R_g) - (CPE_{cg} // R_{cg})$ satisfaz os modelos de simulação para todas as amostras. O pico do M'' se desloca para região de maiores frequências com o aumento da temperatura, indicando que ocorre um processo de relaxação termicamente ativado ao longo da faixa de frequência analisada. As E_a calculadas para esse processo ficaram 1,06 e 3,44 eV. Os cálculos do TCC indicaram que as amostras ZZNO e ZC10 apresentaram melhor estabilidade térmica, alcançando o valor de 0 ppm °C⁻¹ na região de 1 MHz, o que torna essas amostras ótimas candidatas a serem empregadas em dispositivos eletrônicos que operem nessa frequência e que exijam alta estabilidade térmica. As amostras que apresentaram altos valores de TCC, como o ZC40 (37186,63 ppm °C⁻¹), também encontram aplicações em dispositivos como sensores térmicos, por exemplo.

A partir dos estudos realizados na região de micro-ondas foram calculados os valores de ϵ_r , que variaram entre 23,45 para o ZZNO e 53,89 para o ZC40, sendo que todos os

compósitos apresentaram valores de ϵ_r maiores do que o ZZNO. Os resultados obtidos para o ZZNO foram similares àqueles já reportados e eventuais variações podem estar relacionadas com alguns fatores, como o processo de fabricação da cerâmica. Todas as amostras, exceto o ZC4, exibiram maiores valores de $\text{tg } \delta$ em relação ao ZZNO, sendo a menor $\text{tg } \delta$ calculada para o ZC4, igual a $2,07 \times 10^{-4}$, e a maior para o ZC40, igual a $1,06 \times 10^{-2}$. As frequências de ressonância para todas as amostras ficaram entre 5,82 e 3,81 GHz e a amostra ZC4 foi a que apresentou o maior Q_f , igual a 26135 GHz. Os valores de τ_f ficaram entre $-51,50$ e $+38,47$ ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$ e a maior estabilidade térmica foi alcançada para as amostras ZC13 e ZC14, com valores de τ_f iguais a $-2,09$ ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$ + $2,05$ ppm $^{\circ}\text{C}^{-1}$, respectivamente, o que lhe confere ótimas possibilidades de aplicação como antenas e outros dispositivos que demandem alta estabilidade térmica na região de micro-ondas.

A simulação numérica foi realizada para avaliar o comportamento dos compósitos investigados como DRA. Este trabalho reporta os primeiros estudos acerca da utilização do ZZNO para aplicação em antenas. Pode-se observar que as curvas S_{11} experimentais e simuladas foram bem ajustadas e todas as amostras demonstram valores de perda de retorno inferiores a -25 dB, indicando que os compósitos podem operar como antena. Em relação aos parâmetros de campo distante, os materiais apresentaram ganho entre 3,6 e 5,3, largura de banda variando de 56,40 a 130,17 MHz e eficiência acima de 72%. As características obtidas em medições experimentais e simuladas das amostras preparadas a partir da fase ZZNO pura e adicionada de diferentes quantidades de ZZNO – CTO, indicam que esses materiais apresentam um grande potencial para aplicações em dispositivos de micro-ondas operando na Banda S.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. K. *et al.* Thermally assisted electro-active regions in SrMnO₃ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 200, p. 128–135, 2017.
- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Essentials of materials science & engineering**. [S.l.]: Cengage Learning, 2013.
- BAKER-JARVIS, J.; KIM, S. The interaction of radio-frequency fields with dielectric materials at macroscopic to mesoscopic scales. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 117, n. 1, p. 1–60, 2012.
- BALANIS, C. A. **Modern Antenna Handbook**. 1st ed. Hoboken: Wiley, 2011.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. 2^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2019.
- BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, p. 2657–2670, 1969.
- BESSA, V. L. *et al.* Enhancing the electrical properties of Bi₄Ti₃O₁₂ (BiT) matrix by special alloying and sintering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 24, p. 22265–22273, dez. 2020.
- BI, J. X. *et al.* Effect of H₃BO₃ on sintering behavior and microwave dielectric properties of monoclinic structure ZnZrNb₂O₈ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 8, p. 8055–8061, 2016.
- BI, J. X. *et al.* Correlation of crystal structure and microwave dielectric properties of Zn_{1-x}Ni_xZrNb₂O₈ (0 ≤ x ≤ 0.1) ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 123–134, 2017.
- BI, J.; YANG, C.; WU, H. Correlation of crystal structure and microwave dielectric characteristics of temperature stable Zn_{1-x}Mn_xZrNb₂O₈ (0.02 ≤ x ≤ 0.1) ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 92–98, jan. 2017.
- BOUCHET, R.; KNAUTH, P.; LAUGIER, J. M. Theoretical analysis of the impedance spectra of electroceramics Part 2: Isotropic grain boundaries. **Journal of Electroceramics**, v. 16, p. 229–238, 2006.
- BRAUN, P. *et al.* Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes. **Journal of Electroceramics**, v. 38, p. 157–167, 2017.
- CAI, H. *et al.* A microwave dielectric material Mg_{0.5}Zn_{0.5}ZrNb₂O₈. **Materials Letters**, v. 144, p. 78–81, 2015.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 9th. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. 2nd ed. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.

CHEN, H. *et al.* Determining the Quality Factor of Dielectric Ceramic Mixtures with Dielectric Constants in the Microwave Frequency Range. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.

CHEN, L. F. *et al.* **Microwave electronics: measurement and materials characterization**. [S.l]: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

CHEN, Y. C.; WENG, M. Z.; CHANG, K. C. Effect of sintering temperature and time on microwave dielectric properties of CaNb_2O_6 ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 2, p. 844–851, 2014.

CHEN, Y. C.; YOU, H. M. Effect of sintering temperature on microstructures and microwave dielectric properties of Zn_2SnO_4 ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 154, p. 94–99, 2015.

CHINAGLIA, D. L. *et al.* Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.

CLAPPERTON, R. H. **The paper-making machine: its invent, evolution and development**. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1967.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics: II. Direct current characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 4, p. 341–351, 1941.

COURTNEY, W. E. Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability of microwave insulators. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 18, n. 8, p. 476–485, 1970.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-propanol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 12, p. 1484–1490, 1951.

DEBYE, P. J. W. **Polar molecules**. New York: Chemical Catalog Company, 1929.

DOU, G.; GUO, M.; LI, Y. Effects of CaTiO_3 on microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ ceramics for LTCC. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 1, p. 359–364, 2016.

DUTTA, A.; BHARTI, C.; SINHA, T. P. Dielectric relaxation in $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, p. 3389–3393, 2008.

FETEIRA, A. *et al.* High-permittivity and low-loss microwave dielectric ceramics based on $(x)\text{RE}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{CaTiO}_3$ ($\text{RE}=\text{La}$ and Nd). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 817–821, 2011.

- FREIRE, F. N. A. *et al.* The Thermal Stability of $(\text{CaTiO}_3)_{1-x}(\text{Cr}_{3/4}\text{Fe}_{5/4}\text{O}_3)_x$ Ceramic Composites in the Microwave Region. **Materials Sciences and Applications**, v. 7, p. 202–209, 2016.
- FU, Z.; MA, J.; LIU, P. Novel temperature stable and low-fired $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{SnO}_6\text{-Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ composite ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 752, p. 354–358, 2018.
- GAJULA, G. R. *et al.* High frequency studies on dielectric, impedance and Nyquist properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ composite ceramics substituted with Sm and Nb for microwave device applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 4, p. 3889–3898, 2019.
- GAO, P. *et al.* Softening of antiferroelectric order in a novel PbZrO_3 -based solid solution for energy storage. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 4, p. 1370–1379, 2022.
- GRALIK, G. *et al.* Processing and characterization of CaTiO_3 perovskite ceramics. **Processing and Application of Ceramics**, v. 8, n. 2, p. 53–57, 2014.
- GREEN, M. L. *et al.* “Higher- κ ” dielectrics for advanced silicon microelectronic devices: A combinatorial research study. **Microelectronic Engineering**, v. 86, n. 7–9, p. 1662–1664, jul. 2009.
- GUO, M. *et al.* Low-temperature sintered $\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{-CaTiO}_3$ ceramics with near-zero τ_f . **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 728–734, 2014.
- HAGEN, J. B. **Radio-frequency electronics: circuits and applications**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 8, n. 4, p. 402–410, 1960.
- HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v. 8, p. 161–210, 1967.
- HAYDOURA, M. *et al.* Perovskite $(\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7)_{100-x}(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_x$ ceramics: From dielectric characterization to dielectric resonator antenna applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 872, p. 159728, 2021.
- HU, P. *et al.* Influence of thermal treatments on the low frequency conductivity and microwave dielectric loss of CaTiO_3 ceramics. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 5, p. 401–405, 2011.
- HUANG, Y. *et al.* Effects of Zr substitution on microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Zn}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics. **Applied Physics A**, v. 125, n. 1, p. 29, 2018.
- IQBAL, J. *et al.* Phase, microstructure, and microwave dielectric properties of a new ceramic system: $(1-x)\text{Mg}(\text{Ti}_{0.95}\text{Sn}_{0.05})\text{O}_{3-x}\text{CaTiO}_3$. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14156–14160, 2017.

- JONGPRATEEP, O. *et al.* Effects of chemical composition on structure and dielectric constants of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ synthesized by solution combustion technique. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 7, p. 14992–14997, 2018.
- JONSCHER, A. K. The “universal” dielectric response. **Nature**, v. 267, n. 23, p. 673–679, 1977.
- KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**. [S.l.]: Elsevier, 2004.
- KIDNER, N. J. *et al.* Impedance/dielectric spectroscopy of electroceramics - Part 2: Grain shape effects and local properties of polycrystalline ceramics. **Journal of Electroceramics**, v. 14, p. 293–301, 2005.
- KIM, D.-W.; KIM, D.-Y.; HONG, K. S. Phase relations and microwave dielectric properties of ZnNb_2O_6 - TiO_2 . **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 6, p. 1331–1335, 2000.
- KOOPS, C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. **Physical Review**, v. 83, n. 1, p. 121–124, 1951.
- LI, H. *et al.* Low-frequency dielectric properties of CaNb_2O_6 ceramics over a wide temperature range. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, Part B, p. 14773–14779, 2015a.
- LI, L. *et al.* A new microwave dielectric material ZnZrNbTaO_8 . **Materials Letters**, v. 160, p. 363–365, 2015b.
- LI, L. *et al.* Microstructure and microwave dielectric characteristics of $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ and $(\text{Zn}_{0.95}\text{M}_{0.05})\text{ZrNb}_2\text{O}_8$ (M = Ni, Mg, Co and Mn) ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 516–519, 2015c.
- LI, L. *et al.* Phase constitution, microstructures and microwave dielectric properties of $\text{Ca}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 2, p. 1232–1238, 2016a.
- LI, L. *et al.* Crystal structure and microwave dielectric properties of the low dielectric loss $\text{ZnZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 9157–9161, 2016b.
- LIAO, Q. *et al.* A low sintering temperature low loss microwave dielectric material $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 11, p. 3363–3365, 2012.
- LIU, H. High dielectric permittivity of BiFeO_3 - SrTiO_3 - CaTiO_3 ternary solid solution ceramics. **Ceramics International**, v. 46, p. 8255–8258, 2020.
- LUO, W. *et al.* Structure analysis and microwave dielectric properties of germanium ion-doped $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 13, p. 9755–9762, 2017.
- LUO, W. *et al.* Effects of structural characteristics on microwave dielectric properties of low-loss $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{ZrNbTaO}_8$ ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12414–12419, 2018.

- LYU, X.-S. *et al.* Crystal structure and microwave dielectric properties of novel $(1-x)\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8-x\text{TiO}_2$ ceramics. **Materials Letters**, v. 171, p. 129–132, 2016.
- MARTINS, L. M. *et al.* Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão. **Cerâmica**, v. 56, p. 148–155, 2010.
- MARTINS, V. C. *et al.* High thermal stability of $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite in the microwave C-Band. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 125, p. 51–56, 2019.
- MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. **Proceedings of the Physical Society**, v. 58, n. 2, p. 133–152, 1946.
- MENG, L. *et al.* Microwave Dielectric Properties of $\text{Na}_5\text{RE}(\text{MoO}_4)_4$ (RE = La, Gd, Dy, Er) Ceramics with a Low Sintering Temperature. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 1, p. 656–661, 2019.
- MOHANAN, P.; MRIDULA, S. Applications of dielectric resonators. In: SEBASTIAN, M. T.; UBIC, R.; JANTUNEN, H. (Eds.). . **Microwave Materials and Applications**. 1. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2017. 2 v.
- MORAIS, J. E. V. **Estudo numérico e experimental da matriz $\text{Sr}_2\text{CoNbO}_6$ adicionado com TiO_2 para aplicações em ressoadores dielétricos de alta frequência**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- MOULSON, A. J.; HEBERT, J. M. **Electroceramics – Materials, Properties, Applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, n. 1, p. 1–11, 2006.
- NCIB, W. *et al.* Investigation of structural, electrical and dielectric properties of sol-gel prepared $\text{La}_{0.67-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.1$) manganites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 768, p. 249–262, 2018.
- NISHIKAWA, T. *et al.* Precise measurement method for temperature coefficient of microwave dielectric resonator material. **1987 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest**, v. 1, p. 277–280, 1987.
- NIU, Y. J. *et al.* Influence of Mg^{2+} substitution on the crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 705, p. 399–404, 25 maio 2017.
- OLIVEIRA, R. G. M. **Estudo das propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica BiVO_4 e os efeitos da adição de TiO_2 e CaTiO_3 para aplicações em engenharia de micro-ondas**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

- OLIVEIRA, L. S. *et al.* Study of the performance of dielectric resonator antennas based on the matrix composite of Al_2O_3 - CaTiO_3 . **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 57, n. 4, p. 963–969, 2015.
- OLSON, G. B. Beyond discovery: design for a new material world. **Calphad**, v. 25, n. 2, p. 175–190, 1 jun. 2001.
- OTITOJU, T. A. *et al.* Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 85, p. 34–65, 2020.
- PAIVA, D. V. M. *et al.* Dielectric investigation of the Sr_3WO_6 double perovskite at RF/microwave frequencies. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42502–42509, 2016.
- PAIVA, D. V. M. *et al.* Properties of the Sr_3MoO_6 electroceramic for RF/microwave devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 748, p. 766–773, 2018.
- PAIVA, D. V. M. *et al.* Magneto-dielectric composite based on $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - CaTiO_3 for radio frequency and microwave applications. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 783, p. 652–661, 2019.
- PAN, H. L. *et al.* Crystal structure and microwave dielectric characteristics of Co-substituted $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{ZrNb}_2\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.1$) ceramics. **RSC Advances**, v. 6, n. 90, p. 86889–86903, 2016.
- PIRES JÚNIOR, G. F. 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. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- POOLE, C.; DARWAZEH, I. **Microwave active circuit: analysis and design**. London: Elsevier Ltd, 2016.
- PULLAR, R. C.; BREEZE, J. D.; ALFORD, N. M. N. Characterization and microwave dielectric properties of $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2466–2471, 2005.
- QI, S. *et al.* Effects of Bi_2O_3 – ZnO – B_2O_3 – SiO_2 glass addition on the sintering and microwave dielectric properties of $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ ceramics for LTCC applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 7, p. 6411–6418, 2019.
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. [S.l.]: CRC Press, 2017.
- RAMARAO, S. D.; MURTHY, V. R. K. Crystal structure refinement and microwave dielectric properties of new low dielectric loss AZrNb_2O_8 (A: Mn, Zn, Mg and Co) ceramics. **Scripta Materialia**, v. 69, n. 3, p. 274–277, 2013.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. DE M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 3, p. 3307.1–3307.9, 2009.

SALES, A. J. M. **Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do compósito $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ para aplicações em comunicações**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SALES, A. J. M. *et al.* Power dependent upconversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped BiNbO_4 phosphors. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 6899–6905, 2016.

SCHWARTSMANN, C. R. *et al.* Novas superfícies em artroplastia total do quadril. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v. 47, n. 2, p. 154–159, 2012.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication**. 1st ed. Oxford: Elsevier, 2008.

SEBASTIAN, M. T.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B. Measurement of microwave dielectric properties and factors affecting them. In: SEBASTIAN, M. T.; UBIC, R.; JANTUNEN, H. (Eds.). . **Microwave Materials and Applications**. 1st ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2017. 2 v.

SILVA, M. A. S. **Estudo de estabilidade térmica da frequência ressonante de micro-ondas (τ_f) de materiais dielétricos e síntese de cerâmicas com τ_f próximo de zero**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SILVA, R. A. **Investigação teórica e experimental das propriedades elétricas em alta frequência da matriz CoTiO_3 e os efeitos da adição de V_2O_5** . 2020. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T. S. M.; SOMBRA, A. S. B. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 074106-074106–6, 2012.

SINCLAIR, D. C. Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 34, n. 2, p. 55–65, 1995.

SINDHU, M. *et al.* Rietveld refinement and impedance spectroscopy of calcium titanate. **Current Applied Physics**, v. 12, n. 6, p. 1429–1435, 2012.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2010.

TANG, X. *et al.* Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ ceramics with $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ addition. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 12875–12881, 2014.

TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2008.

- TSENG, C. F.; HUANG, C. L.; YANG, W. R. Microwave dielectric properties of $x\text{Nd}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{CaTiO}_3$ ceramics. **Materials Letters**, v. 61, n. 19–20, p. 4054–4057, 2007.
- TUHKALA, M.; JUUTI, J.; JANTUNEN, H. An indirectly coupled open-ended resonator applied to characterize dielectric properties of $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ powders. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 18, p. 184101, 2014.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca Universitária. **Guia de normalização de trabalhos acadêmicos da Universidade Federal do Ceará**. Fortaleza, 2022.
- VASCONCELOS, S. J. T. **Aumento da estabilidade térmica das matrizes cerâmicas derivadas da ortoferrita de lantânio (LaFeO_3) e titanato de cálcio (CaTiO_3) para operações em altas frequências (radiofrequência e micro-ondas)**. 2020. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.
- VASCONCELOS, S. J. T. *et al.* High thermal stability and colossal permittivity of novel solid solution $\text{LaFeO}_3/\text{CaTiO}_3$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 257, p. 123239, 2021.
- VOICULESCU, A. M. *et al.* Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions of $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped LaAlO_3 phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 242, p. 118602, 2022.
- WANG, C.-M. *et al.* Microstructural and electrical properties of $\text{CaTiO}_3\text{-CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 491, n. 1–2, p. 423–430, fev. 2010.
- WEI, J. *et al.* Crystal structure and microwave dielectric properties of CaTiO_3 modified $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ cordierite ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 689, p. 81–86, 25 dez. 2016.
- WONG, Y. J.; HASSAN, J.; HASHIM, M. Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO_3 ceramic prepared by solid state reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 138–144, 2013.
- WU, H. *et al.* Sintering characteristics and microwave dielectric properties of low loss $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ ceramics achieved by reaction sintering process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 6, p. 5670–5675, 2016.
- WU, H.; BI, J. Synthesis, characterization, and microwave dielectric properties of monoclinical structure $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ ceramics through the aqueous sol-gel process. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 3474–3480, 2016.
- WU, H.; KIM, E. S. Characterization of crystal structure and microwave dielectric properties of AZrNb_2O_8 (A=Zn, Co, Mg, Mn) ceramics based on complex bond theory. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 5785–5791, 2016.
- WU, H. T. *et al.* Correlations of crystal structure, bond energy and microwave dielectric properties of AZrNb_2O_8 (A = Zn, Co, Mg, Mn) ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 368–373, 2015.

- XIANG, R. *et al.* Crystal structure and improved microwave dielectric properties of $\text{ZnZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 6, p. 4769–4779, 2020.
- XIE, J. *et al.* Structural evolution and dielectric properties of (Bi, Mg, Zr)-doped BaTiO_3 ceramics for X8R-MLCC application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 277, p. 125263, 2022.
- YANG, H. *et al.* The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 10, n. 5, p. 885–932, 2021.
- YANG, Z. L. *et al.* Characterization of low loss microwave dielectric materials $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{ZrNb}_2\text{O}_8$ based on the complex chemical bond theory. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 2, p. 1597–1604, 2017.
- ZHANG, C.; ZUO, R. Temperature-stable and high Q composite ceramics in low-temperature sinterable $\text{BaO-V}_2\text{O}_5$ binary system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 362–368, 2015.
- ZHANG, P.; ZHAO, Y.; HAITAO, W. Bond ionicity, lattice energy, bond energy and microwave dielectric properties of $\text{ZnZr}(\text{Nb}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{O}_8$ (A = Ta, Sb) ceramics. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 38, p. 16684–16693, 2015.
- ZHANG, Y. *et al.* Temperature stable microwave dielectric ceramic $\text{CoTiNb}_2\text{O}_8\text{-Zn}_{1.01}\text{Nb}_2\text{O}_6$ with ultra-low dielectric loss. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 2, p. 867–872, 2019.
- ZHANG, Y. *et al.* Microwave dielectric property adjustment of $\text{CoZrNb}_2\text{O}_8$ ceramics by CaTiO_3 addition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, p. 12661–12670, 2021.
- ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; XIANG, M. Microwave dielectric properties of temperature stable $\text{CoTiNb}_2\text{O}_8\text{-CoNb}_2\text{O}_6$ composite ceramics. **Materials Letters**, v. 178, p. 175–177, 2016.
- ZHAO, Y.; ZHANG, P. Preparation for ultra-low loss dielectric ceramics of $\text{ZnZrNb}_2\text{O}_8$ by reaction-sintering process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 630–635, 2016a.
- ZHAO, Y.; ZHANG, P. A novel low loss microwave dielectric ceramic $\text{ZnZrNb}_{1.84}\text{Sb}_{0.16}\text{O}_8$ with wolframite structure. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2933–2937, 2016b.
- ZHOU, H. *et al.* Thermal stability, phase composition and microwave dielectric properties of $(3\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-3TiO}_2)\text{-CaTiO}_3$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 22, p. 17009–17013, nov. 2017.
- ZIA, L. *et al.* Solution processing of morphotropic phase boundary $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ thin films with reduced conductivity for high room temperature switchable polarization. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 105, n. 2, p. 888–900, 2022.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Patente

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

Trabalho apresentado em congresso

WORKSHOP DA PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, 5., 2021, Fortaleza. **Anais [...].** Fortaleza: [s.n.], 2021. Título: Estudo das propriedades dielétricas da matriz cerâmica $ZnZrNb_2O_8$ e seus compósitos com $CaTiO_3$ para aplicação em radiofrequência e micro-ondas. Disponível em: <http://www.semanadaquimica.ufc.br/paineis/topic/estudo-das-propriedades-dieletricas-da-matriz-ceramica-znznrb2o8-e-seus-compositos-com-catio3-para-aplicacao-em-radiofrequencia-e-micro-ondas>. Acesso em 4 jul. 2022.

Artigo submetido para periódico internacional

HOLANDA, L. F.; DO NASCIMENTO, J. P. C.; DE SOUSA, W. V.; SILVA, M. A. S.; DO CARMO, F. F.; SALES, A. J. M.; SILVA, R. S.; SOMBRA, A. S. B. **Numerical and experimental investigation of the dielectric properties of composites $ZnZrNb_2O_8$ – $CaTiO_3$ for microwave applications.** Materials Chemistry and Physics (A3- Qualis CAPES 2019).

Artigo a ser submetido para periódico internacional

HOLANDA, L. F.; DO NASCIMENTO, J. P. C.; DE SOUSA, W. V.; SILVA, M. A. S.; DO CARMO, F. F.; SALES, A. J. M.; SILVA, R. S.; SOMBRA, A. S. B. **Electrical properties and high thermal stability of $ZnZrNb_2O_8$ – $CaTiO_3$ ceramics in the radiofrequency range.** (Em fase de escrita).

APÊNDICE B – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de melhorar a compreensão das propriedades estruturais e dielétricas das cerâmicas analisadas neste trabalho, é possível a realização de novos estudos como sugerido a seguir:

- i) Modificação da metodologia a fim de otimizar as temperaturas de calcinação do ZZNO e de sinterização dos compósitos e a posterior caracterização dos materiais obtidos pela nova metodologia;
- ii) Aprofundamento dos estudos de DRX para quantificar a composição das amostras e relacionar as características estruturais das fases formadas com as alterações nas propriedades dielétricas;
- iii) Preparar a fase $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ e estudar as suas propriedades dielétricas, já que não foram encontrados relatos sobre as propriedades em MW e RF desta cerâmica na literatura.
- iv) Realizar dopagens com terras-raras, afim de avaliar as propriedades luminescentes do ZZNO e do ZZNO-CTO. Estudos preliminares realizados durante o desenvolvimento deste trabalho evidenciaram ZZNO como potencial matriz hospedeira para a inserção de íons terras-raras.