



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

GRACILIANO DA SILVEIRA BATISTA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA
 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) ADICIONADA DE Bi_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM
DISPOSITIVOS DE MICROONDAS**

FORTALEZA-CE

2019

GRACILIANO DA SILVEIRA BATISTA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS DA MATRIZ CERÂMICA
 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) ADICIONADA DE Bi_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM
DISPOSITIVOS DE MICROONDAS**

Tese submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, da Universidade Federal do Ceará, como requisito final para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

FORTALEZA-CE

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

B336e Batista, Graciliano da Silveira.

Estudo das propriedades elétricas da matriz cerâmica $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) adicionada de Bi_2O_3 para aplicações em dispositivos de microondas / Graciliano da Silveira Batista. – 2019.

176 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Cerâmicas avançadas . 2. Radiofrequência e microondas. 3. Espectroscopia de impedância. 4. Antena ressoadora dielétrica . 5. Capacitores e resistores. I. Título.

CDD 621.38

GRACILIANO DA SILVEIRA BATISTA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRICAS DA MATRIZ CERÂMICA $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) ADICIONADA DE Bi_2O_3 PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS DE MICROONDAS

Tese apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática como requisito final para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Teleinformática. Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado.

Aprovada em 19 de junho de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra (Orientador)
(PPGETI/UFC)

Prof. Dr. João César Moura Mota (Examinador Interno)
(PPGETI/UFC)

Prof. Dr. Giovanni Cordeiro Barroso. (Examinador Interno)
(PPGETI/UFC)

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva (Examinador Externo)
(IF/UFAL)

Prof. Dr. Adaildo Gomes D. Assunção (Examinador Externo)
(DCO/UFRN)

“Honra teu pai e tua mãe, para que se
prolonguem os teus dias na terra que o
Senhor, teu Deus, te dá”.

(Êxodo 20:12)

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço a Deus, por toda a sua bondade em conceder-me saúde, paz e serenidade para superar as dificuldades e vencer os desafios. Obrigado senhor Jesus pelas graças alcançadas.

Ao prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra pela paciência e incentivo que tornaram possível a conclusão desta Tese. Por ter-me acolhido e incentivado na busca pela realização de um sonho, inserindo-me num mundo da pesquisa. Sinto-me extremamente orgulhoso por tê-lo como mentor, por ser um exemplo de profissional que sempre fará parte da minha vida.

Ao meu filho, Gustavo Sales Batista e minha esposa Sílvia Helena Sales Batista, pelo amor e pela compreensão da minha ausência em vários momentos. Por tudo que vocês representam para mim, amo vocês.

Aos colegas do curso pelo apoio, colaboração e incentivo que contribuíram para que eu pudesse conquistar o grau de Doutor em Engenharia de Teleinformática: Marcelo Santos, Ronaldo Glauber, Juscelino Chaves, Roger Ribeiro, João Paulo, José Miranda, e, a todos que direto ou indiretamente convivem no LOCEM na UFC.

Ao apoio e o incentivo dado pelos Prof. Dr. Mauro Miguel Costa (UFMT) e Prof. Dr. André Lima Ferrer de Almeida (PPGETI).

Ao Programa CAPES pelo apoio financeiro e ao Departamento de Engenharia de Teleinformática (DETI), assim como ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Teleinformática (PPGETI), pelo suporte técnico e acadêmico.

Muito obrigado a todos

RESUMO

Neste trabalho, as propriedades estruturais e dielétricas da matriz cerâmica $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) com adição de óxidos de bismuto (SVON, N= 0, 10 20, 30 e 40 % em massa de Bi_2O_3) foram investigadas em função da frequência e da temperatura para possíveis usos em aplicações de dispositivos de rádio frequência e microondas (ressoadores dielétricos). Nosso interesse foi obter dielétricos cerâmicos com alta constante dielétrica, combinada com baixas perdas dielétricas e estabilidade térmica. Nas medidas realizadas em temperatura ambiente a 27°C obtivemos altos valores da constante dielétrica (ϵ') e valores relativamente baixos da tangente de perda ($\tan\delta$), em medidas de rádio frequência equivalente a 1MHz; como por exemplo, nas amostras SVO e SVO40, onde foi obtido valores da constante e perda dielétrica de $\epsilon'=112$ com $\tan\delta = 10^{-2}$ e $\epsilon'=75$ com $\tan\delta = 6 \times 10^{-3}$, consecutivamente. Com a variação de temperatura e frequência fixa de 1kHz, obtivemos altos valores da constante dielétrica em torno de 730 a 1300 em várias temperaturas. O estudo revelou que os compostos SVON apresentam constantes dielétricas gigantes em várias temperaturas. A medida do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) mostrou que a estabilidade térmica capacitiva pode ser alcançada, em 1 MHz com o aumento do nível de adição de Bi_2O_3 até obtermos o TCC ~ 0 ppm/ $^\circ\text{C}$. Para o SVO puro foi encontrado um TCC = -0,55 ppm/ $^\circ\text{C}$ que dopado com 40% de Bi_2O_3 passou para TCC= -0,053 ppm/ $^\circ\text{C}$. As medidas na faixa de microondas de 4 - 6 GHz foram obtidas utilizando-se o método Hakki-Coleman, pelo modo TE_{011} . Com o SVO sinterizado a 1050°C por 4h, obtivemos um produto do fator de qualidade pela frequência de ressonância ($Q \times f$) igual a 13.527 GHz e uma permissividade dielétrica (ϵ'_r) igual a 14,81. As propriedades de radiação das DRAs foram simuladas no programa HFSS, mostrando alto ganho e alta eficiência nas amostras adicionadas. Neste estudo obtivemos os compostos cerâmicos SVON úteis para o desenvolvimento de capacitores cerâmicos, termistores NTC, aplicações em dispositivos de rádio frequência (RF), microondas (MW) e desenvolvimento de ressoadores dielétricos.

Palavras-chave: difração de raios X; constante dielétrica; espectroscopia de impedância; técnica Hakki-Coleman; radiofrequência; microondas; ressoadores.

ABSTRACT

In this work, the structural and dielectric properties of the $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) ceramic matrix with addition of bismuth oxides (SVON, N = 0, 10, 20, 30 and 40 wt% of Bi_2O_3) were investigated as a function of frequency and temperature for possible uses in radio frequency and microwave device applications (dielectric resonators). Our interest was to obtain ceramic dielectrics with high dielectric constant, combined with low dielectric losses and thermal stability. In the measurements performed at room temperature at 27°C , we obtained high values of the dielectric constant (ϵ') with low loss values ($\tan\delta$) in 1 MHz radio frequency measurements; for example, in the SVO and SVO40 samples, where consecutive values of dielectric constants and losses of $\epsilon' = 112$, $\tan\delta = 10^{-2}$ and $\epsilon' = 75$, $\tan\delta = 6 \times 10^{-3}$, were obtained. With the variation of temperature and fixed frequency of 1 kHz, we obtained high dielectric constant values around 730 to 1300 at various temperatures. The study revealed that SVON compounds have giant dielectric constants at various temperatures. The measurements temperature coefficient of capacitance (TCC) showed that the thermal capacitive stability can be reached, at 1MHz by increasing the addition level of Bi_2O_3 up to TCC ~ 0 ppm/ $^\circ\text{C}$. With SVO we have obtained a TCC = -0,55 ppm/ $^\circ\text{C}$ that doped with 40% of Bi_2O_3 moved up for TCC = -0.053 ppm/ $^\circ\text{C}$. The Measurements in the microwave range of 4-6 GHz were obtained using the Hakki-Coleman method, using TE_{011} mode. For the SVO, sintering at 1050°C for 4h, we obtained a product of quality factor for the resonance frequency ($Q \times f$) equal to 13.232 GHz and a dielectric permittivity equal to 14,81. In this study we obtained a ceramic SVON useful for the development of ceramic capacitors, thermistors NTC and radio-frequency device, microwave devices and dielectric resonator developments.

Keywords: X-ray diffraction; dielectric constant; impedance spectroscopy (IS); Hakki-Coleman technique; radio-frequency; microwaves; resonators.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Esquema: cerâmica tradicional x cerâmica avançada.....	21
Figura 2 - a) relações entre materiais dielétricos; b) comutação de um estado bipolar de um material ferroelétrico por um campo elétrico externo; c) curva de histerese ferroelétrica saturada.	30
Figura 3 - a) Representação esquemática de estrutura policristalina com domínios;	32
Figura 4 - Domínios ferroelétricos: a) representa um conjunto de domínios com orientação aleatória (P_e); b) orientação dos domínios em uma dada direção devido a aplicação de um campo elétrico externo; e c) os domínios permanecem orientados na ausência do campo elétrico, mas tendem a voltar ao estado de origem (P_r).	33
Figura 5 - Mecanismos de polarização em materiais dielétricos.	37
Figura 6 - Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos.....	39
Figura 7 - Comportamento do $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$. (a) constante dielétrica (ϵ_r) em função da temperatura, temperatura de Curie (469 °C). (b) curvas de histereses em temperaturas diferentes.....	40
Figura 8 - Parte real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência.	41
Figura 9 - Esquema de classificação dos grupos cristalográficos	43
Figura 10 - Estrutura perovskita tipo ABO_3 : a) Cella unitária; b) visualização a partir dos octaedros de oxigênio BO_6	44
Figura 11 - Representação esquemática da estrutura de palmierite: a) estrutura do tipo 9R; b) fragmento central da estrutura cristalina do $\text{Sr}_2\text{Bi}_{2/3}(\text{VO}_4)$; c) estrutura geral da palmierite, mostrando ligações poliédricas isoestruturais ao $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$	48
Figura 12 - Representação de uma cela unitária (estrutura cristalina) com os parâmetros de rede e os eixos cristalográficos.	50
Figura 13 - Incidência e reflexão de raios-X sobre os planos cristalinos hkl	50
Figura 14 - Representação vetorial da tensão aplicada e corrente resultante em modo alternado em um circuito RC paralelo.	56
Figura 15 - Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado, e, representação da microestrutura segundo o modelo de “Brick-Layer”.....	57
Figura 16 - (a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sob os eixos das abscissas. (b) Circuito equivalente usado para	

analisar a impedância deste sistema, onde temos um elemento RC associado ao grão, contorno de grão e ao efeito eletrodo.....	58
Figura 17 - Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C encontra-se abaixo do eixo horizontal.....	59
Figura 18 - Diagramas de impedância com dois semicírculos com frequências de relaxação τ_1 e τ_2 . (a) Separação dos semicírculos já que $\tau_1/\tau_2 = 10^2$. (b) Sobreposição dos arcos devido a $\tau_1/\tau_2 = 10$	60
Figura 19 - Configuração de um RD cilíndrico entre as placas condutoras paralelas e as sondas.	63
Figura 20 - DRA com permissividade relativa ϵ_r configurado com raio a e altura d	68
Figura 21 – Sistemas de coordenadas convencionais de uma antena	72
Figura 22 - Círculos de resistência (a) e reatância (b) que formam a base do plano do coeficiente de reflexão Γ	76
Figura 23 - Procedimentos para a produção das cerâmicas Sr3V2O8.	79
Figura 24 - Peças SVON fabricadas.	82
Figura 25 - Fluxograma do procedimento experimental.	83
Figura 26 - Sistema adaptado para receber as amostras, analisador e a fonte de calor.	87
Figura 27 - Antena de monopolo carregada com DRA projetada no programa HFSS. Consiste em uma sonda metálica de altura h , acoplada a um plano de terra metálico.	88
Figura 28 - a) Padrão de difração do pó calcinado a 925°C moído por 4 horas (SVO). b) Padrão de difração do pó calcinado a 950°C moído por 4 horas (SVO) com seus planos cristalográficos (hkl).	89
Figura 29 - Difração de Raios X das amostras de SVO puro (sem adição) e SVON com adições de 10, 20, 30 e 40% de Bi2O3 e seus padrões de acordo com a base de dados do ICSD.....	91
Figura 30 - Relação entre o percentual de fase secundária (Sr3.59 Bi19.41V4O42) formada e o percentual de adição de Bi2O3 das amostras cerâmicas (SVO, SVO10, SVO20 e SVO30).	92
Figura 31 - (a) Estrutura da cela unitária Sr3V2O8 em 3D, compostos de tetraedros (VO4) e poliedros na direção do plano {1, 6, 3} entorno do sítio Sr(2). (b) conjunto de	

cinco coordenação poliédricas MOn conectados ao longo do eixo c, na sequência: VO4 - Sr(2)O10	94
Figura 32 - Parâmetros cristalográficos das amostras cerâmicas SVON, com adições variadas de óxido de bismuto e sinterizadas a 900°C por 4 horas após prensagem uniaxial de 98 MPa.	98
Figura 33 - Espectro Raman característico da amostra da SVO, fase pura.	99
Figura 34 - Espectro Raman característico das amostra SVON (0, 10, 20 e 30 % de Bi ₂ O ₃)	100
Figura 35 - Micrografias (MEV), a temperatura ambiente, da superfície das amostras SVO e SVON (10, 20, 30 e 40% de Bi ₂ O ₃), respectivamente sinterizadas a 1050°C e 900°C por 4 h a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5°/min, após prensagem uniaxial de 98 MPa. Amostras nas resoluções de 10µm.....	103
Figura 36 - (a) Densidade experimental e teórica devidamente calculada a partir da DRX e ICSD, utilizando o método de Arquimedes em função do percentual de adição de Bi ₂ O ₃ . (b) Gráfico da concentração de poros, obtidos em relação ao percentual de adição de Bi ₂ O ₃ . (c) Permissividade e perda dielétrica e (d) coeficiente de temperatura de ressonância como função do percentual de adição de óxido de bismuto.	104
Figura 37 - Medida de τ_f do SVO a 1050°C.	107
Figura 38 - Parte real da constante dielétrica em função da frequência para as amostras SVO, SVO10, SVO20, SVO30, e SVO40 em temperatura ambiente.	109
Figura 39 - Perda dielétrica em função da frequência para as amostras SVON (0, 10, 20, 30 e 40% de Bi ₂ O ₃) em temperatura ambiente.....	110
Figura 40 - Parte real da condutividade (σdc) em função da frequência para as amostras SVON em temperatura ambiente.....	111
Figura 41 - Curvas de permissividade real em função da temperatura para várias frequências (1 Hz a 1 MHz) das amostras cerâmicas (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30 e (e) SVO40, respectivamente.	113
Figura 42 - Parte real da impedância complexa, medida em Ohm (Ω), em função da frequência para várias temperaturas (320 – 460 °C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30 e (e) SVO40.....	115
Figura 43 - Parte imaginária da impedância complexa, medidas em Ohm (Ω), em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.	117

Figura 44 - Parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.	120
Figura 45 - Parte real da permissividade complexa em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.	121
Figura 46 - Perda dielétrica em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.	123
Figura 47 - Condutividade AC em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.	125
Figura 48 - (a) Diagrama Nyquist para amostra SVO em várias temperaturas (320-460°C). (b) Sobreposição de arcos relativos ao efeito de grão e contorno de grão.	128
Figura 49 - Diagrama Nyquist para amostra SVO10 em várias temperaturas (320-460°C).	128
Figura 50 - Diagrama Nyquist para amostra SVO20 em várias temperaturas (320-460°C).	129
Figura 51 - Diagrama Nyquist para amostra SVO30 em várias temperaturas (230-460°C).	129
Figura 52 - Diagrama Nyquist para amostra SVO40 em várias temperaturas (320-460°C).	130
Figura 53 - circuitos elétricos equivalentes de materiais eletrocerâmicos utilizado para ajustar os resultados, de acordo com o modelo de camada de tijolo, com dois elementos paralelos R-CPE.	131
Figura 54 - Ajuste dos dados experimentais para Z' versus Z'' da amostra SVO nas temperaturas 280, 340, 400 e 460°C	133
Figura 55 - Ajuste dos dados experimentais para Z' versus Z'' a 400°C nas amostras SVO, SVO10, SVO20 e SVO30.	133
Figura 56 - Ajuste dos diagramas de Nyquist com o circuito equivalente para SVO30 (figura 4.24), em várias temperaturas (320-460°C).	134
Figura 57 - Impedância e módulo imaginário combinados, Z'' e M'' v.s frequência, a) SVO e b) SVO30, a 420 °C.	138

Figura 58 - Energias de ativação obtidas pela condutividade dielétrica e pela impedância dielétrica imaginária para as amostras (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30 e (e) SVO40.....	139
Figura 59 – Evolução da energia de ativação conforme adição de Bi_2O_3	140
Figura 60 - Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC) em função da frequência e da concentração de Bi_2O_3 para as amostras SVO, SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40.	141
Figura 61 - NTC. Curvas das resistências (R_g e R_{cg}) vs temperatura.....	143
Figura 62 - ANC das amostras SVON em função da temperatura com taxa da mudança da ANC com a temperatura.....	145
Figura 63 - (a) Curvas de ajuste dos dados experimentais para Z' e Z'' em função da frequência. (b) Plot do ajuste HN no diagrama de Nyquist para amostra SVO em várias temperaturas.	147
Figura 64 - (a) Curvas de ajuste dos dados experimentais para Z' e Z'' em função da frequência. (b) Plot do ajuste HN no diagrama de Nyquist para amostra SVO30 em várias temperaturas.....	148
Figura 65 - Perda de retorno para as DRAs das amostras SVON experimental, ajuste pela simulação numérica HFSS.	151
Figura 66 - Impedância da parte real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos.	152
Figura 67 – Impedância da parte imaginária, experimental e simulada dos ressoadores dielétricos.	153
Figura 68 - Carta de Smith do SVO com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.	154
Figura 69 - Carta de Smith do SVO10 com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.....	155
Figura 70 - Carta de Smith do SVO20 com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.....	155
Figura 71 - Carta de Smith do SVO30 com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.....	156
Figura 72 - Carta de Smith do SVO40 com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.....	156
Figura 73 - Padrões de radiação de campo dos planos verticais, onde $\varphi=0^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° , para a amostra SVO.....	157

Figura 74 - Padrões de radiação de campo dos planos verticais, onde $\varphi=0^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° , para SVO30.....	158
Figura 75 - Padrões de radiação de campo dos planos verticais, onde $\varphi=0^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° , para SVO40.....	159
Figura 76 - Padrão de radiação total 3D para as amostras SVO.	160
Figura 77 - Padrão de radiação total 3D para as amostras SVO30.	160
Figura 78 - Padrão de radiação total 3D para as amostras SVO40.	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais e precursores utilizados na preparação das amostras cerâmicas ferroelétricas SVON.	80
Tabela 2 - Identificação e características das peças cerâmicas (SVON) fabricadas.	81
Tabela 3 - Índices de Miller dos picos de DRX e comparação entre os d_{obs} e d_{cal}	90
Tabela 4 - Dados cristalográficos da amostra SVO (950°C) após o refinamento Rietveld.	90
Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos das fases presentes nas amostras SVON e dos seus padrões de acordo com a base de dados do ICSD.	95
Tabela 6 - Dados do refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras SVON, obtidos a partir da difração de raios-X.....	96
Tabela 7 - Modos Raman da amostra SVO comparada com a literatura [16], $Sr_3(VO_4)_2$ em condições Ambientais e suas atribuições.....	101
Tabela 8 - Medidas de microondas: coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f); técnica de Hakki – Coleman: permissividade dielétrica (ϵ_r), perda dielétrica ($\tan\delta$), frequência de ressonância dielétrica em GHz (f_r) modo $TE_{01\delta}$. Razão diâmetro D / espessura e (mm).	106
Tabela 9 - Parte real da permissividade relativa e tangente de perda para diferentes valores de frequência em temperatura ambiente.	112
Tabela 10 - Valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura em 1 MHz.	124
Tabela 11 - Valores da parte real da impedância complexa e da condutividade dc em função da temperatura em 1 Hz (E_n , E=base 10 e n=expoente).	126
Tabela 12 - Significado físico do coeficiente A e n, (YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, 2010).....	132
Tabela 13 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente da amostra SVO.	135
Tabela 14 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente da amostra SVO30.	135
Tabela 15 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente da amostra SVO10.	136
Tabela 16 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente em 400°C nas SVON. .	136
Tabela 17 - Valores de TCC para as amostras SVON.....	142
Tabela 18 - Parâmetros da simulação HN das amostras SVO e SVO30.	149

Tabela 19 - Medidas experimentais da constante dielétrica e fator de qualidade das amostras sinterizadas SVO a 1050°C e SVON (N=10, 20, 30, 40) a 900°C/4h.	149
Tabela 20 - Frequência de ressonância (fr), largura de banda (BW) em -10 dB com valores experimentais (Exp.) e simulados (Num) das DRAs SVON.....	150
Tabela 21 - Perda de retorno em dB para as antenas com os valores do fator de qualidade correspondentes.	150
Tabela 22 - Parâmetros utilizados na simulação com o software HFSS.	151
Tabela 23 - Características da linha de transmissão para os pontos observados na carta de Smith das amostras estudadas.	154
Tabela 24 - Ganho, diretividade, eficiência de radiação e potência radiada das amostras (ângulo $\theta=0^\circ$).	158

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

DBS TV	Televisão via Satélite por Transmissão Direta (<i>Direct Broadcast Sattelites Television</i>)
GPS	Sistema de Posicionamento Global (<i>Global Positioning System</i>)
RF	Radiofrequência
MW	Microondas (μW)
PVA	Álcool Polivinílico
HFSS	Simulador em Estruturas de Alta Freqüência (<i>High Frequency Structure Simulator</i>)
DRAs	Antenas Ressonadoras Dielétricas (<i>Dielectric Resonator Antennas</i>)
DRs	Ressonadores Dielétricos (<i>Dielectric Resonators</i>)
EDX	Energia Dispersiva de Raios X (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Eletron Microscopy</i>)
XRD	Difração de raios X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
SVO	Fase química $Sr_3V_2O_8$ (ortovanadato de estrôncio)
LOCEM	Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais.
BW	Largura de Banda (<i>Bandwidth</i>)
TM	Modo Transversal Magnético
TE	Modo Transversal Elétrico
HEM	Modo Híbrido Elétrico e Magnético
ICSD	Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>)
cps	contagens por segundo
ppm	partes por milhão
RS	Espalhamento Raman (<i>Raman Scattering</i>)
FWHM	Largura de feixe a meia altura (<i>Full width at half maximum</i>)
VSWR	Razão de onda estacionária de voltagem (<i>Voltage standing wave ratio</i>)
CPE	Elemento de fase constante (<i>Constant phase element</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

ε_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ε'	Componente real da permissividade dielétrica relativa (constante dielétrica)
ε''	Componente imaginária da permissividade dielétrica relativa
$\tan\delta$	Tangente de perdas dielétricas
M'	Componente real do módulo dielétrico
M''	Componente imaginária do módulo dielétrico
σ_{AC}	Condutividade AC
σ_{dc}	Condutividade DC
Z''	Componente real da impedância
Z'	Componente imaginária da impedância
λ	Comprimento de onda
ω	Frequência angular
μ_0	Permeabilidade dielétrica do vácuo
f_0	Frequência de ressonância
λ_0	Comprimento de onda no espaço livre
k	Constante de Boltzmann
τ_f	Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância
T_c	Temperatura de Curie
J_m	<i>Função de Bessel de 1ª espécie</i>
K_m	<i>Função de Bessel de 2ª espécie</i>
W	<i>Vetor de Poynting</i>
<i>rpm.</i>	<i>rotações por minuto</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Breve histórico das cerâmicas e suas aplicações	19
1.2	Ortovanadato de estrôncio ($\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$)	23
1.3	Justificativa (matriz cerâmica SVO com adição do óxido Bi_2O_3)	26
1.4	Motivação	27
1.5	Objetivos	27
1.5.1	Objetivos Gerais	27
1.5.2	Objetivos Específicos	28
2	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	Cerâmicas Ferroelétricas	29
2.2	Mecanismos de Polarização	34
2.3	Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos	38
2.4	Constante Dielétrica (Relaxação)	40
2.5	Classificação de Grupos Cristalográficos	42
2.6	Classificação dos Óxidos Ferroelétricos	44
2.7	Estrutura Palmierite	46
2.8	Métodos Experimentais	49
2.8.1	Difração de Raios-X	49
2.8.2	O Método do Refinamento Rietveld	51
2.8.3	Densidade Relativa (Arquimedes)	53
2.8.4	Espectroscopia Raman	53

2.8.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
2.8.6	Espectroscopia de impedância	54
2.8.7	Coeficiente de Temperatura da Capacitância	61
2.8.8	Caracterização Elétrica em Microondas (Técnica Hakki-Coleman)	63
2.8.9	Fator de qualidade Q	65
2.8.10	Coeficiente de temperatura	66
2.8.11	Antena de Ressorador Dielétrico DRA	67
2.8.12	Simulação Numérica HFSS	70
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL (Material e Métodos).....	78
3.1	Síntese do $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (e materiais SVON).....	78
3.2	Difração de Raios X.....	84
3.3	Medidas em Radiofrequência (RF).....	84
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	86
3.5	Técnica Hakki-Coleman	86
3.6	Coeficiente de Temperatura τf	86
3.7	Antena de monopolo carregada com DRA	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
4.1	Difrações de Raios-X	88
4.2	Espectroscopia RAMAN	98
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	101
4.4	Caracterização Elétrica e Dielétrica.....	104
4.5	Espectroscopia de Impedância em Radiofrequência.....	108
4.5.1	Análise Dielétrica em Rádio Frequência em Temperatura Ambiente	108

4.5.2	Comportamento da constante dielétrica x temperatura.....	112
4.5.3	Análise Dielétrica em Radiofrequência em Altas Temperaturas	114
4.5.4	Aplicação em Dispositivos Eletrônicos	140
4.5.5	Análise NTC (termistores)	142
4.6	Estudo da Mudança Normalizada Média (ANC)	144
4.7	Modelo de Relaxação (Simulação).....	146
4.8	Antena de Monopolo Carregada com DRA (HFSS)	149
5	CONCLUSÃO	162
5.1	Perspectivas Futuras	164
	REFERÊNCIAS	165
	APÊNDICE	175

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve histórico das cerâmicas e suas aplicações

Pesquisas em novos compostos cerâmicos com famílias de diferentes propriedades químicas têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento de dispositivos eletroeletrônicos. Estes compostos têm sido extensivamente projetados numa ampla gama de aplicações na indústria relacionada à rádio frequência (RF), Microondas (μW) e área de telecomunicações. Entre as definições para materiais cerâmicos da atualidade, destaca-se uma clássica: “A arte e ciência de fazer e usar objetos sólidos que têm como componente essencial materiais inorgânicos não metálicos” (KINGERY, 1977). Mas, afinal qual a origem da palavra cerâmica? O termo (cerâmica) tem origem na palavra grega “keromikos”, que significa “coisas queimadas”. A argila, as rochas e a areia da praia (minerais silicatos) são exemplos clássicos de materiais cerâmicos encontrados na natureza. A utilização da cerâmica pelo homem é datada a cerca de 5.000 anos a.C. pela fabricação de porcelanas e louças de barro, onde peças (utensílios) moldados com argila eram cozidos em fornos para adquirirem solidez e resistência.

A importância dos materiais cerâmicos para a indústria moderna surge a partir de 1950 com o início do processamento das cerâmicas avançadas, motivado pela evolução da ciência dos materiais e o desenvolvimento de tecnologias, como os dispositivos eletroeletrônicos (resistores, capacitores, etc.). A pesquisa e a produção desses novos materiais cerâmicos vieram suprir as demandas do mercado por materiais com características de elevada resistência a desgastes (por altas temperaturas e corrosivos químicos) e com propriedades elétricas específicas, podendo fornecer ótimas propriedades mecânicas, refratárias, dielétricas, magnéticas e ópticas; dependendo do tipo de estrutura química que o composto cerâmico exibe. Os materiais cerâmicos avançados (ou cerâmicas finas) são produzidos a partir de matérias-primas de extrema pureza como os carbetos, óxidos, nitritos e outros; submetidos a elevadas temperaturas para o controle de microestrutura e propriedades específicas (PATIL, 1993).

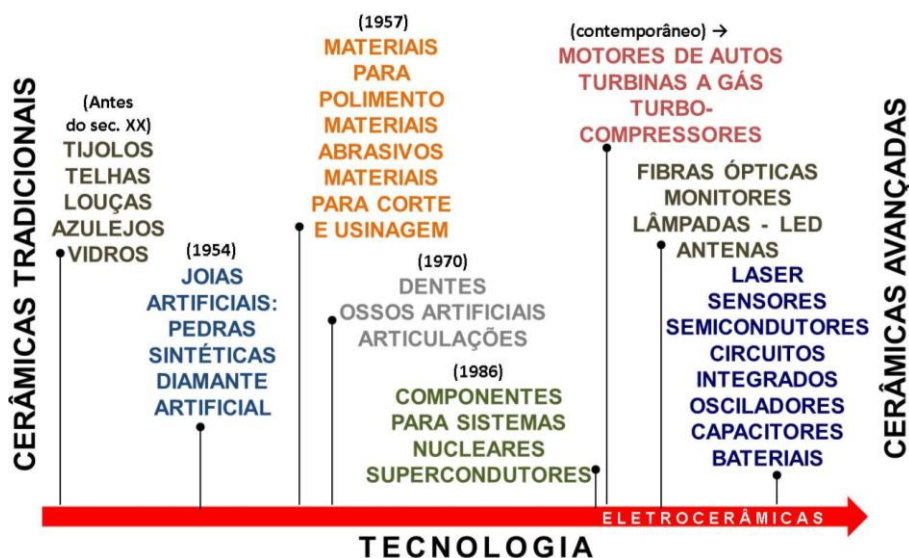
Cerâmicas avançadas de modo geral podem ser classificadas como materiais cristalinos inorgânicos. Mas, a evolução das cerâmicas comuns para as cerâmicas avançadas ampliou intensamente o significado da palavra cerâmica, a qual

é descrita de forma sucinta por A. J. Moulson e J. M. Herbert como: “artigos sólidos que têm como componente essenciais materiais inorgânicos não metálicos” (MOULSON; HERBERT, 2003). Nas últimas décadas com o progresso significativo das cerâmicas avançadas, mostrou-se necessário (oportuno) uma definição mais detalhada desses novos materiais. O projeto *Versailles* sobre materiais de padrões avançados traz uma visão mais específica e complementar das cerâmicas com propriedades específicas, a qual pode ser compreendida como: um material inorgânico, não metálico, basicamente policristalino de composição rigorosamente controlada, constituída por elementos metálicos e não metálicos ligados quimicamente entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. São sintetizadas por reagentes, como os pós de óxidos de alta pureza (acima de 99%), após tratamento térmico (BELSEY et al., 2016; QUINN et al., 1992; SMITH, 1998).

As pesquisas em cerâmicas avançadas vêm evoluindo rapidamente em setores da engenharia com aplicações que variam desde cartões de crédito e comunicações móveis até revestimento térmico para ônibus espacial. Elas constituem uma classe especial de materiais com interesse da indústria de ponta devido à ampla gama de propriedades distintas para fins específicos. Outros atrativos desses materiais é a possibilidade da estabilidade química e a conservação de propriedades elétricas e/ou dielétricas quando submetidos a grandes variações da temperatura. As diversas aplicações envolvendo estes materiais justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pelos fenômenos de interface em sua microestrutura, que são os principais responsáveis pelas propriedades dessas cerâmicas na maioria das aplicações. O termo “eletrocerâmica” também vem sendo utilizado para representar cerâmicas avançadas com auto-regulação (materiais inteligentes), capazes de perceber mudanças de estado físico do meio ambiente e/ou alterações através da pressão, temperatura, umidade e energia. Essas propriedades específicas são amplamente aplicadas em campos das áreas elétricas, magnéticas e/ou ópticas. Alguns exemplos destas aplicações em tecnologias são: eletrodos, sensores ópticos, atuadores, células solares, ferritas, transdutores piezelétricos, catalisadores, termistores, capacitores, sistemas de proteção contra surtos de energia (varistores), circuitos eletrônicos (e/ou eletro-óptico), dispositivos foto-eletroquímicos, etc. A figura 1 ilustra a linha do tempo

da evolução da cerâmica tradicional para a avançada com diversos exemplos e graus de aplicações tecnológicas, com foco no avanço da eletrocerâmica.

Figura 1 Esquema: cerâmica tradicional x cerâmica avançada.



Fonte: próprio autor.

Nas últimas décadas, o mercado se beneficiou muito com a pesquisa de cerâmicas pertencentes à família das perovskitas em capacitores, pelo fato de apresentarem alto valor da constante dielétrica. Outro avanço foi nas cerâmicas magnéticas, com o estudo das ferritas do tipo espinel. Pode-se comentar ainda o uso de cerâmicas piezoelétricas, que são utilizadas em proteção de circuitos, em sensores e atuadores (ALMEIDA et al., 2008). Com a evolução dos sistemas de comunicação por satélite, radares e comunicações móveis cientistas têm investigado materiais dielétricos que apresentam alta durabilidade, alta capacidade de miniaturização, com propriedades e funções específicas que atendam a indústria. Como por exemplo, as aplicações de dispositivos cerâmicos na faixa de micro-ondas (μW) que abrange desde programas de rádio, GPS, DBS TV, ITS, até monitoramento ambiental via satélite.

Um dos grupos mais pesquisados entre os materiais cerâmicos são os compostos ferroelétricos. Os ferroelétricos são materiais dielétricos, isto é, não possuem cargas elétricas livres em circunstâncias comuns, ou seja, em temperatura ambiente pouquíssimos elétrons (ou nenhum) podem ser ativados na presença de um campo elétrico externo. São usados em amplos setores da tecnologia na faixa de rádio

frequência (RF) e microondas (μW), como elementos capacitivos, resistivos e isolantes elétricos em circuitos eletrônicos (capacitores, antena ressoadora dielétrica-DRA, etc).

Um bom material dielétrico deve ter alta rigidez dielétrica (elevada permissividade ou constante dielétrica), ou seja, deve ser capaz de resistir à alta tensão (valor limite) sem sofrer degradação mantendo-se eletricamente neutra. Estas cerâmicas também devem ter baixa perda dielétrica em um campo elétrico alternado. As propriedades mais exploradas dos materiais dielétricos residem no fato de que elas se tornam polarizadas sob a influência de um campo elétrico externo. As propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos dependem de sua composição estrutural e condições experimentais. Todos os dielétricos cristalinos, nos quais a polarização (momento dipolar elétrico) é induzida quando aplicado por um campo elétrico, podem ser divididos em dois grupos: (i) polares e (ii) apolares. Em dielétricos polares, os centros dos íons positivos e negativos não coincidem e, portanto, existe uma polarização permanente conhecida como polarização espontânea (P_e), mesmo na ausência de campo elétrico aplicado. Nos dielétricos apolares, não há tal polarização permanente, devido os íons positivos e negativos coincidirem o mesmo centro. No presente estudo, tem-se o interesse primário nas propriedades dielétricas de materiais cerâmicos de polarização espontânea devido à simetria interna dentro da célula unitária dos cristais (NAUMANN, 2008).

O desenvolvimento dos transistores e circuitos integrados proporcionou uma busca por altas capacitâncias e miniaturização desses componentes, o que foi conseguido com estruturas monolíticas de multicamadas. Nesses tipos de estruturas, são feitos filmes finos de polímeros orgânicos preenchidos com cerâmica em pó. Padrões de tintas metálicas são depositados como desejados para formar elétrodos. Os filmes são empilhados e pressionados para formar blocos. Após a queima da matéria orgânica e sinterização, unidades robustas em multicamadas com dielétricos de espessura abaixo de $5\text{ }\mu\text{m}$ têm sido obtidas. Essas unidades desempenham funções de acoplamento e desacoplamento entre circuitos integrados semicondutores (MOULSON; HERBERT, 2003). Estruturas multicamadas são objetos de contínuo desenvolvimento em diversas aplicações, em especial a chamada tecnologia LTCC, "*low temperature co-fired ceramic*"; ou seja, cerâmicas formadas com baixa temperatura de sinterização. A tecnologia LTCC é intensamente adotada para

encapsulamento de dispositivos eletrônicos (MOULSON; HERBERT, 2003). As cerâmicas compreendem cristalitos que podem variar em estrutura e composição, bem como no tamanho, na forma e nas tensões internas às quais estão sujeitos. Além disso, as interfaces entre cristalitos são regiões em que ocorrem mudanças na orientação da rede cristalina, muitas vezes acompanhadas por diferenças na composição e efeitos elétricos. Como consequência, é muito difícil calcular precisamente o comportamento das cerâmicas (MOULSON; HERBERT, 2003).

1.2 Ortovanadato de estrôncio ($\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$)

Avanços recentes nas últimas décadas em dispositivos dielétricos miniaturizados têm contribuído para diversas aplicações em sistemas de comunicações como os capacitores, filtros, sensores, circuitos integrados, ressonadores dielétricos (DRAs), antenas patch e outros. Portanto, há uma demanda crescente por materiais dielétricos, devido aos possíveis benefícios proporcionados pelas propriedades em comum: I) elevado valor da constante dielétrica relativa (ϵ'); II) alto fator de qualidade Q ($Q = 1 / \text{baixa perda dielétrica}$) e III) baixo valor da variação do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f), próximo de zero ($\tau_f \approx 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$). Logo, tais propriedades estão fortemente relacionadas a composição química e à fabricação da cerâmica (técnicas aplicadas). Consequentemente têm-se dado atenção especial no processo de fabricação dos dispositivos eletrocerâmicos (ou cerâmica dielétrica). Assim, etapas como a preparação de pós, a rota de reação ou a técnica de preparação da cerâmica e o tempo de permanência no forno (calcinação e sinterização) são estágios chaves na fabricação de dispositivos cerâmicos com importantes propriedades específicas para uma ampla gama de interesse comercial (SEBASTIAN, 2008), é consenso entre os pesquisadores (incluindo: tamanho de grão, custo econômico, propriedades mecânica e termoquímica).

O ortovanadato de estrôncio $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) faz parte de uma classe de compostos isoestruturais como os ortofosfato de estrôncio $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]$ e a palmierite $[\text{PbK}_2(\text{SO}_4)_2]$ (CARRILLO-CABRERA; VON SCHNERING, 1993; MACÍAS; YAREMCHENKO; FRADE, 2014a); sendo derivado de apatita, no sistema Sr-V-Cu-O, com unidades estruturais em comum (CARRILLO-CABRERA; VON SCHNERING, 1993). A cerâmica policristalina $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) pertence à família dos *orthometallates*

de metais alcalino-terrosos com fórmula geral equivalente: $A_3(BO_4)_2$; em que **A** são elementos metálicos divalentes tais como Pb, Mg, Ca, Sr e Ba; e **B** são metais de transição pentavalente tais como os elementos V, Nb e Ta. Materiais cerâmicos desta família estrutural $[A_3(BO_4)_2]$ foram extensivamente investigadas revelando propriedades ferroelétricas úteis para dispositivos de estado sólido (PATI et al., 2015).

A classe especial dos ortovanadatos ou tetraoxo-vanadatos, cuja matriz cerâmica compõe o escopo deste trabalho, tem a fórmula estrutural $A_3V_2O_8$ ou $[A_3(VO_4)_2]$, onde **A** pode ser substituído por Sr, Ca e Ba (metais alcalino-terrosos), com **B**=V (vanádio fixo). Estes sistemas tem recebido grande atenção por pesquisadores principalmente por sua natureza não tóxica (livre de chumbo - Pb) de baixa perda dielétrica e constante dielétrica relativamente alta quando comparada a outros compostos cerâmicos com propriedades ferroelétricas já conhecidas e utilizadas (na literatura a aplicações em sensores, capacitores multicamadas e atuadores); como, por exemplo, o PZT $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$, com $0 < x < 1$ da família *perovshita* e o PMN $[Pb(Mg_xNb_{1-x})O_3]$, com $0 < x < 1$ da classe dos relaxores (ambos à base de chumbo) (PATI et al., 2015; PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013, 2015). Na literatura encontramos diversos estudos e técnicas para obter a síntese das cerâmicas $A_3V_2O_8$ (**A** = Ca, Sr e Ba) com objetivo de caracterizar estruturalmente esses materiais (PARHI et al., 2008; PATI; CHOUDHARY; DAS, 2015). Em trabalho publicado por *Khatri* (KHATRI et al., 2009) concluíram em seus estudos que a presença do íon V^{4+} , juntamente com os defeitos decorrentes da vacância do oxigênio, são os responsáveis pela ferroeletricidade em temperatura elevada nos Ortovanadato. Nesses estudos, os relatos apontam excelentes propriedades ópticas e elétricas das cerâmicas $Ba_3V_2O_8$ e $Sr_3V_2O_8$, pois apresentaram baixa perda dielétrica, com propriedades úteis para possíveis aplicações comerciais em RF e microondas (μW) (CARRILLO-CABRERA; VON SCHNERING, 1993; MACÍAS; YAREMCHENKO; FRADE, 2014b; PATI et al., 2015; PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013).

Estudos estruturais da cerâmica $Sr_3V_2O_8$ (SVO) tem atraído a atenção de pesquisadores devido a sua alta estabilidade estrutural com rede romboédrica (Hexagonal), grupo espacial R_{3m} , sistema de cristal trigonal. A sua estrutura é constituído de camadas $[Sr(VO_4)_2]^{4-}$ (Sr = átomo divalente e V = átomo pentavalente) ligadas por cátions Sr^{2+} , onde os átomos de oxigênio formam um revestimento geométrico hexagonal. Os estudos estruturais também relatam que os sítios

intercalados de cátions Sr^{2+} tem metade do padrão de distribuição com vacâncias (PARHI et al., 2008; PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013). Uma característica interessante dessa cerâmica tem sido observada em alguns trabalhos na literatura, que indica o comportamento da anomalia dielétrica, ou seja, o surgimento de uma transição de fase ferroelétrica para paraelétrica a 469°C (PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013, 2015). O SVO também vem destacando-se entre os pesquisadores devido a sua capacidade de operar como hospedeiro em estudos de luminescência (com adições de terras raras) e foi aplicado em alguns estudos de catálise (MA et al., 2012; YOON; PARK, 2014; ZHANG et al., 2016).

Recentemente uma característica de relevância comercial dessa cerâmica foi obtida, o $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) sintetizado no LOCEM - UFC (Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais) como etapa do escopo desse estudo, exibiu o fenômeno com elevados valores da constante dielétrica em RF (classificada como permissividade gigante) numa ampla gama de temperaturas e em várias frequências, incluindo a temperatura ambiente ($\epsilon'_{27^\circ\text{C}} = 1,9 \times 10^3$ e $\epsilon'_{460^\circ\text{C}} = 4,7 \times 10^6$) (BATISTA et al., 2017a). Também no LOCEM foi identificadas propriedades dielétricas na região de microondas (μW), como a medida de τ_f com valor dentro da faixa aceitável (útil) de interesse comercial ($+10$ a -10 ppm/ $^\circ\text{C}$), através do composto SVON (SVO adicionado de Bi_2O_3). A matriz $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ quando adicionada do óxido de bismuto (Bi_2O_3) proporcionou um valor de $\tau_f = -6,76$ ppm/ $^\circ\text{C}$, considerado como ótimo para aplicações de materiais dielétricos em microondas (REANE; IDDLES, 2006). Devido essa descoberta a matriz cerâmica SVO adicionada de Bi_2O_3 foi patenteada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), em 07/06/2017, como privilégio de inovação com N° de registro: BR1020170120864. O levantamento realizado neste estudo (análise experimental do comportamento elétrico e dielétrico) e dos trabalhos existentes na literatura científica, em maior parte por análises estruturais, faz do SVO um potencial candidato para aplicações tecnológicas em dispositivos de microondas (μW) (BUIJSSE et al., 1995; KHATRI et al., 2009; MCMILLAN, 1997). Bem como candidato a diversas aplicações em dispositivos dielétricos em RF, tais como a miniaturização de capacitores, filtros, circuitos elétricos, e, inclusive lasers (ORLANDI et al., 2012).

1.3 Justificativa (matriz cerâmica SVO com adição do óxido Bi₂O₃)

Neste estudo apresentamos uma investigação completa da matriz cerâmica Sr₃V₂O₈ (SVO) com adição em massa do óxido de bismuto Bi₂O₃, desde a produção dos compósitos (com 0, 10, 20, 30 e 40% em massa do óxido de Bi₂O₃), até a análise das propriedades estruturais e elétricas em dispositivos dielétricos. Ressalta-se que o avanço das pesquisas em tecnologia de cerâmicas dielétricas envolve estudos de compósitos cerâmicos, com óxidos simples e/ou complexos, que possam propiciar materiais com elevado desempenho em funções específicas (conferindo-lhe ainda menores custos) (CALLISTER; RETHWISCH, 2008). Por outro lado, o estudo relacionado à influência da adição do composto Bi₂O₃ na matriz cerâmica SVO não foi publicado anteriormente na literatura. Existem vários trabalhos em pesquisas científicas que descrevem o Bi₂O₃ como um fluxo, devido à volatilização das camadas de bismuto, que pode diminuir a temperatura de sinterização de compósitos no processo de reação em estado sólido, pois, o Bi₂O₃ tem baixo ponto de fusão (~820°C) (OLIVEIRA et al., 2014; RANI et al., 2014; WANG et al., 2005). Como o SVO possui alto ponto de fusão (1596°C) (BROWN, 1972), é possível encontrar um compósito cerâmico que mantenha a estrutura majoritária da matriz SVO, tipo (SVO + Bi₂O₃) com $\tau_f \approx 0$ ppm/°C. Dessa forma, o estudo é favorecido, uma vez que, a cerâmica Sr₃V₂O₈ e o óxido Bi₂O₃ possuem os coeficientes de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) respectivamente, $\tau_f = +94$ ppm/°C e $\tau_f = -109$ ppm/°C. O interesse pelo Bi₂O₃ também é justificada pelas possíveis melhorias na conformação da estrutura química do compósito, através das propriedades do grão, contorno de grão e densidade; e, averiguados nos compósitos por medidas elétricas e/ou dielétricas, devido às respostas do campo de polarização não linear existente em materiais ferroelétricos (PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013). Além disso, há uma atenção especial aos materiais cerâmicos com baixa temperatura de sinterização (< 950°C), pertencente à classe dos LTCC, devido às propriedades funcionais para a miniaturização de dispositivos de multicamadas (GEORGE et al., 2009; GUO et al., 2015; SEBASTIAN, 2008); levando em consideração também a redução de custos no processo de fabricação da eletrocerâmica. Os efeitos da adição em massa do Bi₂O₃, como fase secundária na matriz cerâmica Sr₃V₂O₈ (SVO, fase principal), são analisadas detalhadamente nesse estudo.

1.4 Motivação

O estudo de materiais dielétricos vem evoluindo rapidamente principalmente nas pesquisas relacionadas com cerâmicas avançadas (eletrocerâmicas), com aplicações em RF e μ W em Telecomunicações. Nesta perspectiva, o ortovanadato de estrôncio $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ surge como um material cerâmico com constante dielétrica gigante, com baixa perda dielétrica (em temperatura ambiente) e excelente estabilidade estrutural. Além disso, possui uma baixa temperatura de sinterização quando adicionada com óxido de bismuto (materiais atóxicos), e, a sua obtenção é relativamente simples e de baixo custo. Neste intuito, esta tese, faz um estudo minucioso do comportamento dielétrico da matriz cerâmica SVO e compósitos SVON (adições de Bi_2O_3) visando à possibilidade de aplicações em dispositivos dielétricos comerciais como antenas (DRAs), capacitores, termistores (NTC) e outros. Consequentemente, há o interesse em catalogar os resultados para compor o portfólio no laboratório do LOCEM. Dessa forma, é possível consultar e utilizar os dados da pesquisa de acordo com a demanda de algum fabricante e assim aplicar estes materiais eletrocerâmicos em dispositivos eletrônicos para fim de uso na indústria em produtos tecnológicos como: telefonia móvel, radares, satélites, etc.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos Gerais

- Sintetizar a cerâmica $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO);
- Analisar suas propriedades estruturais e elétricas/dielétricas, e, verificar como elas são afetadas com a adição de diferentes concentrações de óxidos de bismuto (Bi_2O_3);
- Verificar a aplicabilidade em dispositivos eletroeletrônicos e antena monomodo, na faixa de rádio frequência (RF) e microondas (μ W).

1.5.2 Objetivos Específicos

- Obter a cerâmica $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) através de moagem de alta energia com adições de 10, 20, 30 e 40% de óxidos de bismuto;
- Identificar a estrutura do material e as fases nele presentes por Difração de Raios X, utilizando o método *Rietveld* para refinamento de estruturas;
- Determinar a morfologia do material por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Estudar e determinar as propriedades dielétricas dos compósitos da matriz cerâmica SVO com adições de 10, 20, 30 e 40% de Bi_2O_3 . Na faixa de rádio frequência através de Espectroscopia de Impedância - EI (constante dielétrica, módulo dielétrico, impedância dielétrica, tangente de perda dielétrica, condutividade dielétrica, coeficiente de variação da capacitância com a temperatura – TCC, termistores – NTC, circuito equivalente);
- Caracterizar medidas elétrica e/ou dielétricas na região de microondas dos compósitos cerâmicos, através das DRAs, no cálculo da frequência do modo TE_{011} (técnica Hakki-Coleman), pelo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) e análise da antena de monopolo carregada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cerâmicas Ferroelétricas

Motivados por aplicações práticas, há aproximadamente 100 anos que os ferroelétricos têm sido objeto de interesse crescente, desde a descoberta da ferroeletricidade no sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em 1921 por J. Valasek, ao descobrir a inversão na polarização quando um campo elétrico externo é aplicado sobre o material (VALASEK, 1921). As primeiras atividades de pesquisa concentraram-se principalmente em materiais inorgânicos.

A ferroeletricidade é o comportamento específico de materiais dielétricos não lineares em que os centros geométricos das cargas elétricas positivas e negativas não coincidem (são polares), ou seja, apresentam dipolos permanentes e aleatórios com polarização elétrica espontânea (P_e), mesmo na ausência de um campo elétrico externo (CALLISTER; RETHWISCH, 2008). Isso permite que moléculas (partículas) possuam momento de dipolo quando submetidos a aplicação de um campo elétrico, em processos de polarização. Os momentos de dipolo microscópicos contidos em um material podem ser induzidos ou permanentes. De modo geral, esses momentos serão dados pela seguinte

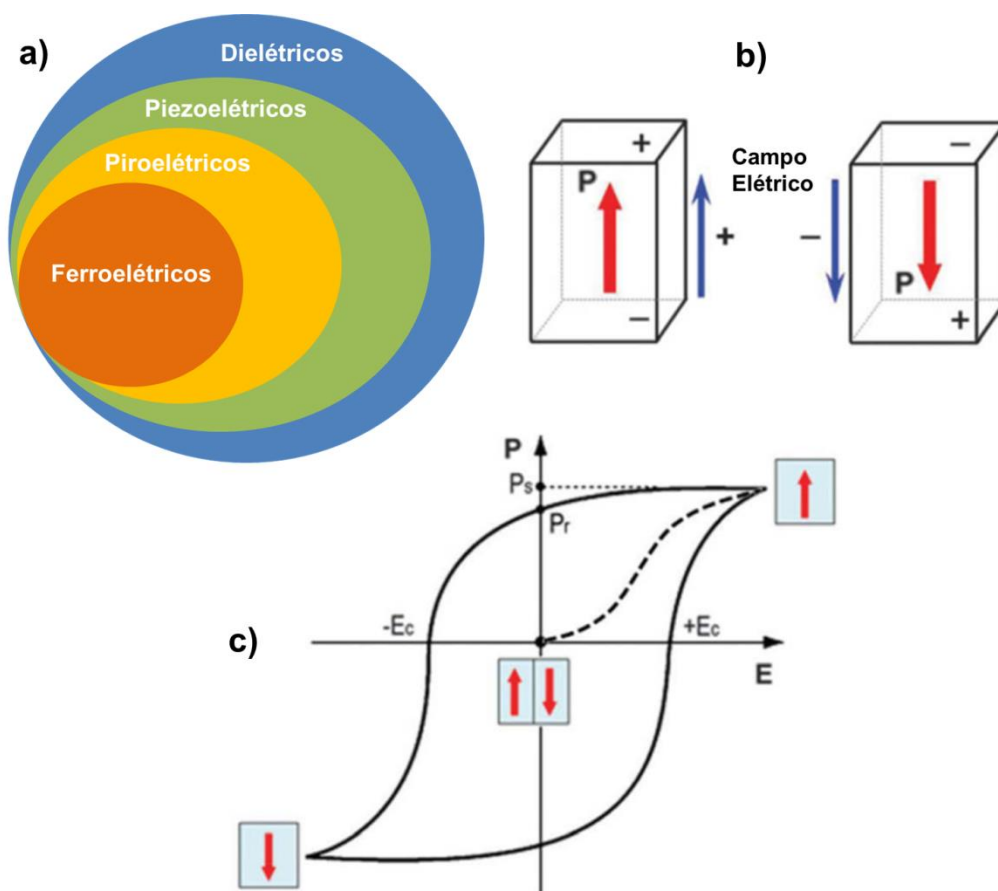
$$\vec{p} = n\alpha\vec{E}, \quad (2.1)$$

em que n é a densidade atômica e α é polarizabilidade. O valor de α depende do mecanismo responsável pelo aparecimento dos momentos de dipolo no material. Observa-se que \vec{p} está associado ao campo local \vec{E} , que é o campo total existente nas vizinhanças de cada partícula polarizada, e não é exatamente igual a um campo externo aplicado (SILVEIRA, 2015).

Os materiais tipificados como ferroelétricos têm natureza dielétrica de baixa condutividade, porém alguns são capazes de demonstrar propriedades semicondutoras em determinadas condições (BOBIC et al., 2016). A ferroeletricidade coexiste com outros fenômenos, como a piroeletricidade e piezoeletricidade. Mas, apenas os sistemas ferroelétricos podem exibir todos estes fenômenos ao mesmo tempo, ver Figura 2 (a). Os materiais ferroelétricos são um subgrupo dos materiais

piroelétricos, que por sua vez, são um subgrupo dos materiais piezoelétricos (HAERTLING, 1999; JAFFE; COOK; JAFFE, 1967; XU, 1991), ou seja, nem todo material piezoelétrico é piroelétrico e nem todo piroelétrico é ferroelétrico. Destaca-se que, a piroeletricidade é a capacidade de certos materiais dielétricos gerarem uma mudança na polarização elétrica quando são aquecidos ou resfriados.

Figura 2 - a) relações entre materiais dielétricos; b) comutação de um estado bipolar de um material ferroelétrico por um campo elétrico externo; c) curva de histerese ferroelétrica saturada.



Fonte: próprio autor, adaptado (J. LI, Y. LIU, Y. ZHANG, H. CAI, R. XIONG, 2013).

Já a piezoeletricidade é o fenômeno em que cargas elétricas aparecem nas superfícies do material sob tensão mecânica externa, e vice-versa (efeitos piezoelétricos diretos e reversos).

Outra característica observada nos ferroelétricos é a permanência da posição de equilíbrio dos íons polares num intervalo de temperatura, denominado fase ferroelétrica. Fora deste intervalo, as cargas positivas e negativas podem adquirir o mesmo centro simétrico (apolares), sendo tal fase denominada paraelétrica. A temperatura que separa as fases ferroelétricas daquelas paraelétricas é denominada

de temperatura de Curie (T_c). Na fase ferroelétrica, o cristal é composto por regiões com polarização uniforme (em direção e sentido) e espessura da ordem de um micrão (μ), denominada de domínios ferroelétricos, cujo arranjo, pode exercer grande influência nas propriedades físicas do material ferroelétrico.

Na prática, a comutação ferroelétrica pode ser observada como uma inversão da polarização espontânea (P_e), ver Figura 2 (b), o que leva a uma histerese ferroelétrica ($P - E$) como representado na Figura 2 (c). Na proporção que as medidas do campo elétrico se alternam, uma curva de histerese é produzida. A curva reflete as principais características do material ferroelétrico: i) polarização remanescente (P_r); polarização ferroelétrica quando o campo elétrico externo (E) se torna zero (magnitude da polarização); ii) o campo coercitivo (E_c), que é a intensidade mínima do campo elétrico necessária para reverter a direção da polarização, ou seja, o campo elétrico aumenta até atingir a polarização de saturação (P_s), que corresponde ao máximo de orientação de um domínio ferroelétrico. A existência de polarização remanescente traz materiais ferroelétricos para um amplo espectro de aplicação funcional, incluindo sensores, atuadores, transdutores, filtros de fase de microondas, óptica não linear, dispositivos fotovoltaicos e DRAs (GALASSI, 2011).

A área contida na curva de histerese está relacionada à energia necessária para fazer com que a polarização mude de direção. Dielétricos lineares (que são a maioria deles) não mostram histerese significativa em um campo elétrico alternado. Portanto, existe uma exigência estrutural para a ferroeletricidade. Os ferroelétricos fazem parte de um pequeno subgrupo de cristais que não possuem centros simétricos. Na Figura 2 (c), também é apresentado um esquema com a orientação dos domínios ferroelétricos à medida que o campo elétrico varia no ciclo de histerese. Dessa maneira, observa-se que a aplicação de um campo elétrico externo orienta todos os domínios numa mesma direção (próximo à região de saturação - P_s), polarizando o material como um todo. Ao remover o campo elétrico, grande parte dos domínios tende a permanecer orientados (P_r).

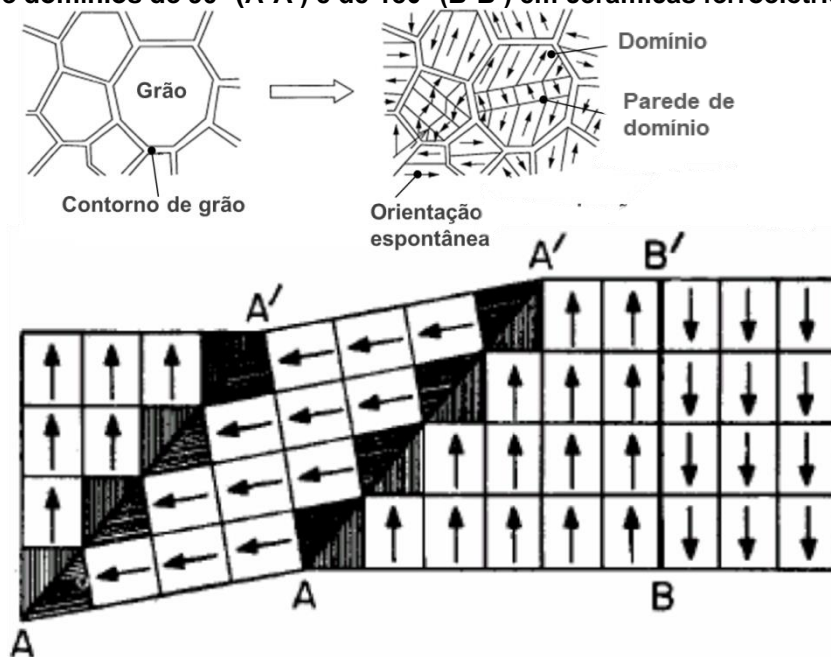
As cerâmicas dielétricas são normalmente substância policristalina que consistem em muitos grãos de cristal. A maioria das cerâmicas ferroelétricas tem sua estrutura em regiões (cristalinas) macroscópicas de dipolos elétricos alinhados (XU, 1991), ver Figura 3 (a). A polarização macroscópica de um material está relacionada à quantidade de momentos de dipolo microscópicos contidos em um volume do material dielétrico, que incluem polarização elétrica espontânea e induzida. Assim, a

polarização macroscópica de um material está relacionada à quantidade de momentos de dipolo microscópicos \vec{p} contidos em um volume V , segundo a equação:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_i \quad (2.2)$$

As regiões do cristal com uma polarização espontânea uniformemente orientada são denominadas de domínios ferroelétricos (STEPHENSON; ELDER, 2006). Os domínios, representados na Figura 3 (b), são separados por contornos chamados de paredes de domínios.

Figura 3 - a) Representação esquemática de estrutura policristalina com domínios; b) Paredes de domínios de 90° (A-A') e de 180° (B-B') em cerâmicas ferroelétricas.

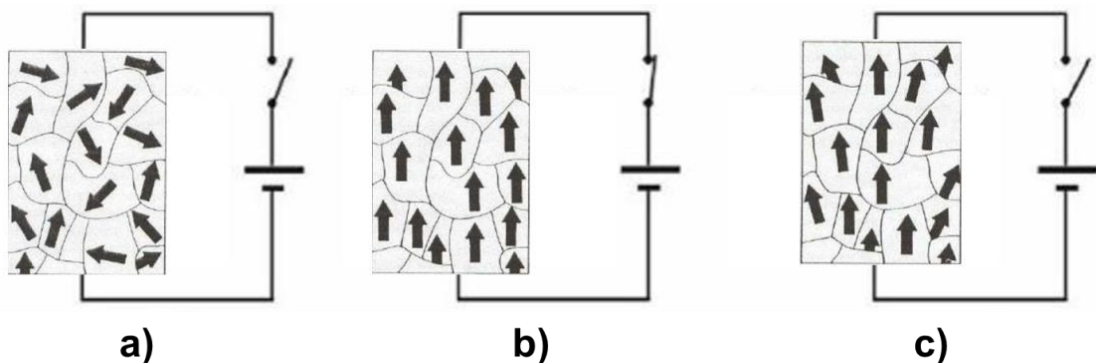


Fonte: adaptado pelo autor (XU, 1991).

As paredes de domínio ou fronteiras entre domínios são desprovidas de espessura ou densidade, ou seja: a ordem dos domínios muda de uma direção à outra. As fronteiras podem parecer regiões espacialmente extensas, nas quais acontece uma mudança gradual de direções de domínios, além disso, o arranjo de paredes de domínio ao longo de certos planos cristalográficos é evidentemente favorável energeticamente, a uma posição de mínimo de energia (SANCHO, 2013). Cada dipolo da cela unitária é influenciado pelo vizinho de modo que muitas celas unitárias na mesma direção interagem mutuamente (KAO, 2004b). A-A' e B-B' são as paredes de

domínios que separam diferentes orientações de vetores de polarização espontânea e de formação estrutural. As regiões dadas pelas trajetórias em A-A' separam domínios com polarizações espontâneas orientadas em 90° uma em relação à outra. Por outro lado, a região dada pela trajetória B-B' é representada pela parede de domínio que separa os domínios com polarizações espontâneas orientadas em 180° uma em relação à outra (XU, 1991). Caso um material apresente apenas uma orientação dos domínios, tem-se um único domínio ferroelétrico (FALCÃO, 2006). A Figura 4, exibe esquematicamente a estrutura de domínios num material ferroelétrico na ausência de um campo elétrico. A orientação do momento elétrico pode variar em diferentes domínios (em cada grão). Portanto, a polarização efetiva total de toda a amostra pode se tornar igual a zero, ver Figura 4 (a).

Figura 4 - Domínios ferroelétricos: a) representa um conjunto de domínios com orientação aleatória (P_e); b) orientação dos domínios em uma dada direção devido a aplicação de um campo elétrico externo; e c) os domínios permanecem orientados na ausência do campo elétrico, mas tendem a voltar ao estado de origem (P_r).



Fonte: adaptado pelo autor (GUARANY, 2009).

A aplicação de um campo elétrico externo altera a direção dos momentos elétricos nos domínios e impõe sua orientação ao longo do campo, o que leva a uma polarização da rede, ver Figura 4 (b). Dessa forma, a energia eletrostática do sistema é extremamente grande e o sistema torna-se muito instável. Após a retirada do campo elétrico o material permanece orientado (por um intervalo de tempo) devido à polarização remanescente, ilustrado na Figura 4 (c), conhecida como efeito memória. O retorno dos momentos de dipolo permanentes ao estado inicial (P_e) é um processo gradual e relativamente longo. Este processo é chamado de relaxação, e, ocorre quando forças restauradoras tendem a trazer o sistema de volta ao seu estado inicial.

O sistema de domínios ferroelétricos é um fator determinante nas propriedades de uma cerâmica ferroelétrica, junto com a nucleação de domínios e a mobilidade das paredes. A forma como o material se divide em domínios na formação da fase ferroelétrica depende muito das condições elétricas (campo aplicado, frequência), térmicas e mecânicas impostas à amostra, bem como a natureza da amostra em si (LUCENA, 2010).

2.2 Mecanismos de Polarização

Em geral, existem quatro mecanismos diferentes que podem contribuir para a polarização de um material dielétrico. Os mecanismos de polarização desempenham um papel importante na compreensão das respostas das propriedades elétricas em materiais ferroelétricos, e possíveis aplicações. A polarização em materiais dielétricos pode ser dos seguintes tipos:

a) Polarização Eletrônica

Ocorre devido a um pequeno deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo. Este processo acontece em frequências elevadas da ordem de $\sim 10^{15}$ Hz, e, a relaxação ocorre num intervalo de tempo inferior a 10^{-15} s. A contribuição para a polarização eletrônica é dada pelo momento de dipolo,

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \vec{E}, \quad (2.3)$$

em que R é o raio do átomo, considerando o átomo como uma esfera perfeita, e a polarizabilidade eletrônica é $\alpha_{el} = 4\pi\epsilon_0 R^3$. Logo, a contribuição média da polarização eletrônica é encontrada pela expressão,

$$P_{el} = N\alpha_{el}E, \quad (2.4)$$

em que N é a densidade dipolar por unidade de volume.

b) Polarização Iônica ou Atômica

Resulta de um deslocamento mútuo entre cátions e ânions constituintes da molécula (átomos ou grupo de átomos carregados). A sua relaxação ocorre em intervalos de tempo da ordem de 10^{-13} s e dentro de uma faixa de frequência de 10^{12} a 10^{13} Hz. Aqui, consideramos o campo elétrico \vec{E} paralelo ao eixo cristalográfico principal. Assim, o momento de dipolo é dado por:

$$\vec{p} = \frac{q^2 \vec{E}}{k} = \alpha_{io} \vec{E}, \quad (2.5)$$

em que $\alpha_{io} = \frac{q^2}{k}$ é a constante de polarizabilidade iônica, q é a carga dos íons e k a constante de elasticidade entre os íons. Assim, a polarização iônica pode ser escrita como,

$$P_{io} = N \frac{q^2 \vec{E}}{k} = N \alpha_{io} E. \quad (2.6)$$

c) Polarização Orientacional ou Dipolar

Formada pela orientação dos dipolos permanentes na direção do campo aplicado, devido ao torque nas moléculas polares (dipolo elétrico) presentes no dielétrico. Este fenômeno provoca uma dissipação de energia devido o atrito que acompanha a orientação do dipolo contribuindo para as perdas dielétricas. A polarização orientacional tem um processo relativamente lento, com intervalo de tempo de relaxação da ordem de 10^{-6} s e depende fortemente da temperatura. Esse processo de polarização segue o campo elétrico externo numa faixa de frequência típica de 1MHZ-1GHZ (10^6 - 10^9 Hz), mas dependendo do material dielétrico pode ocorrer em regiões de frequência abaixo de 1 MHz. O valor médio da polarização orientacional pode ser representado matematicamente a partir da função de Langevin:

$$P_{or} = N \vec{p} L(a), \quad (2.7)$$

em que N é a densidade dipolar por unidade de volume, \vec{p} é o momento do dipolo e $L(a)$ é a função Langevin. Para campos elétricos elevados,

$$L(a) \approx \frac{a}{3} = \frac{p\vec{E}}{3k_bT} . \quad (2.8)$$

Logo, polarização orientacional assume a forma:

$$P_{or} = NpL(a) = \frac{Np^2\vec{E}}{3k_bT} = N\alpha_{or}\vec{E} , \quad (2.9)$$

em que α_{or} é a polarizabilidade orientacional, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Assim, a polarização orientacional é inversamente proporcional à temperatura absoluta. Essa equação se encaixa muito bem para pequenos valores de p e E (com elevado valor de T).

d) Interfacial ou Espaço de Carga

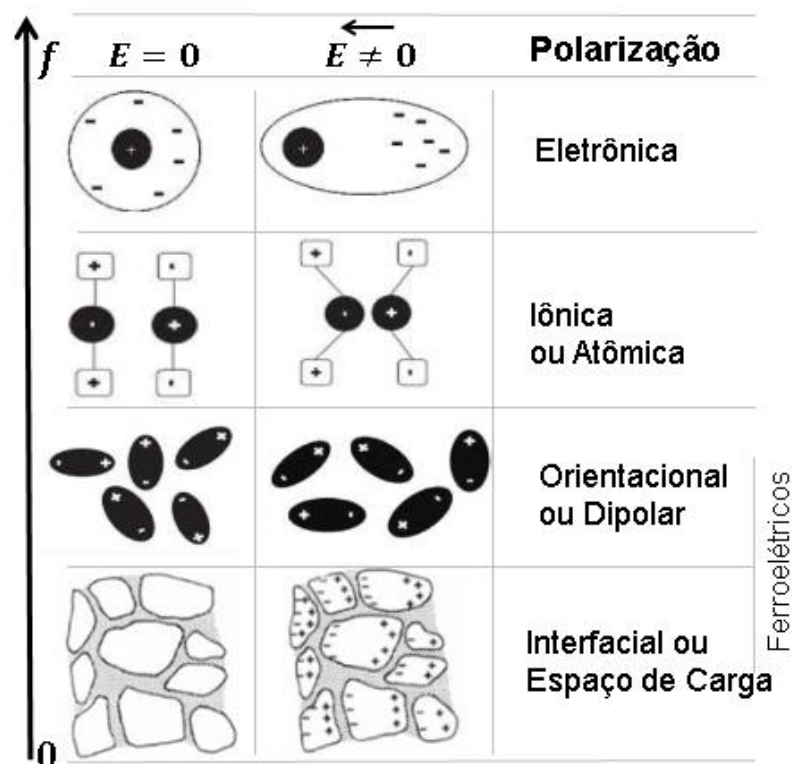
Ocorrem nas discontinuidades de fases de materiais heterogêneos (materiais diferentes e/ou múltiplas paredes de domínios, defeitos na rede cristalina/ vacâncias e impurezas) em pequenas regiões condutoras dispersas no meio isolante. Nestas regiões os portadores, íons ou elétrons, estão livres para se movimentarem com ação de um campo elétrico, acumulando-se nas superfícies de separação estrutural (grão e contorno de grão), originando momentos de dipolo, devido a diferentes condutividades e permissividades das regiões. Isso também pode resultar em acúmulo de carga e, portanto, maior efeito de capacitância, esta forma de polarização só está presente em campos contínuos ou de frequência muito baixa. Esse processo também é conhecido como efeito Maxwell-Wagner. Dependendo da condutividade local, a polarização da carga espacial pode ocorrer em uma ampla faixa de frequência de mHz a MHz ($10^{-3} - 10^6$ Hz) e depende fortemente da temperatura. O intervalo de tempo de relaxação é da ordem $\leq 10^{-6}$ s. Também podem ser associados a esse processo de polarização outros mecanismos mais específicos como: a polarização por saltos, relacionado ao movimento de portadores de carga; e, a polarização da parede de domínio, responsável por separar a região de polarização de domínios diferente,

atribuído ao fato de que os domínios orientados ao longo do campo aplicado tendem a crescer. Esses processos desempenham um papel importante na compreensão de materiais ferroelétricos (V. RAGHAVAN, 2004).

As polarizações atômica e eletrônica são fenômenos intramoleculares ligados ao deslocamento elástico de cargas na rede cristalina, ou seja, contribuições intrínsecas. As interações envolvidas são coulombianas e, portanto, são fenômenos pouco dependentes da temperatura. Já a polarização orientacional é um fenômeno intermolecular ligado à rotação, ou seja, dada pela interação entre moléculas e depende diretamente da temperatura. Na polarização interfacial, bem como na orientacional, ocorrem contribuições extrínsecas devido a flutuações dipolares moleculares e transporte de carga. A natureza desses parâmetros está ligada diretamente aos efeitos agregados de deformação da estrutura atômica e do movimento de cargas elétricas causados por campos eletromagnéticos em condições de temperatura e frequência.

A Figura 5, mostra esquematicamente os processos de polarização que podem ocorrer em cerâmicas diédricas quando submetidos a um campo elétrico externo não nulo ($E \neq 0$), em diferentes faixas de frequência (f).

Figura 5 - Mecanismos de polarização em materiais dielétricos.



Fonte: adaptado pelo autor.

A polarização total em um material dielétrico é o efeito combinado de todas as polarizações acima mencionadas, caso o material dielétrico a possua; contando ainda com a polarização espontânea em materiais ferroelétricos.

Portanto, polarização total em um material dielétrico é determinado:

$$\alpha = \alpha_{el} + \alpha_{io} + \alpha_{or} + \alpha_{in} , \quad (2.10)$$

em que α_{el} , α_{io} , α_{or} e α_{in} são constantes de polarizabilidades devido às polarizações eletrônica, iônica, orientacional e interfacial, respectivamente.

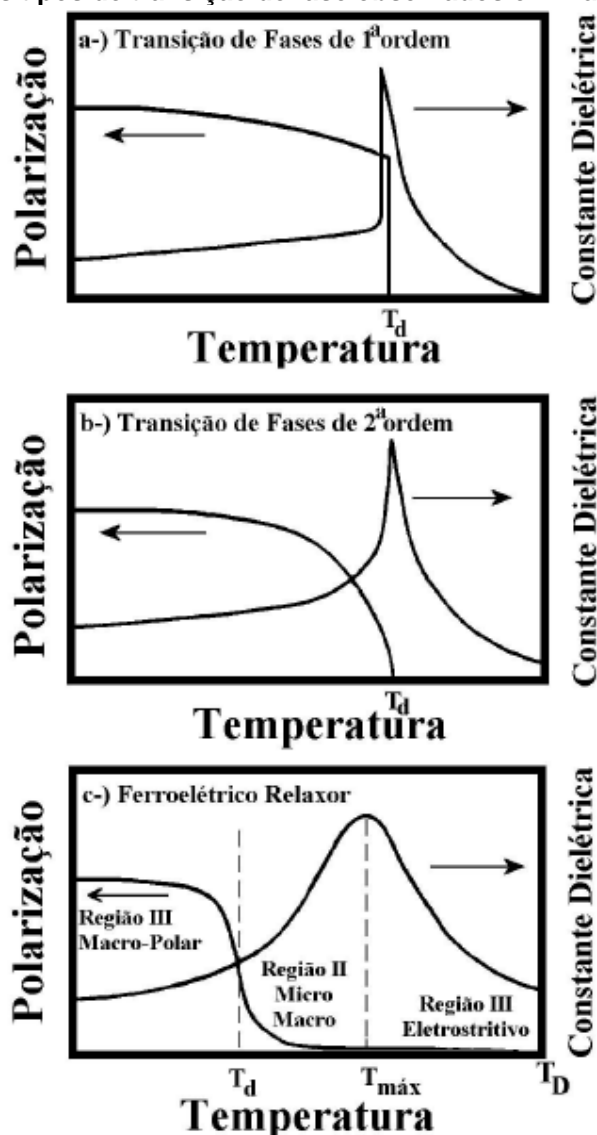
2.3 Transições de Fase em Materiais Ferroelétricos

Nos materiais ferroelétricos ditos “normais”, o aumento da temperatura pode levar a transição de fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. A curva da constante dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia em temperatura de Curie (T_c), enquanto a curva de polarização espontânea em função da temperatura decai a zero abruptamente, ou lentamente, em transições de fase de primeira ou segunda ordem, respectivamente, nessa mesma temperatura. A Figura 6 ilustra o comportamento da polarização espontânea e da constante dielétrica para ferroelétricos normais com transição de fase de primeira e segunda ordens, ver Figura 6 (a - b). Na Figura 6 (c), mostra a transição de fase difusa para sistemas relaxadores.

Nesta tese o estudo dos fenômenos de transição de fase em materiais ferroelétricos através do uso da técnica de histerese elétrica não foi abordado devido à ausência desse fenômeno dentro da faixa de temperatura averiguada (27° - 460°C). Além disso, a temperatura de Curie para $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ já foi identificada a 469°C (PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013, 2015), ou seja, a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica ocorre acima das temperaturas pesquisadas na matriz cerâmica (SVO). Como veremos nos capítulos seguintes as amostras SVON apresentaram indícios de boa estabilidade ferroelétrica nas análises microestruturais e térmicas.

A figura 7 (a) mostra a variação da constante dielétrica (ϵ_r) do $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ com a temperatura em algumas frequências (100 kHz e 1 MHz) (PATI et al., 2015; PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013).

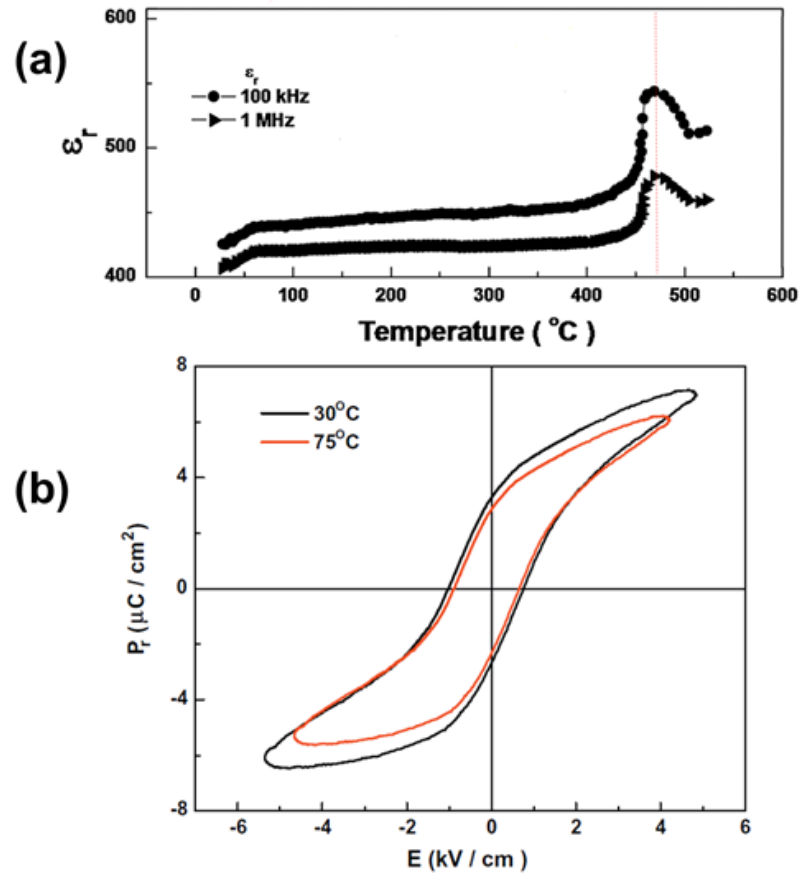
Figura 6 - Comportamento das curvas de polarização e constante dielétrica em função da temperatura para os três tipos de transição de fase observados em materiais ferroelétricos.



Fonte: adaptado pelo autor (SANTOS, 2001; SILVA JUNIOR, 2008).

A 469°C é observada uma anomalia dielétrica, o valor da constante dielétrica atinge um máximo ($\epsilon_r(max)$) e depois diminui. Este comportamento indica a transição da fase ferroelétrico-paraelétrica. A figura 7 (b) mostra a natureza da curva de histerese presente no $Sr_3V_2O_8$ (à temperatura ambiente). Observa-se que o aumento da temperatura diminui a polarização remanescente, ou seja, o campo coercitivo, e, consecutivamente a área da curva de histerese, confirmando a existência de propriedades ferroelétricas no material.

Figura 7 - Comportamento do Sr3V2O8. (a) constante dielétrica (ϵ_r) em função da temperatura, temperatura de Curie (469 °C). (b) curvas de histereses em temperaturas diferentes.



Fonte: adaptado pelo autor (PATI et al., 2015).

2.4 Constante Dielétrica (Relaxação)

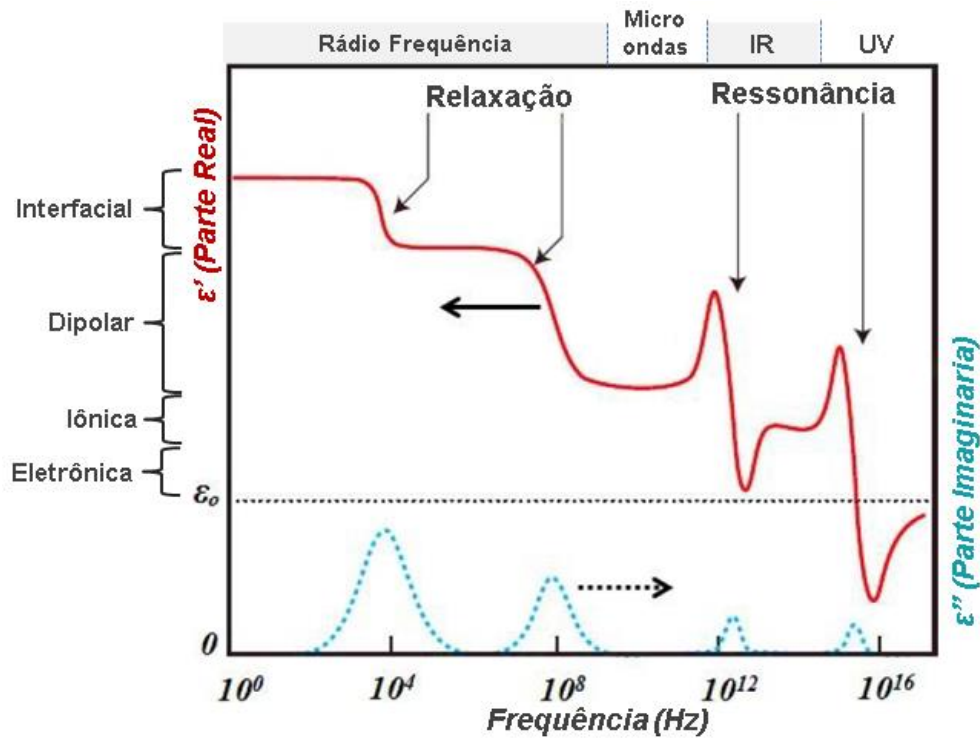
A constante dielétrica total de um material dielétrico resulta de todas as contribuições de polarização discutidas acima, caso o material as possua. As contribuições da rede são chamadas contribuições intrínsecas, em contraste com as contribuições extrínsecas.

$$\epsilon = \underbrace{\epsilon_{el} + \epsilon_{io}}_{\text{Intrínseca}} + \underbrace{\epsilon_{or} + \epsilon_{in}}_{\text{Extrínseca}} \quad (2.11)$$

Cada contribuição deriva de um movimento de curto alcance de cargas que responde a um campo elétrico em diferentes escalas de tempo e, portanto, através de uma transformada de Fourier, em diferentes regimes de frequência (BOBIC et al.,

2016). Se as massas oscilantes experimentam uma força de restauração, o comportamento de relaxação é encontrado (polarização orientada e carga espacial). Efeitos de ressonância são observados para a polarização iônica e eletrônica. A dispersão da função dielétrica é mostrada na Figura 8, e tem o potencial de separar as diferentes contribuições dielétricas.

Figura 8 - Parte real e imaginária da constante dielétrica em função da frequência.



Fonte: adaptado pelo autor (MUHAMMAD USMAN, 2015).

A dispersão da resposta dielétrica de cada contribuição leva a perdas dielétricas da matéria que podem ser expressas matematicamente por uma permissividade dielétrica complexa:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' , \quad (2.12)$$

em que ε' e ε'' são as permissividades relativas à parte real e imaginária. As perdas dielétricas são geralmente descritas pela tangente de perda:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} . \quad (2.13)$$

Deve-se levar em conta que a definição geral da $\tan \delta$ está relacionada à razão entre energia de perda e energia reativa (por período), i. e., todas as medidas da tangente de perda também incluem possíveis contribuições da condutividade (σ) de um dielétrico não ideal dado por:

$$\tan \delta = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon'} . \quad (2.14)$$

O movimento das cargas em um dielétrico é retardado devido às frequentes colisões com as vibrações da rede cristalina (fônons) e outras imperfeições do material, entre $x = 0$ e $x = d$. O tempo de duração destas colisões é chamado de τ (tempo de relaxação ou tempo livre médio). E será reduzido de um fator $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ (KAO, 2004a). A aplicação de um campo elétrico alternado provoca distribuição dos portadores de carga por diferentes distâncias atômicas, superando as barreiras de energia menores ao longo da rota (MOULSON; HERBERT, 2003).

Existem vários modelos e equações empíricas para estudar a relaxação dielétrica de materiais. O modelo de Debye é o mais simples e descreve um material com um único tempo de relaxação dipolar (DEBYE, 1929). A partir da equação de Debye os pesquisadores Cole-Cole (COLE; COLE, 1941), Cole-Davidson (DAVIDSON, D. W.; COLE, 1951) e Havriliak-Negami (HAVRILIAK, S.; NEGAMI, 1967) propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais de características particulares.

2.5 Classificação de Grupos Cristalográficos

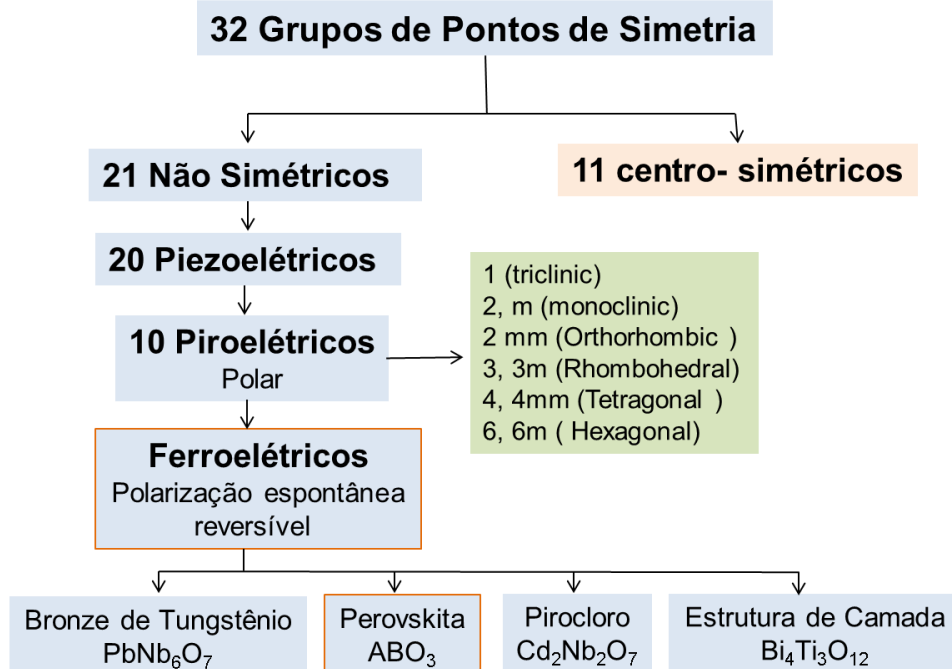
Baseado nos elementos de simetria (J. F. NYE, 1960; V. RAGHAVAN, 2004), todo o sistema cristalino é classificado em 230 grupos espaciais de translação ou posição, orientação e simetria de reflexão. Ignorando a repetição translacional, os 230 grupos espaciais são divididos em 32 classes, reconhecidas como 32 grupos de pontos. Esses grupos de pontos são baseados na rotação, orientação e centro de inversão dos cristais (J. F. NYE, 1960; S. BHAGAVANTAM, 1966; V. RAGHAVAN, 2004). Qualquer ponto no espaço pode ser classificado por coordenadas espaciais (x,

y, z) em relação à origem da simetria. O cristal, no qual sofre transformação de cada ponto P (x, y, z) para um novo conjunto de coordenadas em P'(-x, -y, -z) sem alteração (distinção), são conhecidos como cristal centrossimétrico. Isto indica que os cristais centrossimétricos, sendo apolares, não possuem um momento de dipolo ou polarização.

Na realidade, o efeito ferroelétrico é um fenômeno reversível bastante distinto dos efeitos piezoelétrico e piezelétrico. Com base no grau de simetria, os 32 grupos pontuais são subdivididos em sete sistemas básicos de cristal. A classificação dos grupos cristalográficos por suas propriedades elétricas é apresentada esquematicamente na Figura 9.

Estes sete sistemas básicos de cristal, organizados na ordem de simetria ascendente, são triclinicos, monoclinicos, ortorrômnicos, tetragonais, trigonais (romboédricos), hexagonais e cúbicos. Com base nas propriedades ópticas, os cristais em que as moléculas não são esféricas e com o eixo longitudinal mais longo em comparação com os eixos transversais são denominados como grupo biaxial óptico.

Figura 9 - Esquema de classificação dos grupos cristalográficos



Fonte: próprio autor.

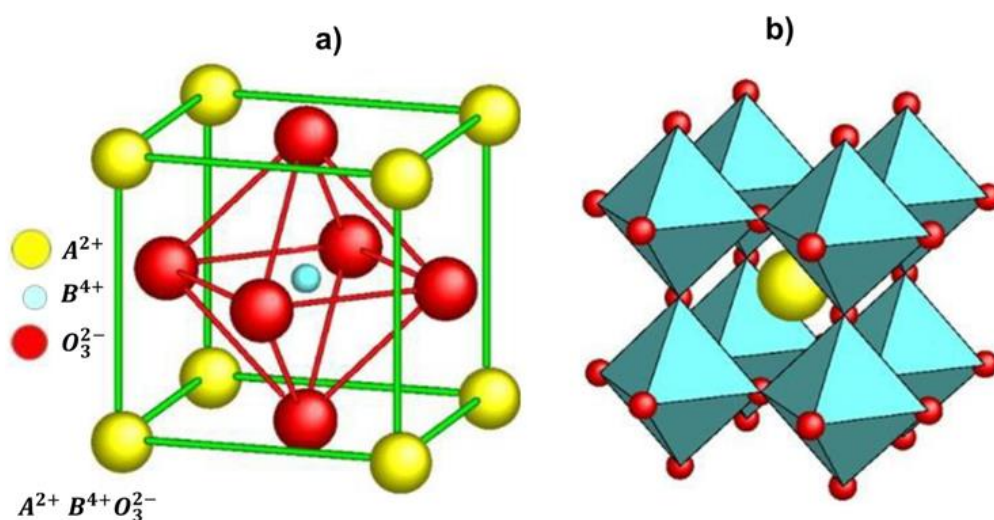
2.6 Classificação dos Óxidos Ferroelétricos

Os sistemas com um ou mais óxidos pertencentes à família dos octaedros de oxigênio, têm a sua definição no campo dos ferroelétricos. Embora todos os materiais dessa estrutura tenham octaedros de oxigênio (BO_6), Figura 10 (b), ainda assim eles têm diferentes estruturas cristalinas, temperatura de transição (T_c), polarização, propriedades mecânicas e elétricas (F. W. AIGER, 1972). A família do ferroelétrico octaédrico de oxigênio tem quatro estruturas básicas, a saber:

1) Perovskita; 2) Bronze-tungstênio; 3) Estrutura de camada (Spinel); 4) Pirocloro.

Entre todos os materiais ferroelétricos a perovskita é a família mais extensivamente estudada. A fórmula geral da estrutura perovskita ideal é ABO_3 (cúbica), ver Figura 10 (a), onde **A** é um cátion (mono a trivalente) e **B** é um cátion de pequena estrutura (um íon de metal de transição com número de oxidação de 4 - 6). O íon **A** é o cátion modificador de rede que está localizado nos vértices do cubo possuindo número de coordenação 12. O íon **B** é o cátion formador de rede e ocupa um sítio octaédrico localizado no centro da cela unitária, estando coordenado a 6 átomos de oxigênio (MELO, 2007; SANTOS, 2002). Já os íons O^{2-} estão nas posições centrais das faces.

Figura 10 - Estrutura perovskita tipo ABO_3 : a) Cella unitária; b) visualização a partir dos octaedros de oxigênio BO_6 .



Fonte: adaptado pelo autor (B. WULL, 1946; SANTOS, 2002).

A primeira perovskita descoberta foi o titanato de bário (BaTiO_3) no ano de 1945 (B. WULL, 1946)(B. WULL, 1946). Depois disso, um grande número de perovskitas ferroelétricas dopadas com diferentes íons nos sítios **A** e **B** (em busca de novos materiais promissores para dispositivos) foram descobertas. A complexa estrutura perovskita tem uma fórmula geral $(\mathbf{A}_1 \dots \mathbf{A}_n)(\mathbf{B}_1 \dots \mathbf{B}_n)\mathbf{O}_3$ e só pode ser preparada se satisfizer as seguintes condições básicas (G. A. SMOLENSKII, 1959).

- Neutralidade de Carga

$$\sum_{i=1}^k X_{Ai} n_{Ai} + \sum_{i=1}^j X_{Bi} n_{Bi} = 6 \quad , \quad (2.15)$$

em que: $\sum_{i=1}^k X_{Ai} = 1; 0 \leq X_{Ai} \leq 1$ e $\sum_{i=1}^j X_{Bi} = 1; 0 \leq X_{Bi} \leq 1$, com
 $n_{Ai} = 1, 2, 3$ e $n_{Bi} = 2, 3, 4, 5, 6$,

em que, X e n representam as frações molares dos defeitos envolvidos nas reações. Nesta teoria, os fluxos de íons e/ou elétrons (ou buracos) estão relacionados uns aos outros pela condição de neutralidade de carga. Assumindo um mecanismo de difusão de vacância, a condutividade iônica pode ser calculada a partir de dados de não estequiometria de oxigênio (G.F. CARINI, H.U. ANDERSON; NASMILLAH, 1991; J.H. KUO, 1989; VAN HASSEL et al., 1993) e coeficientes de difusão de vacância (S. CARTER, A. SELCUK, R.J. CHATER, J. KAJDA, J.A. KILNER, 1992), podendo ser descrita com o modelo de defeitos pontuais (G.F. CARINI, H.U. ANDERSON; NASMILLAH, 1991; MIZUSAKI et al., 1989).

- Fator de Tolerância Goldschmidt

Goldschmidt introduziu o conceito de fator de tolerância, que trata dos arranjos internos dos octaedros na estrutura da perovskita, dado por:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(\bar{r}_A + r_o)}{(\bar{r}_B + r_o)} \quad , \quad (2.16)$$

em que \bar{r}_A é o raio médio do cátion **A**, \bar{r}_B é o raio médio do cátion **B** e r_o é o raio iônico dos íons O^{2-} . O fator de tolerância (t) indica a distância máxima através

da qual os átomos podem se mover de suas posições ideais nos sítios e ainda serem classificadas como estrutura da perovskita; refletindo mudanças estruturais como rotação, inclinação do octaedro e distorção molecular (SHANNON, 1976). Nas perovskitas básicas, os valores limites de tipificação podem ser representados no intervalo de $0,8 \leq t \leq 1,05$. Para uma estrutura perovskita cúbica ideal a tolerância é $t = 1$ (L. G. TEJUCA, 1993; R.H. MITCHELL, 2002), e, um pequeno desvio é tolerado para $t \neq 1$, indica distorção da estrutura cúbica ideal. Valores de t mais próximos de 1 favorecem distorções para estrutura romboédrica ao longo da direção (hkl) [110], já valores mais afastados originam estruturas distorcidas para sistemas ortorrômbicos ao longo da direção [110] (JUNQUEIRA, 2004; SOUZA, 2011). Desse modo a estrutura perovskita possui a vantagem de alta flexibilidade para acomodar uma grande variedade de um ou mais cátions com diferentes estados de oxidação nos sítios **A** e **B**, possibilitando um maior controle das propriedades físicas e químicas e a manutenção da estrutura básica, mesmo com a presença de altas concentrações de defeitos (SILVA, 2009).

2.7 Estrutura Palmierite

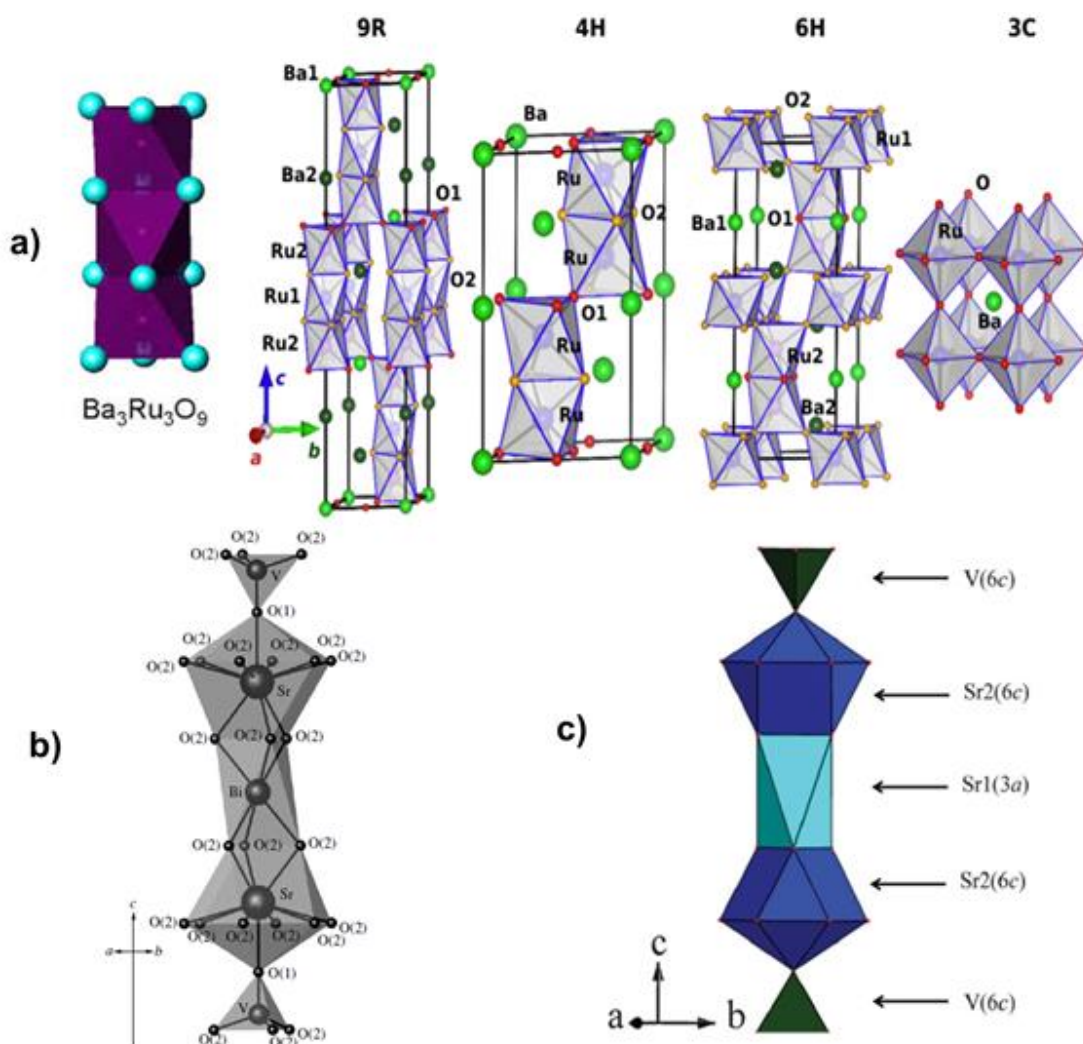
Nas últimas décadas os materiais hexagonais (perovskita) com deficiência de cátion têm atraído muita atenção devido a sua elevada constante dielétrica, pequenas perdas dielétricas e baixo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para aplicações em tecnologias de microondas.

Entre estas perovskitas, alguns compostos com fórmula geral: $A_n B_{n-\delta} O_{3n-x}$ ($\delta \geq 1, x \geq 0$) são preparados variando a proporção de empilhamento cúbico (c) e hexagonal (h) nas camadas AO_3 com cavidades octaédricas ocupadas por cátion-*B*. Quando a razão catiônica de *A* para *B* (*A:B*) é 3:2, ou seja, os termos assumem $n = 3$ e $\delta = 1$, um em cada três sítios de *B* permanece desocupado, e, dependendo da composição e arranjo da deficiência de ânions, novas estruturas diferentes podem ser formadas (E.G. GONZALEZ, M. PARRAS, 1998). Por exemplo, para $x = 0$, dois tipos podem ser adotados; (a) as cerâmicas do tipo $Ba_5Nb_4O_{15}$, onde as camadas (AO_3) são hexagonais compactadas com vacância localizadas entre as faces octaédrica compartilhadas (B. MOSSNER, 1985) e (b) a estrutura do tipo poliédrica 9R do óxido rutenato de bário ($Ba_3Ru_3O_9$), Figura 11 (a), na qual a

sequência de empilhamento é $(hhc)_3$ com vacância octaédrica situada entre os cantos do octaedro compartilhado.

A distribuição ordenada das vacâncias de cátions reduz a repulsão entre os cátions do sítio B no octaedro de faces compartilhadas e, portanto, estabiliza a estrutura cristalina (G. TROLLIARD, N. TENEZE, P. BOULLAY, 2004). Quando $x = 1$, pode-se obter o composto do tipo $A_2YB_2O_8$ e/ou $A_3B_2O_8$ (mantendo-se a razão A para B de 3:2). A esse tipo de estrutura denomina-se de *palmierite*, cujo arranjo estrutural, deriva da composição poliédrica 9R. Neste caso, as camadas cúbicas (AO_2) com deficiência de oxigênio são formadas, gerando mudança na coordenação dos átomos de B da forma octaédrica para a forma tetraédrica. A *palmierite* $[PbK_2(SO_4)_2]$ é um raro mineral (sulfato de chumbo) identificado em 1945, que se forma diretamente do gás vulcânico pelo processo de deposição, durante erupção ou descarga de um respiradouro ou fumarola vulcânica (MANAHAN, 2004). Composto isoestruturais da palmierite tem sido investigado e relatado por pesquisadores, por exemplo, o fosfato de estrôncio $Sr_3(PO_4)_2$ e os duplos ortovanadatos livres de chumbo $Ba_3(VO_4)_2$ e $Sr_3(VO_4)_2$ (CARILLO-CABRERA, W. AND VON SCHNERING, 1993; PARHI et al., 2008; PARK, C.H. AND BLUHM, K., 1996).

Figura 11 - Representação esquemática da estrutura de palmierite: a) estrutura do tipo 9R; b) fragmento central da estrutura cristalina do $\text{Sr}_2\text{Bi}_{2/3}(\text{VO}_4)_2$; c) estrutura geral da palmierite, mostrando ligações poliédricas isoestruturais ao $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$.



Fonte: adaptado pelo autor (PATI et al., 2015; SAHA et al., 2012; ZHURAVLEV et al., 2007).

Também tem sido relatado como isoestrutural da *palmierite* os óxidos de duplo ortovanadato com substituição heterovalente na posição 3a, como representado na Figura 11 (b), pelo óxido $\text{Sr}_2\text{Bi}_{2/3}(\text{VO}_4)_2$ (ZHURAVLEV et al., 2007). Os cátions - B ocupam as posições 6c (NC = 4) e os átomos de O estão nas posições 6c e 18h. O ortovanadato de estrôncio ($\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$), matriz cerâmica desse estudo, pertence à classe estrutural do composto *palmierite* (grupo espacial R-3m) da família dos ortomelanatos e consistem de tetraedros $[\text{VO}_4]^{3-}$ e dois diferentes tipos de sítios Sr, Figura 11 (c). Enquanto um átomo de Sr (1) ocupa o sítio de Wyckoff de $\bar{3}m$, o outro fica na posição de 3m (2) (DURIF, 1959; SAHA et al., 2012). Óxidos complexos do tipo $A_3B_2O_8$ (A = Sr, Ba; B = P, As, V) pertencem a estrutura *palmierite* do grupo espacial R-3m (nº 166)

e $Z = 3$ (CARRILLO-CABRERA; VON SCHNERING, 1993; DURIF, 1959; MATTAUSCH, H. AND MUELLER-BUSCHBAUM, HK., 1972; SUESSE, P. AND BUERGER, 1970; ZHURAVLEV et al., 2007), esses compostos são considerados cerâmicas promissoras para aplicações em dispositivos dielétricos devido principalmente as suas estabilidades estruturais. Nas estruturas desses compostos, os cátions - A ocupam posições 3a e 6c com números de coordenação (NC) de 6-10, respectivamente, ver Figura 11 (c).

2.8 Métodos Experimentais

Nesta seção, são tratados os fundamentos matemáticos que embasam a literatura necessária para explicar alguns dos fenômenos observados após a realização dos procedimentos experimentais, da obtenção e tratamento de dados.

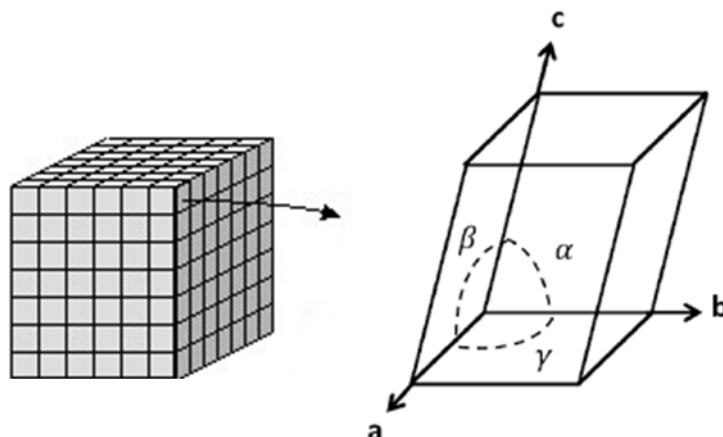
2.8.1 Difração de Raios-X

Um cristal é um composto sólido de átomos arranjados em padrões periódicos nas três dimensões. A base da estrutura cristalina é formada por um conjunto de pontos que formam celas unitárias ou elementares idênticos em tamanho, forma e orientação com as vizinhanças. Cada unidade elementar da rede é agora denominada de cela unitária, que é descrita em termos dos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , chamados de eixos cristalográficos da cela unitária. Podem-se deduzir ainda os comprimentos a , b , c e os ângulos α , β e γ . Esse conjunto de parâmetros é conhecido como constantes da rede ou parâmetros de rede da cela unitária (Figura 12).

Os padrões de difração observados no experimento ocorrem devido a Lei de Bragg, que sintetiza ao nível dos planos cristalinos a seguinte condição:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta. \quad (2.17)$$

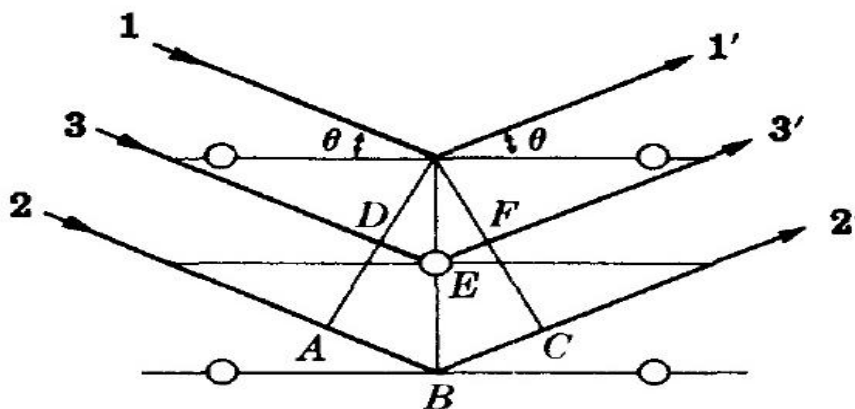
Figura 12 - Representação de uma cela unitária (estrutura cristalina) com os parâmetros de rede e os eixos cristalográficos.



Fonte: adaptado pelo autor (CULLITY, 1978).

Experimentalmente a Lei de Bragg pode ser aplicada usando raios-X de comprimento de onda conhecido e, ao medir o ângulo de Bragg, os espaçamentos entre os planos cristalinos (d_{hkl}) podem ser calculados. Onde os termos hkl são os índices de Miller dos planos paralelos na estrutura cristalina, ver Figura 13.

Figura 13 - Incidência e reflexão de raios-X sobre os planos cristalinos hkl .



Fonte: adaptado pelo autor (CULLITY, 1978).

A densidade da cela unitária pode ser expressa pela equação a seguir:

$$\text{densidade de raios - X} = \frac{\text{peso dos átomos da célula unitária}}{\text{volume da célula unitária}}, \quad (2.18)$$

$$\rho = \frac{\sum_1^N \frac{A}{N}}{V} \left(\frac{gm}{cm^3} \right). \quad (2.19)$$

$\sum A$ é a soma dos pesos atômicos de todos os átomos da cela unitária, N é o número de Avogrado e V é o volume da cela unitária. Podemos escrever ainda

$$\rho = \frac{1.66042 \sum A}{V'}, \quad (2.20)$$

em que V' significa o volume da cela unitária em \AA^3 . O Fator de Estrutura do cristal pode ser definido como:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)}. \quad (2.21)$$

Na equação, f_n é o fator de espalhamento atômico, N o número total de átomos da cela unitária (CULLITY, 1978). Em módulo, F pode ser expresso por:

$$|F| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos da celula unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por 1 elétron}}. \quad (2.22)$$

Por fim, escreve-se a intensidade difratada obtida pela influência dos seguintes fatores:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}, \quad (2.23)$$

em que: I = intensidade difratada; F = Fator de Estrutura do cristal; p = multiplicidade;

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ = Fator de Lorentz de polarização e e^{-2M} = Fator de Temperatura.

2.8.2 O Método do Refinamento Rietveld

Os programas X'Pert High Score Plus e GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004; U. KÖNIG;; NÉNERT., [s.d.]) foram utilizados para identificação e refinamento

das estruturas cristalinas dos compósitos SVON (SVO com adição de Bi_2O_3). O X-Pert High Score identifica qualitativamente os padrões de difração da amostra e os compara com os padrões de referência do banco de dados ICSD, definindo assim os possíveis candidatos a fase química observada. O refinamento das fases foi validado através do programa GSAS e a interfase EXPGUI (LARSON; VON DREELE, 2004; TOBY, 2001). O Método de Rietveld consiste em um ajuste do padrão de difração calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente. O método de refinamento Rietveld faz a melhor interpretação dos dados obtidos pela técnica de difração de raios-X, comprovando a formação da estrutura cristalina da amostra analisada no difratômetro.

O objetivo é ajustar o padrão de difração observada com os parâmetros calculados pelo GSAS, obtendo informação quantitativa acerca da estrutura cristalina da fase, do grupo espacial, das posições atômicas, da orientação preferencial, do fator de Bragg e da densidade da célula unitária. A verificação da convergência do refinamento se dá por indicadores estatísticos, os mais comuns são:

Fator R ponderado, R_{wp} :

$$R_{wp} = 100 * \left[\frac{\sum_i w_i (I_{i(o)} - I_{i(c)})^2}{\sum_i w_i (I_{i(o)})^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.24)$$

em que $I_{i(o)}$ = intensidade observada na i -ésima iteração; $I_{i(c)}$ = intensidade calculada na i -ésima iteração e w_i é o peso relativo a cada intensidade. Esse fator indica a convergência conforme o refinamento é realizado, e possui como denominador a função minimizada.

Fator R_{exp} :

$$R_{exp} = 100 * \left[\frac{n - p}{\sum_i w_i (I_{i(o)})^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.25)$$

em que n é o número de pontos utilizados e p é o número de parâmetros refinados. Este fator é o valor mínimo para o R_{wp} que pode ser esperado estatisticamente (“O Método Rietveld: Fundamentos Teóricos e Aplicação Usando o Programa FullProf”, [s.d.]). Segundo Scheller (SCHERRER, 1918), a razão entre o R_{wp} e o R_{exp} é chamado

de “goodness of fit”. Este deve atingir um valor próximo de 1 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} atingiu o seu valor limite.

No GSAS esse parâmetro é chamado de χ^2 , é obtido pela razão: $\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$.

Fator RF^2 :

$$RF^2 = \frac{\sum |F_{obs}^2 - SF_{calc}^2|}{\sum F_{obs}^2} , \quad (2.26)$$

em que F_{obs}^2 e F_{calc}^2 são os fatores da estrutura F_{hkl} de cada reflexão hkl , observado e calculado respectivamente; S é o fator de escala. Esse fator RF^2 é semelhante ao fator R_{wp} , tendo como o denominador a função minimizada para o fator de estrutura.

2.8.3 Densidade Relativa (Arquimedes)

O cálculo da densidade relativa de cerâmicas, considerando a porosidade, é apresentado a seguir e leva em conta os seguintes fatores:

$$d_c^p = \left(\frac{m_c^p}{m_{ap}^p - m_u} \right) d_l , \quad (2.27)$$

em que m_c^p é massa da amostra seca; m_{ap}^p é a massa do picnômetro completo com água subtraído do picnômetro com água+amostra; m_u é a massa da cerâmica com poros preenchidos por água e d_l é a densidade da água de acordo com temperatura do ambiente.

2.8.4 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman é uma técnica da espectroscopia primeiramente estudada por Smekal em 1923 e, em 1928, foi observada experimentalmente por Chadrasekhar Raman e K.S. Krishnan (RAMAN; KRISHNAN, 1928). Os cientistas observaram que esse novo tipo de radiação é produzido quando um quantum de radiação é parcialmente absorvido por uma molécula, levando a uma mudança para um nível de energia maior e resultando no espalhamento da radiação. Durante o processo de interação dos fótons com uma molécula, podem acontecer dois tipos de

espalhamento, o elástico e o inelástico. Em particular, a maioria dos fótons sofre o espalhamento elástico, também denominado espalhamento Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico é responsável por ativar os modos normais de vibração das moléculas, se estes forem ativos.

Basicamente existem três modos normais de vibração: o estiramento simétrico, o estiramento assimétrico e o dobramento (BLEISCHER, L.; SASAKI, 2000). Os graus de liberdade de rotação e translação das moléculas fornecem a seguinte fórmula para os modos normais de vibração:

$$n = 3N - 6, \quad (2.28)$$

em que n número de modos normais e N é o número de átomos de molécula.

2.8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia das amostras de SVON foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura modelo *Vega XMU/Tescan, Bruker*, com energia de 30 kV. As amostras adicionadas de 10, 20, 30 e 40% de Bi₂O₃ com 5% de PVA, foram prensadas em forma de discos, e, em seguida foram sinterizados a 900 °C/4h, já a peça pura (SVO) foi sinterizada a 1000 °C/4h. Após esse procedimento, as peças foram coladas em uma placa metálica com uma tinta de prata condutora (*Joint Metal PC-200*), e, recobertas com ouro em uma camada de *sputtering* de poucos nanômetros de espessura. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área estudada gera sinais, que são convertidos em imagens de bastante nitidez e resolução, utilizadas para caracterizar morfologicamente as amostras.

2.8.6 Espectroscopia de impedância

A representação dos dados de impedância é feita por circuitos equivalentes compostos por associações de um capacitor C ligado em paralelo a um resistor de resistência R . Desse modo, quando um sistema é submetido a uma voltagem $V(t)$, ele responde com uma corrente $I(t)$, que é dada pela soma das correntes individuais dos elementos R e C :

$$I(t) = I_C(t) + I_R(t). \quad (2.29)$$

Considerando a tensão aplicada do tipo,

$$V^*(\omega, t) = V_o e^{i\omega t}. \quad (2.30)$$

Usando as relações, $Q = C.V$ e $I = \frac{dQ}{dt}$ e considerando $\frac{dC}{dt} = 0$, a componente resistiva será dada pela lei de Ohm:

$$I_R^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_o}{R} e^{i\omega t} \quad (2.31)$$

e a componente capacitiva será dada por:

$$I_C^*(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt}. \quad (2.32)$$

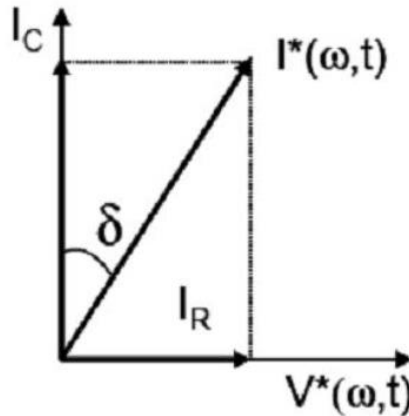
Substituindo a equação (2.30) em (2.31), temos:

$$I_R^*(t) = \frac{V_o e^{i\omega t}}{R} = i\omega C V^*(t). \quad (2.33)$$

Observando as equações (2.31) e (2.33), nota-se que a corrente resistiva está em fase com a tensão aplicada enquanto a corrente capacitiva encontra-se defasada em 90° em relação a $V(t)$. Somando as componentes resistivas e capacitivas da corrente, temos:

$$I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega C V^*(t) \quad (2.34)$$

Figura 14 - Representação vetorial da tensão aplicada e corrente resultante em modo alternado em um circuito RC paralelo.



Fonte: adaptado pelo autor (GUARANY, 2009).

Considerando um sistema conservativo, a corrente e a tensão estariam defasadas em 90° . No entanto, na equação (2.34), a componente resistiva faz com que o ângulo entre $I(t)$ e $V(t)$ passe a ser $90^\circ - \delta$. O ângulo (δ) representa a dissipação da energia sob a forma de calor, e, é geralmente representado pela sua tangente, conhecida como tangente de perda, ver Figura 14.

$$\tan \delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{1}{\omega RC}. \quad (2.35)$$

Substituindo a equação (2.34) em $V(\omega, t) = Z^*(\omega)/I(\omega, t)$, tem-se então, a expressão para a impedância:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1 + i\omega RC]} = \frac{R}{[1 + i\omega\tau]}, \quad (2.36)$$

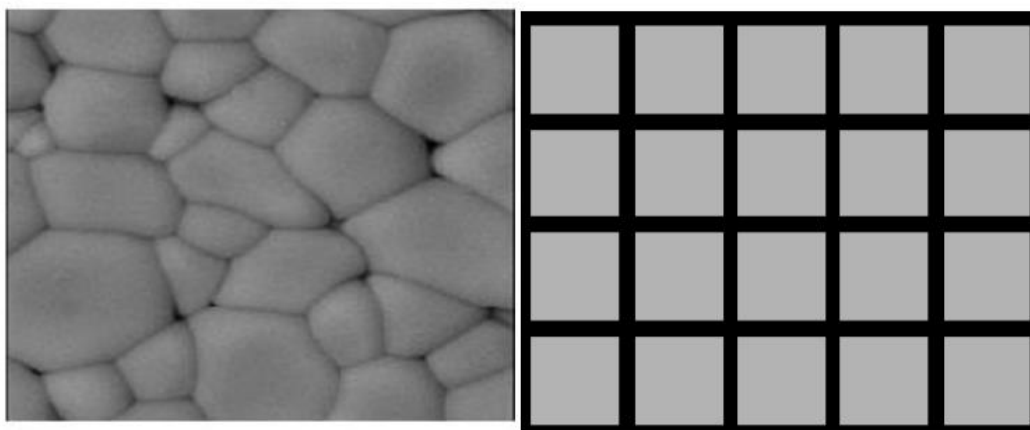
em que $\tau = RC$ é constante e tem dimensão de tempo. Este valor está relacionado ao tempo de resposta do sistema ao estímulo elétrico, ou seja, ao tempo de relaxação. Separando as componentes, real e imaginária da equação (2.36), a expressão para impedância fica:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{[1 + (\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1 + (\omega\tau)^2]} = Z' - iZ''. \quad (2.37)$$

Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes podem ser aplicados em diversos tipos de sistemas, e em particular em cerâmicas, onde é possível associar blocos de circuitos às contribuições de grão e contorno de grão separadamente. Desse modo, são definidas três regiões microestruturais: intragrãos (grão), intergrãos (contorno de grão) e interface material-eletrodo.

Os processos de polarização ocorrem em cerâmicas para as quais não se pode utilizar o movimento harmônico forçado para aproximar o movimento de suas partículas. A aplicação de um campo elétrico alternado causa uma dispersão dos íons ao longo do material e uma redistribuição de carga espacial difusa do material. Esse processo leva um tempo considerável para a nova distribuição de carga estabelecer-se após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado tempo de relaxação (DORF R. C., 2006).

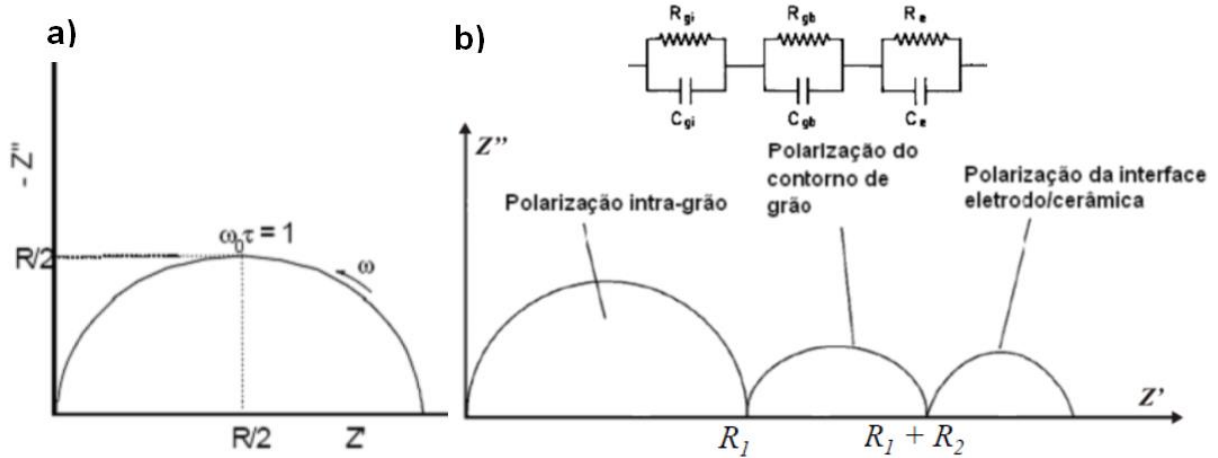
Figura 15 - Microestrutura de um corpo cerâmico sinterizado, e, representação da microestrutura segundo o modelo de “Brick-Layer”.



Fonte: adaptado pelo autor (E. BARSOUKOV; JAMES R. MACDONALD, 2005).

Na Figura 15, mostra um dos modelos microestruturais utilizado na espectroscopia de impedância em materiais; é o modelo “*Brick Layer*” de Macdonald (E. BARSOUKOV; JAMES R. MACDONALD, 2005). Este modelo é bastante utilizado para representar o comportamento elétrico em cerâmicas, já que ele se aproxima da microestrutura de um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos. As relaxações dielétricas de grão e contorno de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos ligados entre si em série (Figura 16).

Figura 16 - (a) Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sob os eixos das abscissas. (b) Circuito equivalente usado para analisar a impedância deste sistema, onde temos um elemento RC associado ao grão, contorno de grão e ao efeito eletrodo.



Fonte: adaptado pelo autor (ANTONIO JEFFERSON, MANGUEIRA, 2016).

Tomando Z^* em função de Z' na Equação (2.37), temos então:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2, \quad (2.38)$$

em que é a equação da circunferência com raio $R/2$ e centro em $Z' = R/2$ e $Z'' = 0$. Deste modo, o arco semicircular obtido através dos valores de impedância, tem um diâmetro cujo valor é à resistência elétrica R (Figura 16). Cada ponto do semicírculo corresponde a um valor de frequência, e no ponto máximo (que corresponde a frequência de relaxação ω_0 , teremos:

$$Z' = Z'' = \frac{R}{2}. \quad (2.39)$$

Comparando as equações (2.37) e (2.39), temos:

$$\omega_0 \tau = 1. \quad (2.40)$$

Entretanto, nem sempre os dados experimentais fornecem semicírculos perfeitos no plano complexo das impedâncias. Algumas vezes, o centro é deslocado do eixo das abscissas, e o arco fica descentralizado, ver Figura 17. Nestes casos o

tempo de relaxação encontra-se distribuído em torno de um valor médio $t_m = \frac{1}{\omega_{om}}$ e a equação (2.36), fica então:

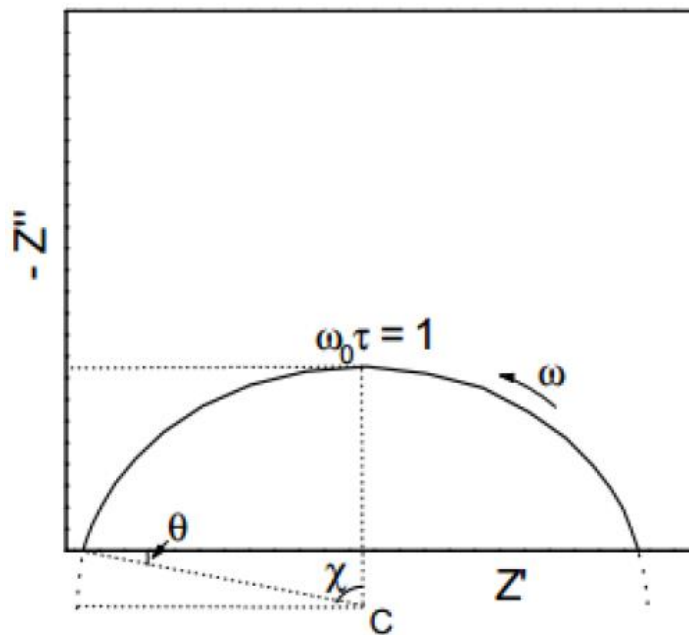
$$Z^* = \frac{R}{[1 + (i\omega RC)^\psi]} , \quad (2.41)$$

em que ψ assume valores entre zero e um, e depende do ângulo de descentralização θ , através da relação:

$$\theta = (1 - \psi) \left(\frac{\pi}{2} \right) . \quad (2.42)$$

O parâmetro ψ determina a largura da distribuição dos tempos de relaxação em torno do valor médio. Deste modo, quando $\psi = 1$ a equação (2.41) se reduz à impedância de um elemento RC paralelo com valor único para τ . Para valores de $\psi < 1$, o circuito equivalente é composto por um resistor em paralelo com um elemento de fase constante (CPE), e haverá uma distribuição de valores possíveis para τ . Segundo Macdonald (E. BARSOUKOV; JAMES R. MACDONALD, 2005). O elemento de fase constante é caracterizado por uma impedância $Z_{CPE}^* = (i\omega C)^{-\psi}$, em que $(i)^{-\psi}$ é um ângulo de fase constante para qualquer ω .

Figura 17 - Diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado de um ângulo θ . O centro C encontra-se abaixo do eixo horizontal.

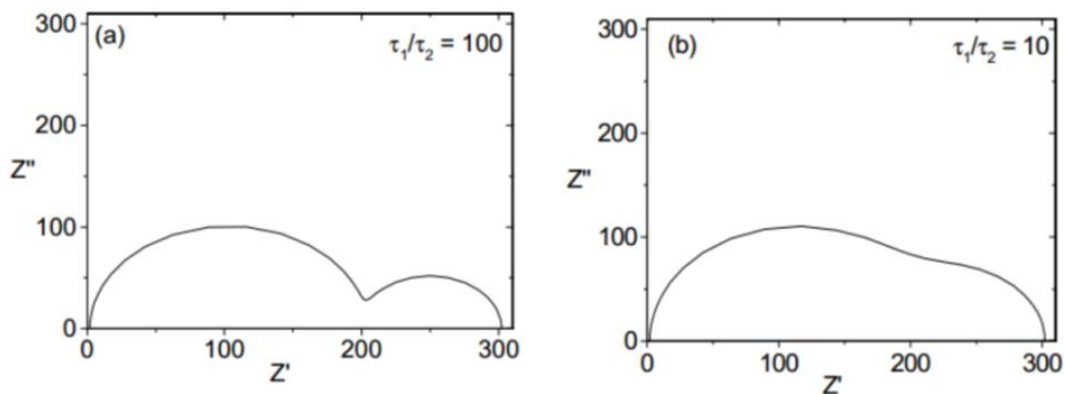


Fonte: adaptado pelo autor (ANTONIO JEFFERSON, MANGUEIRA, 2016).

Normalmente, o diagrama de impedância para materiais cerâmicos apresenta dois semicírculos, um referente ao grão e outro ao contorno de grão, uma vez que cada elemento RC gera um semicírculo no plano complexo, Figura 18.

Comumente o arco que corresponde ao contorno de grão aparece em um intervalo de frequências mais baixas, ao passo que, a contribuição do intragrão é observada em regiões de frequências mais altas. Contudo, existem casos em que os tempos de relaxação dessas regiões são muito próximos, fazendo com que os semicírculos fiquem superpostos. Para que isso não ocorra, as constantes de tempo de relaxação devem estar duas ordens de grandeza distantes entre si, Figura 18 (a). No entanto, mesmo os semicírculos superpostos como na Figura 18 (b) são desconvoluídos utilizando softwares de análise de dados.

Figura 18 - Diagramas de impedância com dois semicírculos com frequências de relaxação τ_1 e τ_2 . (a) Separação dos semicírculos já que $\tau_1/\tau_2 = 10^2$. (b) Sobreposição dos arcos devido a $\tau_1/\tau_2 = 10$.



Fonte: adaptado pelo autor (DHAK, D., DHAK, P., PRAMANIK, P., 2008).

Os valores de R e C dos ajustes dos dados experimentais são determinados através do método de mínimos quadrados. Os valores de condutividade elétrica são calculados a partir dos valores de resistência encontrados nos ajustes dos dados de impedância. Em sistemas cristalinos, a dependência da condutividade com a temperatura obedece à lei de Arrhenius (Equação 2.43).

$$\sigma = \sigma_o \exp \left[-\frac{E_a}{KT} \right], \quad (2.43)$$

em que σ_o é a condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$, E_a é a energia de ativação do processo de condução, K é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura em Kelvin.

Dessa maneira os valores de energia de ativação são obtidos através do coeficiente angular do diagrama de $\ln \sigma$ em função de $1/T$.

A partir dos dados de impedância, também podemos calcular a constante dielétrica ε^* .

$$\varepsilon^*(\omega) = Y^*(\omega) i \omega C_o = \frac{1}{i \omega C_o Z^*(\omega)} . \quad (2.44)$$

Usando a relação (2.44), podemos calcular a permissividade complexa ε^* , que pode ser reescrita como:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{i \omega \varepsilon_o \frac{A}{l} Z^*} = \varepsilon' + i \varepsilon'' , \quad (2.45)$$

em que ε_o é a permissividade (constante dielétrica) no vácuo, l é a espessura da amostra, A , é a área dos eletrodos, ε' e ε'' são a permissividade relativa e o fator de dissipação respectivamente. Separando a parte real e imaginária da equação (2.45), temos:

$$\varepsilon' = - \frac{l Z''}{\omega \varepsilon_o A |Z^*|^2} , \quad (2.46)$$

$$\varepsilon'' = \frac{l Z'}{\omega \varepsilon_o A |Z^*|^2} . \quad (2.47)$$

Dessa forma, podemos encontrar a constante dielétrica a partir dos dados de impedância.

2.8.7 Coeficiente de Temperatura da Capacitância

Uma função comum de circuitos é dispor de um estado de ressonância precisa (MOULSON; HERBERT, 2003). Da condição de ressonância temos:

$$\omega_o = (LC)^{-\frac{1}{2}} , \quad (2.48)$$

diferenciando a equação 2.48 com respeito a temperatura, obtemos:

$$\frac{1}{\omega_o} \frac{\partial \omega_o}{\partial T} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} + \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T} \right) . \quad (2.49)$$

Na maioria das aplicações uma tolerância de ressonância de 0,1% seria útil somente se a ressonância fosse de alta precisão, por exemplo, com um Q (fator de qualidade devido ao dielétrico, $Q = \frac{1}{\tan \delta}$) m torno de 1000 ($\tan \delta = 10^{-3}$) assim, os capacitores de baixo TCC também devem ser de baixa perda se eles forem de valor prático em tais aplicações (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os parâmetros que contribuem para o TCC podem ser identificados considerando-se um capacitor de placas paralelas retangular com lados de comprimento x e y e espessura z . Então, sendo a capacitância determinada por:

$$C = \frac{\varepsilon xy}{z} . \quad (2.50)$$

Diferenciando a equação 2.50 com respeito a temperatura, obtemos

$$\frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + \frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial T} + \frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial T} - \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial T} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + \alpha_L , \quad (2.51)$$

Ou

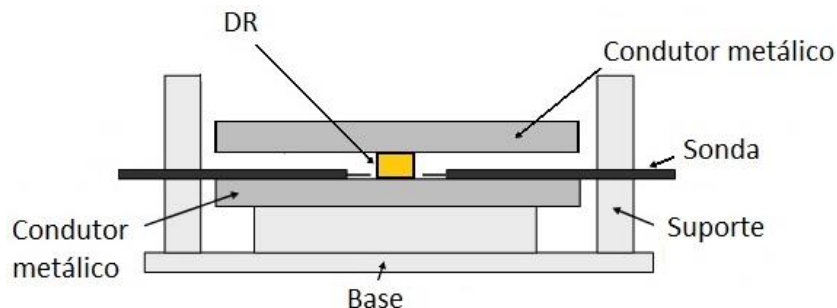
$$TCC = TC_\varepsilon + \alpha_L . \quad (2.52)$$

Em que TC_ε é o coeficiente de temperatura da permissividade e α_L é o coeficiente de expansão linear. A capacitância pode mudar com a temperatura não só por causa das dimensões do capacitor, mas também pelas mudanças dielétricas da permissividade. A equação (2.52) é deduzida sob a suposição de que os coeficientes de expansão nas direções x , y e z são idênticos, isto é, o dielétrico tem características de expansão linear isotrópica. Dielétricos que combinam eficiência volumétrica, um baixo TC_ε com alta permissividade tem sido pesquisado. Em muitos casos, o TC_ε não é zero, mas seu valor pode ser controlado pela combinação de componentes com diferentes valores de TC_ε (MOULSON; HERBERT, 2003).

2.8.8 Caracterização Elétrica em Microondas (Técnica Hakki-Coleman)

A técnica experimental conduzida pelos cientistas Hakki e Coleman por volta de 1960 é um método de ressoadores dielétricos utilizado na caracterização de materiais de baixa perda, permitindo estimar com precisão a permissividade relativa (ϵ_r) dos materiais dielétricos. A frequência de ressonância f_r e o fator de qualidade Q são utilizados para calcular a constante ϵ_r e a perda tangencial ($\tan\delta$) configuração adotada para medir as propriedades dielétricas dos ressoadores dielétricos (RD) está apresentada na Figura 19, onde o RD é colocado entre duas placas condutoras paralelas e excitado por meio de uma sonda elétrica com acoplamento ótimo, e outra sonda é usada como dispositivo receptor para detectar o sinal proveniente do ressoador. Dependendo da frequência e da natureza da excitação do campo, muitos modos são possíveis nesse experimento (KAJFEZ, D.; GUILLON, 1998).

Figura 19 - Configuração de um RD cilíndrico entre as placas condutoras paralelas e as sondas.



Fonte: adaptado pelo autor

Os modos do ressoador são classificados em duas categorias principais; elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM). Além deles, pode aparecer o modo eletromagnético híbrido (HE) (KAJFEZ, 1998). Cada um desses três grupos possui uma variedade infinita de modos individuais. Os índices subscritos em cada modo (TE_{mnp}) se referem a variações nas direções azimutal ($m = \phi$), radial ($n = r$) e axial ($p = z$). O valor de δ no subscrito pode variar de zero até um (para valores elevados de ϵ_r). Geralmente, os modos utilizados para aplicações em que o ressoador é o elemento radiante são: $TM_{01\delta}$, $TE_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$ (PETOSA, 2007).

O modo de operação depende da geometria do ressoador e do perfil da radiação solicitado. A equação característica para os modos normais é dada por:

$$\left[\frac{\varepsilon_r J'_m(\alpha)}{\alpha J_m(\alpha)} + \frac{K'_m(\beta)}{\beta K_m(\beta)} \right] \left[\frac{J'_m(\alpha)}{\alpha J_m(\alpha)} + \frac{K'_m(\beta)}{\beta K_m(\beta)} \right] = m^2 \left[\frac{\varepsilon_r}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right] \left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right], \quad (2.53)$$

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda} \left[\varepsilon_r - \left(\frac{l\lambda}{2L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.54)$$

$$\beta = \frac{\pi D}{\lambda} \left[\left(\frac{l\lambda}{2L} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.55)$$

em que $J_m(\alpha)$ = Função de Bessel da 1ª espécie; $K_m(\beta)$ = Função de Bessel de 2ª espécie; λ = comprimento de onda no espaço livre; D e L = diâmetro e altura do ressonador, respectivamente. Em que $l = 1, 2, 3, \dots$; correspondem ao valor dos múltiplos meios comprimentos de onda do ressonador ao longo da direção axial.

O modo de propagação TE_{011} é amplamente utilizado na caracterização de materiais, pois nesse modo não há corrente passando pelo dielétrico e nas placas condutoras. Portanto qualquer camada de ar ou imperfeição da amostra não influi muito nas propriedades ressonantes do modo. O TE_{011} é o segundo modo de baixa frequência do espectro, e sua constante dielétrica pode ser obtida por:

$$\varepsilon_r = 1 + \left(\frac{c}{\pi D f_1} \right)^2 + (\alpha_1^2 + \beta_1^2), \quad (2.56)$$

α_1 e β_1 são as raízes da equação característica na condição: $m = 0$, $l = 1$; e f_1 é a frequência de ressonância. Resumindo, para uma amostra qualquer com dimensões conhecidas, basta medir a frequência do modo TE_{011} que a parte real da permissividade da amostra pode ser obtida. A perda tangencial do ressonador dielétrico, a qual é determinada pelas expressões:

$$\tan \delta = \frac{A}{Q_0} - BR_s, \quad (2.57)$$

$$A = 1 + \frac{W}{\varepsilon_r}, \quad (2.58)$$

$$B = \left(\frac{l\lambda}{2L} \right)^3 \frac{1 + W}{30\pi^2 \varepsilon_r l}, \quad (2.59)$$

$$W = \frac{J_1^2(\alpha_1)}{K_1^2(\beta_1)} \frac{K_0(\beta_1)K_2(\beta_1) - K_1^2(\beta_1)}{J_1^2(\alpha_1) - J_0(\alpha_1)J_2(\alpha_1)} , \quad (2.60)$$

$$R_s = \sqrt{\frac{\pi f_1 \mu}{\sigma}} . \quad (2.61)$$

Nas equações (4.57) a (2.61), temos que: σ é a condutividade das placas condutoras, Q_0 é o fator de qualidade não carregado para o ressonador dielétrico, W é a proporção de energia estocada do campo elétrico dentro e fora do ressonador dielétrico (KRUPKA, 1988; SEBASTIAN, 2008).

2.8.9 Fator de qualidade Q

O fator de qualidade Q mede basicamente perda de potência em qualquer circuito de micro-ondas. O fator de qualidade pode ser expresso matematicamente como uma razão entre a energia máxima estocada por ciclo e a média de energia dissipada por ciclo (KAJFEZ, D.; GUILLON, 1998; SEBASTIAN, 2008). Em geral, o fator de qualidade é escrito na seguinte forma:

$$Q = 2\pi \frac{W_{estocado}}{W_{dissipado}} . \quad (2.62)$$

Para calcular o fator de qualidade total em um circuito, devem-se definir as contribuições na perda de potência devido ao dielétrico, ao condutor e a radiação:

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{Q_c} . \quad (2.63)$$

As contribuições no fator de qualidade para a perda de potência em um circuito de micro-ondas devido à radiação, ao condutor e ao dielétrico são escritas na forma:

$$Q_d = \frac{\omega_0 W_1}{P_d T} , \quad (2.64)$$

$$Q_c = \frac{\omega_0 W_1}{P_c} , \quad (2.65)$$

$$Q_r = \frac{\omega_0 W_1}{P_r} , \quad (2.66)$$

em que W_1 = *energia elétrica total armazenada no ressoador*; ω_0 = *frequência de ressonância angular*; P_d , P_c e P_r são as potências dissipadas no dielétrico, no condutor e por radiação, respectivamente;

$$Q_0 = \frac{Q_L}{(1 - \beta_c)} , \quad (2.67)$$

$$\beta_c = 10^{-\frac{S_{21}}{20}} , \quad (2.68)$$

em que Q_L = *fator de qualidade devido a perdas por acoplamentos externos* e β_c = *coeficiente de acoplamento*.

2.8.10 Coeficiente de temperatura

O coeficiente de temperatura τ_F indica a estabilidade térmica do ressoador, possibilitando averiguar como a frequência de ressonância se desloca de acordo com a variação de temperatura. O τ_F ideal é próximo de zero e, portanto, em aplicações na faixa de micro-ondas, os ressoadores dielétricos são fundamentais na tecnologia moderna. O τ_F é calculado pela inclinação da reta formada da variação da frequência pela temperatura $\Delta f / \Delta T$, ou seja:

$$\tau_F = \frac{1}{f_0} \left(\frac{\Delta f}{\Delta T} \right) . \quad (2.69)$$

A unidade do coeficiente de temperatura τ_F é medida em $ppm/^\circ C$. Esta unidade $ppm/^\circ C$ significa partes por milhão por grau centígrado. O coeficiente de temperatura (τ_F) é fator de grande importância para medir a qualidade de um ressoador dielétrico. Um ressoador pode ser considerado como excelente se o coeficiente de temperatura variar na faixa de $\pm \frac{10 ppm}{^\circ C}$ (SEBASTIAN, 2008).

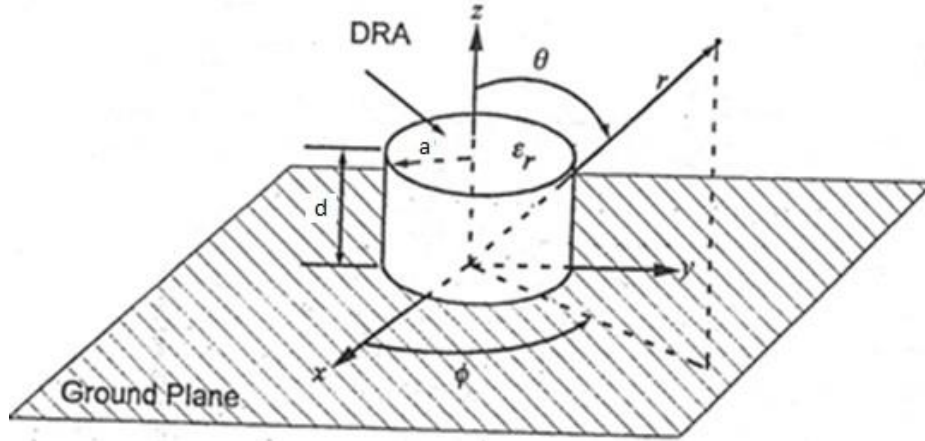
2.8.11 Antena de Ressorador Dielétrico (DRA)

Por vários anos, o DR (Ressorador Dielétrico) tem sido utilizado em circuitos de micro-ondas, tais como filtros e osciladores, onde o DR normalmente é feito de materiais com $\varepsilon_r > 20$. Por causa das aplicações tradicionais, os DRs eram tratados como armazenadores de energia, até que Long (LONG S.A; MCALLISTER M.; SHEN L.;, 1983) publicou o artigo em 1983 sobre a utilização de ressoadores dielétricos cilíndricos com propriedades de irradiação. Com a nova terminologia e função, o DRA, apresentou uma única perda devido às imperfeições do material que compõe o dielétrico. Long e outros cientistas estudaram os DRAs em diversos formatos. As principais características das DRAs são:

- i) Tamanho proporcional ao fator $\frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon_r}}$ onde o λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre e ε_r é a permissividade relativa do material;
- ii) O desenho da antena proporciona uma flexibilidade devido aos graus de liberdade entre raio e altura do DRA, que por sua vez influenciam diretamente na frequência de ressonância f_r ;
- iii) Para materiais de baixa perda, a alta eficiência de radiação pode ser mantida;
- iv) Constantes dielétricas (ε_r) variando até valores superiores a 100 asseguram ao operador total controle sobre a largura de banda BW e ao tamanho físico do ressoador, permitindo então a miniaturização do dispositivo.

Vários mecanismos de alimentação podem ser utilizados, incluindo sondas, micro-linhas, fendas, etc., e que tornam os DRAs acessíveis às tecnologias mais avançadas (PETOSA, 2007). A Figura 20, mostra o esquema de um ressoador de raio a , altura d e constante ε_r apoiado em um plano de terra e acoplado por uma sonda metálica que alimenta o ressoador.

Figura 20 - DRA com permissividade relativa ϵ_r configurado com raio a e altura d .



Fonte: adaptado pelo autor (PETOSA, 2007).

O cálculo para os campos dentro do ressonador cilíndrico pode ser obtido aproximadamente assumindo que as paredes são do tipo *PMC* (condutores magnéticos perfeitos). As funções de onda transversal elétrica *TE* e magnética *TM* podem ser expressas como:

$$\psi_{TE_{npm}} = J_n \left(\frac{\chi_{np}}{a} \rho \right) \begin{Bmatrix} \sin n\phi \\ \cos n\phi \end{Bmatrix} \sin \left[\frac{(2m+1)}{2d} \pi z \right], \quad (2.70)$$

$$\psi_{TM_{npm}} = J_n \left(\frac{\chi'_{np}}{a} \rho \right) \begin{Bmatrix} \sin n\phi \\ \cos n\phi \end{Bmatrix} \cos \left[\frac{(2m+1)}{2d} \pi z \right], \quad (2.71)$$

em que $J_n(\chi_{np}) = 0$; $J'_n(\chi'_{np}) = 0$; $n = 1, 2, 3, \dots$; $p = 1, 2, 3, \dots$; $m = 0, 1, 2, \dots$

Onde, J_n é a função de Bessel de primeira espécie, χ_{np} é a raiz da função de Bessel da primeira espécie e os índices n, p e m representam a variação nas direções azimutal (ϕ), radial (r) e axial (z), respectivamente.

A equação de separação é escrita na seguinte forma:

$$k_\rho^2 + k_z^2 = k^2 = \omega^2 \mu \epsilon. \quad (2.72)$$

Portanto, a frequência de ressonância pode ser escrita como:

$$f_{npm} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\left\{ \chi_{np}^2 \right\} + \left[\frac{\pi a}{2d} (2m+1) \right]^2} . \quad (2.73)$$

O modo TM_{110} é o modo dominante cuja fórmula se reduz a,

$$f_{TM_{110}} = \frac{1}{2\pi a \sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{(1,841)^2 + \left(\frac{\pi a}{2d} \right)^2} . \quad (2.74)$$

A função de onda do modo dominante é expressa na seguinte forma:

$$\psi_{TM_{110}} = J_1 \left(\frac{\chi'_{11}}{a} \rho \right) \cos \phi \cos \frac{z\pi}{2d} . \quad (2.75)$$

Os diversos campos elétricos relacionados à função de onda $\psi_{TM_{110}}$ são determinados por:

$$E_\phi = \frac{1}{j\omega\epsilon\rho} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi \partial z} , \quad (2.76)$$

$$E_z = \frac{1}{j\omega\epsilon} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 \right) \psi , \quad (2.77)$$

$$E_\rho = \frac{1}{j\omega\epsilon} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho \partial z} . \quad (2.78)$$

Dessa forma torna-se útil definir as correntes magnéticas nas superfícies do DRA. Em geral, os campos de radiação são expressos em função das coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Logo, as correntes magnéticas são escritas na forma:

$$M_\theta = M_{p'} \cos \theta \cos(\phi - \phi') + M_{\phi'} \cos \theta \sin(\phi - \phi') - M_{z'} \sin \theta , \quad (2.79)$$

$$M_\phi = M_{p'} \sin(\phi - \phi') + M_{\phi'} \cos(\phi - \phi') . \quad (2.80)$$

Essas correntes magnéticas são consideradas as fontes geradoras dos padrões de radiação no DRA (LONG S.A; MCALLISTER M.; SHEN L.; 1983; LUK, K.M.; LEUNG, 2003).

2.8.12 Simulação Numérica (HFSS)

O programa de computador *HFSS* (High Frequency Structure Simulator) é um simulador de alto desempenho que calcula os campos eletromagnéticos em estruturas tridimensionais. O programa emprega o método dos elementos finitos (*FEM*) e divide a estrutura 3D em milhares entrelaçamentos adaptativos, em que cada elemento da malha é formado por um tetraedro. O programa pode ser utilizado para calcular os campos em antenas, guias de onda, filtros e outros. Para achar a solução dos campos em um determinado problema físico, o processo de análise do *HFSS* segue um conjunto de passos:

1. Deve-se justar o tipo de alimentação da estrutura 3D e as condições de fronteira;
2. Deve-se justar a varredura de frequência e os parâmetros de solução para a frequência;
3. O programa começa a análise fazendo um refinamento da malha de tetraedros e tentando convergir a solução da matriz *S*;
4. Se a matriz *S* convergir, o programa finaliza a simulação e encontra uma solução para a estrutura analisada. Se não houver convergência da matriz *S*, o programa faz um novo refinamento de tetraedros e analisa novamente.

A matriz *S* é calculada pelo programa através da equação:

$$Z = \sqrt{Z_0}(I - S)^{-1}(I + S)\sqrt{Z_0} . \quad (2.81)$$

em que *S* = Matriz generalizada *n*×*n*; *I* = Matriz identidade *n*×*n*; e *Z*₀ = Matriz diagonal que contém a impedância característica *Z*₀ de cada ponto.

2.8.12.1 Padrões de Radiação da Antena

O padrão de radiação de uma antena é definido como uma representação gráfica das propriedades de radiação em função das coordenadas espaciais. Em geral os padrões de radiação são gerados em termos do plano-*E* e o plano-*H*.

Geralmente, o padrão de radiação é determinado na região de campo-distante ou região *Fraunhofer*. A região de campo-distante se caracteriza pela condição da distribuição angular (θ, ϕ) não ser dependente da distância da antena. A fronteira do campo-distante estabelece que $R > \frac{2D^2}{\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda e D é a maior dimensão da antena.

É importante definir os lóbulos que aparecem nos padrões de radiação, que são definidos como porções ligadas a regiões de intensidade de radiação relativamente fracas. Os lóbulos principais são os que contêm maior intensidade de radiação.

2.8.12.2 Potência de Radiação

Ondas eletromagnéticas transportam informações através meio sem fio ou por uma estrutura física, portanto a grandeza física relacionada a esse transporte de energia é o chamado vetor de Poynting, que pode ser definido pela expressão:

$$\vec{W} = \vec{E} \times \vec{H} . \quad (2.82)$$

em que \vec{W} = Vetor de Poynting instantâneo $\left(\frac{W}{m^2}\right)$; \vec{E} = intensidade de campo elétrico instantâneo $\left(\frac{V}{m}\right)$; \vec{H} = intensidade de campo magnético instantâneo $\left(\frac{A}{m}\right)$. A partir da equação (4.67), pode-se obter a potência total em uma superfície fechada, sendo calculada pela expressão:

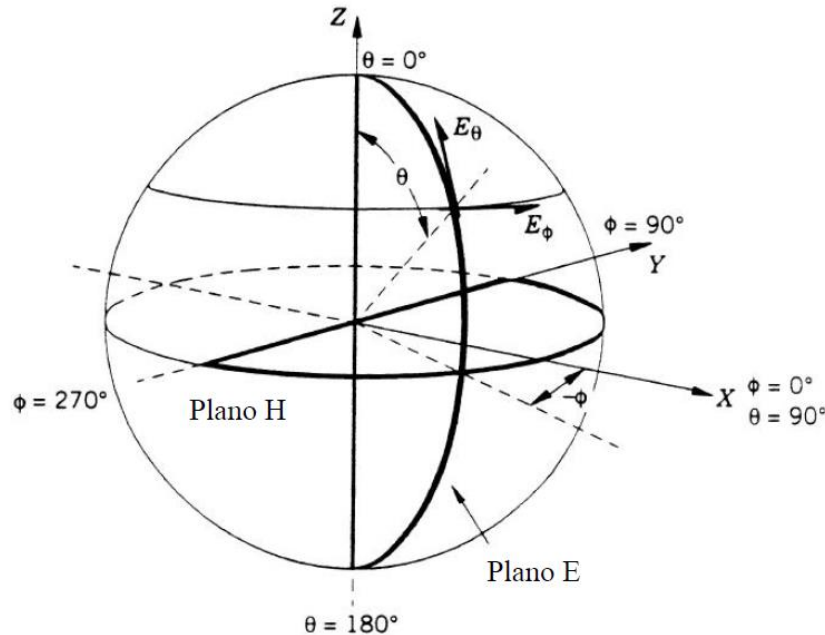
$$P = \oint_S \vec{W} \cdot d\vec{s} = \oint_S \vec{W} \cdot \vec{n} da , \quad (2.83)$$

em que P = Potência total instantânea (W); \vec{n} = Vetor normal à superfície e $d\vec{s} = da =$ Área infinitesimal da superfície fechada (m^2).

A potência radiada (ou recebida) por uma antena é uma função da posição angular e da distância radial da antena. Para distâncias eletricamente grandes a densidade de potência diminui com $1/r^2$ em qualquer direção. A variação da densidade de potência com a posição angular pode ser observada graficamente pelo diagrama

de radiação. Para distâncias grandes (isto é, campo distante ou regiões de ondas planas), os padrões são independentes da distância.

Figura 21 – Sistemas de coordenadas convencionais de uma antena



Fonte: (KAI CHANG, 2000).

A figura 21 representa o sistema de coordenadas convencionais de uma antena com os planos E e H com componentes de co-polarização e polarização transversal. O plano E refere-se ao plano contendo o vetor campo elétrico (E_θ) e a direção de máxima radiação. O parâmetro (E_ϕ) é a componente da polarização transversal. Similarmente, o plano H contém o vetor campo magnético e a direção de máxima radiação (BALANIS C. A., 1997; KAI CHANG, 2000).

De acordo com Balanis (BALANIS C. A., 1997) pode-se escrever a potência de radiação total como:

$$P_{rad} = e_{cd} P_{in} . \quad (2.84)$$

Onde e_{cd} é a eficiência de radiação da antena (adimensional) e P_{in} é a potência de entrada total (aceita). A conversão dos valores em dB para watts é obtida considerando-se a seguinte relação:

$$P_{rad}(dB) = 10 \log P_{rad}(w) . \quad (2.85)$$

potência radiada também está relacionada à perda de retorno (PR) pela equação (SCHMIDT, W., 1979):

$$PR = 10 \log \frac{P_{in}}{P_{rad}} . \quad (2.86)$$

De acordo com os padrões do IEEE, o ganho não inclui perdas que surgem do descasamento de impedância (situação em que a impedância do terminal de transmissão ou recepção de um sistema não combina entre si, resultando na perda de potência do sinal) (BALANIS C. A., 1997). A eficiência total da antena (e_o) é usada para levar em conta as perdas nos terminais de entrada e na estrutura da antena. Tais perdas podem ser devido a:

- a) Reflexões por causa do descasamento entre linha de transmissão e antena;
- b) Perdas I^2R (condução e dielétrico).

Em geral a eficiência total pode ser escrita como:

$$e_o = e_r e_c e_d , \quad (2.87)$$

em que e_o = eficiência total (adimensional); e_r = eficiência de reflexão = (descasamento) = $1 - |\Gamma|^2$ (adimensional); e_c = eficiência de condutância; e_d = eficiência do dielétrico.

2.8.12.3 Diretividade

A diretividade de uma antena é definida como a razão da intensidade de radiação em uma dada direção pela intensidade de radiação em todas as direções (isotrópica). Em termos matemáticos, a expressão pode ser escrita como:

$$D = \frac{U}{U_0} = \frac{4\pi U}{P_{rad}} . \quad (2.88)$$

Se não houver especificação da direção, deve-se calcular a diretividade máxima pela equação:

$$D_{max} = \frac{U_{max}}{U_0} = \frac{4\pi U_{max}}{P_{rad}} , \quad (2.89)$$

onde D_{max} = Diretividade máxima (adimensional); U_{max} = Intensidade de radiação máxima (W/ unidade de ângulo sólido) e P_{rad} = Potência radiada total (W).

2.8.12.4 Ganho

O ganho é uma grandeza que mede o desempenho de uma antena. O ganho é definido como a razão entre a intensidade da radiação em certa direção pela intensidade de radiação que seria obtida se a potência aceita pela antena fosse radiada igualmente em todas as direções. Matematicamente, o ganho pode ser calculado da seguinte forma:

$$G = 4\pi \frac{U(\theta, \phi)}{P_{in}} . \quad (2.90)$$

O ganho está relacionado com a diretividade através da eficiência de radiação da antena e_{cd} (são fatores de eficiência por condução juntamente com eficiência do dielétrico). Em termos matemáticos, temos:

$$G_{max} = e_{cd} D_{max} . \quad (2.91)$$

O ganho é medido em decibéis (dB), então a equação (2.91) deve ser expressa pela fórmula:

$$G_{max(dB)} = 10 \log_{10}[e_{cd} D_{max}] . \quad (2.92)$$

2.8.12.5 Impedância de Entrada da Antena

A impedância de entrada descreve a razão entre a voltagem e a corrente nos terminais da antena. A impedância pode ser determinada pela equação matemática:

$$Z_A = R_r + R_L + jX_A , \quad (2.93)$$

em que $Z_A = \text{Impedância da antena nos terminais (ohms)}$; $R_A = \text{Resistência da antena nos terminais (ohms)}$; $X_A = \text{Reatância da antena nos terminais (ohms)}$. Em geral a resistência consiste em duas partes:

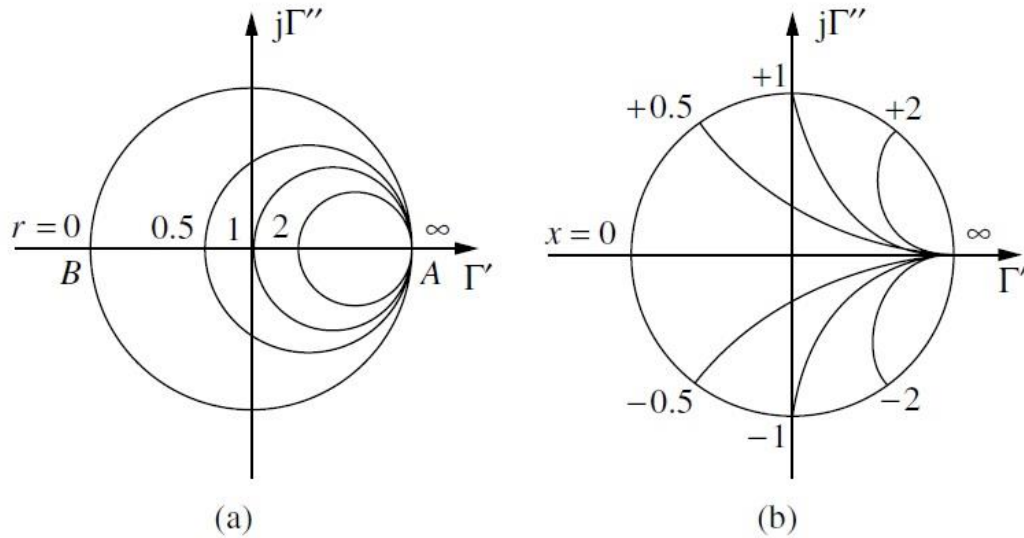
$$R_A = R_r + R_L . \quad (2.94)$$

Em que $R_r = \text{Resistência de radiação da antena}$; $R_L = \text{Resistência de perda da antena}$ (BALANIS C. A., 1997).

2.8.12.6 Carta de Smith

O gráfico de Smith fornece uma maneira concisa de visualizar várias características diferentes de sistemas de RF, como impedância e relação de onda estacionária de tensão (VSWR). Este tipo de gráfico representa um diagrama polar do coeficiente de reflexão complexo, mostrado na Figura 22 de forma simplificada com os círculos de resistência constante e os arcos da reatância constante. Como uma vantagem adicional, a carta também fornece uma maneira de mostrar os parâmetros de espalhamento (parâmetros S) e como estes valores se relacionam com as considerações e medições reais do circuito. A carta de Smith permite relacionar coeficientes de reflexão complexos com impedâncias complexas, e pode ser utilizada para a determinação de impedâncias num sistema, casamento entre carga e fonte; para a determinação do coeficiente de reflexão e de onda estacionária. Na carta de Smith estão desenhadas circunferências de resistência constante e de reatância constante em número suficiente para permitir uma precisão razoável na leitura de impedâncias. Na figura 22, estão representadas todas as impedâncias onde cada circunferência é o lugar geométrico de impedância com valor de resistência e cada curva é o lugar geométrico de impedância com valor de reatância. Para os valores positivos, as reatâncias são indutivas e correspondem às curvas localizadas acima do eixo real e para os valores negativos, reatâncias são capacitivas e correspondem às curvas localizadas abaixo do eixo real. As resistências são sempre positivas.

Figura 22 - Círculos de resistência (a) e reatância (b) que formam a base do plano do coeficiente de reflexão Γ .



Fonte: (CHEN L.F.; ONG C.K.; NEO C.P.; VARADAN V.V.; VARADAN V.K., 2004).

A carta de Smith é uma forma elaborada de traçar a impedância de uma antena no plano polar da reflexão. Deve-se calcular a relação entre o coeficiente de reflexão Γ e a impedância normalizada \bar{Z} de acordo com a equação:

$$\bar{Z} = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma}, \quad (2.95)$$

em que $\bar{Z} = \frac{Z}{Z_o} = \bar{R} + j\bar{X}$; \bar{R} é a resistência normalizada ($\bar{R} = \frac{R}{Z_c}$); \bar{X} é a reatância normalizada ($\bar{X} = \frac{X}{Z_c}$). Tendo Z_o como a impedância característica da linha de transmissão. O coeficiente de reflexão na forma complexa é dado:

$$\Gamma = \Gamma_r + j\Gamma_i. \quad (2.96)$$

Escrevendo o coeficiente de reflexão na forma polar, temos:

$$\Gamma = |\Gamma| \cdot e^{j\phi}, \quad (2.97)$$

em que $|\Gamma| = \sqrt{\Gamma_r^2 + \Gamma_i^2}$ e $\phi = \arctg \frac{\Gamma_i}{\Gamma_r}$.

Sendo a relação do coeficiente de reflexão com a impedância dada por:

$$\Gamma = \frac{Z - Z_o}{Z + Z_o}, \quad (2.98)$$

em que podemos rescrever a equação (2.98) como:

$$\Gamma = \frac{\bar{Z} - 1}{\bar{Z} + 1}. \quad (2.99)$$

Conhecendo o coeficiente de reflexão podemos calcular o coeficiente de onda estacionária de tensão (VSWR) que para um bom casamento de impedância geralmente é necessário ter um valor baixo, próximo de 1. O VSWR é definido como a razão da máxima voltagem pela mínima voltagem (KAI CHANG, 2000).

$$VSWR = \frac{V_{max}}{V_{min}} = \frac{1+|\Gamma|}{1-|\Gamma|}. \quad (2.100)$$

VSWR é uma importante especificação para todos os componentes de microondas e pode ser medido por um analisador de rede. Um ótimo VSWR ocorre quando $|\Gamma| = 0$ ou $VSWR=1$. Isto significa que toda a potência é transmitida pela antena e não há reflexão. Tipicamente, $VSWR \leq 2$ é aceitável para muitas aplicações (KAI CHANG, 2000). A perda de retorno e a eficiência de reflexão também são obtidas a partir do coeficiente de reflexão pelas seguintes relações:

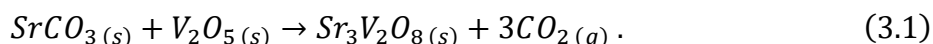
$$PR(dB) = -20 \log |\Gamma| \text{ (em dB)}, \quad (2.101)$$

$$e_r = 1 - |\Gamma|^2. \quad (2.102)$$

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL (MATERIAL E MÉTODOS)

3.1 Síntese do $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (e materiais SVON)

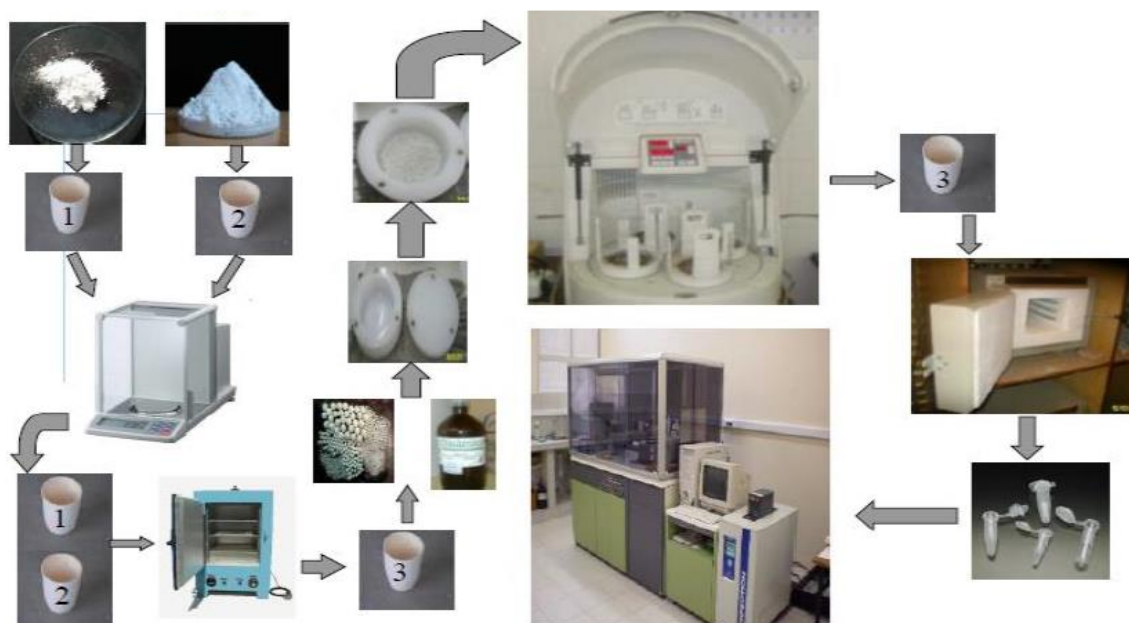
O $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) foi sintetizado pelo método cerâmico convencional de reação do estado sólido. Os materiais de partida (óxidos) para formação da matriz cerâmica (SVO), fase majoritária no presente estudo, foram os óxidos de carbonato de estrôncio (SrCO_3) e o pentóxido de vanádio (V_2O_5) comercialmente disponíveis com 99% e 99,5% de pureza, respectivamente. Os óxidos precursores foram pesados de acordo com a composição estequiométrica para formação de fase única da cerâmica SVO como é mostrado pela reação química da Equação 3.1. Os óxidos precursores foram submetidos a um pré-tratamento térmico a temperatura de 200°C por 2 horas para remoção de resquícios de umidade, pesados estequiometricamente em balança analítica e homogeneizados em almofariz. Em seguida, foram moídos em reatores poliméricos com esferas de zircônia durante 4 horas a uma velocidade de 360 rpm em moinho da marca *Fritsch Pulverisette 5*, classificado como moinho planetário de alta energia. O material obtido foi submetido a tratamento térmico por 4 horas em duas medidas de temperaturas, SVO_900°C e SVO_950°C, a fim de se encontrar a melhor temperatura de calcinação. O tempo de calcinação no forno foi de 4h com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 e 10°C/min respectivamente, em ambas as amostras com temperaturas diferentes. Com o objetivo de investigar a formação de fase única da matriz cerâmica $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ em pó.



O pó calcinado foi subsequentemente examinado pela difração de raios-X a temperatura ambiente usando radiação *Cu K-α* para identificar fase formada e as condições de calcinação ideais para a produção do pó SVO. Na Figura 23, é mostrado todo o processo realizado na produção do SVO como também os instrumentos e aparatos utilizados de forma sistemática. As etapas de produção do material SVO em pó foram realizadas com rigor técnico e registro de atividades afim de vincular o mesmo processo de formação da cerâmica SVO para posterior reprodução após a

identificação, para efeito de caracterização do material várias técnicas de identificação foram analisadas tais como Raios-X, MEV, Espectroscopia Raman, etc.

Figura 23 - Procedimentos para a produção das cerâmicas Sr3V2O8.



Fonte: adaptado (ANTONIO JEFFERSON, MANGUEIRA, 2016).

O SVO puro foi adicionado em N= 0,10, 20, 30 e 40% em massa de óxido de bismuto (Bi₂O₃ – adição), respectivamente, a fim de estudar o efeito desse novo compósito cerâmico em diferentes composições SVON. A adição dos dopantes foi realizada ao SVO calcinado a 950°C, por ter sido o melhor resultado no estudo da calcinação. As amostras SVON (com e sem a adição Bi₂O₃) foram misturadas com 3% em peso de adição de ligante PVA (*polyvinyl alcohol*, 10 vol.%) para facilitar a compactação das mesmas (ver tabela 2), e depois foram prensadas em formas cilíndricas (pastilha e DRA) a uma pressão de 98 MPa (~980,3 kg/cm²) por 10 minutos usando uma prensa hidráulica uniaxial da marca “*Potente Brasil*”. Após este procedimento as amostras (ambas as pastilhas e DRAs) foram submetidas a temperatura de sinterização a 1050°C por 4 horas para a peça pura e a 900°C para os compostos adicionados de Bi₂O₃, cuja taxa de aquecimento e esfriamento foi 5°C/min. Após esse processo, elas foram polidas usando-se uma lixa de papel de alta qualidade para deixar suas faces lisas e paralelas. O método de Archimedes foi usado para medir a densidade das amostras sinterizadas.

A fabricação das amostras cilíndricas de espessura fina (pastilha de ~1,12mm), após sinterização, teve suas faces pintadas (aplicada com pincel) por uma solução de cloreto de prata e líquido ligante (resina epóxi) e em seguida deixada ao forno por 2h a 500°C para secagem e fixação de uma fina camada de prata. Essa aplicação consiste de uma técnica de fixação da prata condutora, ou seja, os eletrodos nas faces das peças (SVON). Os eletrodos de prata nas peças SVON são necessários para o experimento e análise elétrica e dielétrica através do uso de um analisador de impedância devidamente conectado a um computador e a uma câmara térmica na qual as amostras foram submetidas à variação de temperatura. Ressalta-se que todo o processo de produção do material (SVON) seguiu minuciosamente o método de reação de estado sólido que se mostrou ser mais eficiente e prático ao longo do processo de formação (calcinação) e fabricação de peças (sinterização).

A Tabela 1 apresenta os materiais precursores utilizados na síntese das amostras cerâmicas SVON (onde N= 0,10, 20, 30 e 40% em massa de Bi₂O₃). A partir de reagentes com alto grau de pureza, o conjunto de amostras foram preparados nas proporções estequiométricas de cada composição.

Tabela 1 - Materiais e precursores utilizados na preparação das amostras cerâmicas ferroelétricas SVON.

Nome	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Carbonato de estrôncio	SrCO ₃	99,0	Aldrich
Pentóxido de vanádio	V ₂ O ₅	99,5	Aldrich
Óxido de bismuto	Bi ₂ O ₃	99,9	Vetec
Álcool polivinílico	(C ₂ H ₄ O) _m	-	Dinâmica
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	-	-

Fonte: próprio autor.

Listamos os equipamentos utilizados na produção das cerâmicas SVON:

- ✓ Balança analítica com quatro casas decimais de precisão;
- ✓ Almofariz e pistilo;
- ✓ Moinho planetário de alta energia da marca *Fritsch Pulverisete*, com capacidade para oito painéis e rotação média de 360 rpm;
- ✓ Painéis feitos de poliacetal, para guardar/moagem os materiais precursores;
- ✓ Esferas de zircônia, para auxílio durante a moagem dos materiais precursores dentro das painéis;

- ✓ Forno resistivo de alta temperatura da marca *EDG*, que alcança no máximo a temperatura de 1500°C;
- ✓ Fôrmas para prensagem e compactação do material em pó;
- ✓ Prensa hidráulica uniaxial da marca *Potente Brasil*, com capacidade máxima de 822 MPa de pressão;
- ✓ Ligante composto de acetato de polivinila (*PVA*);
- ✓ Lixas, micrômetro externo digital (0,001-25mm).

A sinterização é uma das etapas mais importante, pois representa um segundo tratamento térmico do material já calcinado (SVO - puro), e, também devido a adição do material fundente (Bi_2O_3), onde os grãos serão possivelmente densificados. Desta forma a combinação de fatores como o crescimento de grão e a densificação geram mudanças estruturais que resultam na sinterização do material (BARSOU, M. W., 2003). Os processos macroestruturais geralmente são competitivos, se a densificação prevalecer os poros se tornam menores e desaparecem com o tempo no processo de sinterização, encolhendo e compactando. Mas, se os processos atômicos tomarem primeiramente reações com formação de fases secundárias que favoreça a vacâncias e volatilização de resíduos químicos, tanto os poros como os grãos se tornam maiores com o tempo de sinterização.

A Tabela 2 identifica as amostras cerâmicas SVON analisadas neste estudo através dos procedimentos: difração de Raios-X, Arquimedes (densificação), Raman, microscopia de impedância, Hakki-Coleman, coeficiente de temperatura (τ_f) e antena de monopolo.

Tabela 2 - Identificação e características das peças cerâmicas (SVON) fabricadas.

Identificação Amostra	$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (N% massa de Bi_2O_3)	Temp. (°C) Calcinação	Temp. (°C) Sinterização
SVO	0	950	1050
SVO10	10	-	900
SVO20	20	-	900
SVO30	30	-	900
SVO40	40	-	900

Ligante utilizado: PVA

Massa aproximada de cada amostra p/ RF: 1,6g → ~ 0,7g (pastilhas)

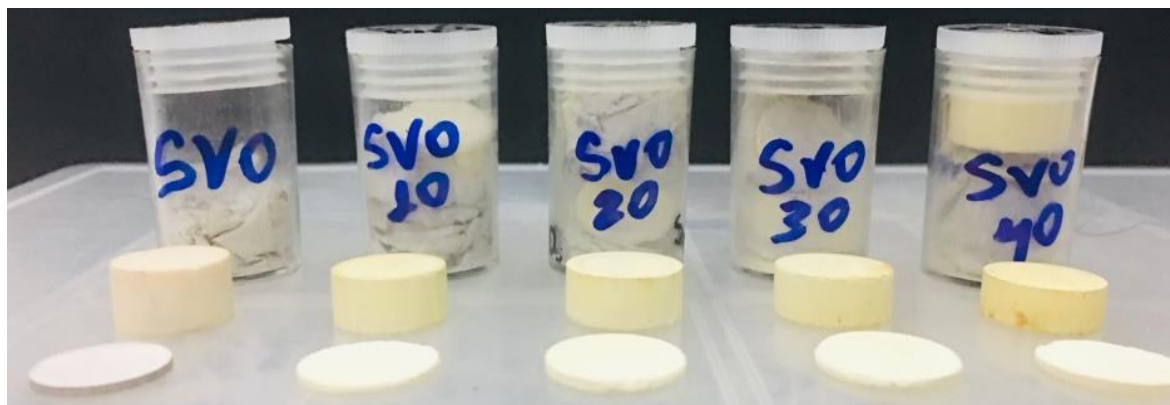
Massa aproximada de cada amostra p/ μW : 5,85g → ~ 4,5g (DRA)

Pressão: 98 MPa

Fonte: próprio autor.

A Figura 24 mostra o conjunto de peças fabricadas (SVON) neste estudo, os discos (pastilhas) de ~1,12mm de espessura e cilindros denominados de antena ressoadora dielétrica (DRA) com medidas de raio bem próximos da altura de cada peça ($r \approx h$). Os discos finos (pastilhas) foram pesquisados em suas propriedades elétricas no estudo/experimental da espectroscopia de impedância complexa e microscopia eletrônica de varredura. Enquanto as DRAs foram analisadas em suas propriedades dielétricas em rádio frequência e microondas em antena monopólio carregada.

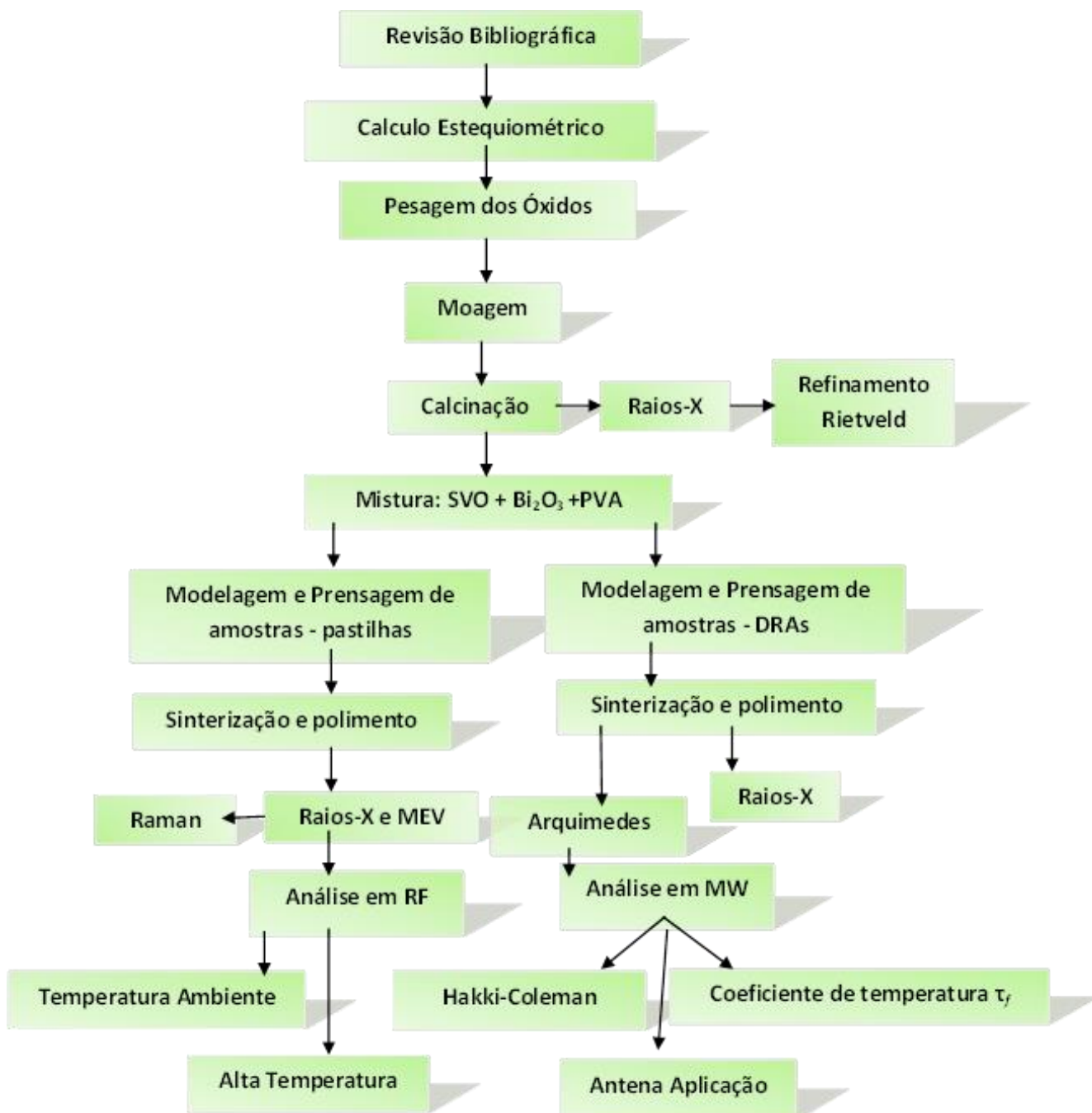
Figura 24 - Peças SVON fabricadas.



Fonte: próprio autor.

O fluxograma ilustrado na Figura 25 apresenta de forma geral as etapas do desenvolvimento da pesquisa do novo material eletrocerâmico e da metodologia experimental utilizada para produção das cerâmicas SVON, que consta ainda com a caracterização e verificação do desempenho do material dielétrico em radiofrequência (RF) e microondas (μW). A Figura 25, foi elaborada de forma encadeada por meio de símbolos geométricos interconectados em ordem de etapas de evolução da pesquisa.

Figura 25 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Próprio autor.

3.2 Difração de Raios X

Os padrões de difrações de Raios X foram obtidos em difratômetro modelo *Bruker model D8-Advance – LACANM* (M. M. COSTA, 2018), utilizando uma fonte de radiação Cu K- α (40 kV e 30 mA, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) no intervalo angular (2θ) em $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com taxa de velocidade de escaneamento (varredura angular) $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

A identificação das fases do $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ e $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ nas amostras foi através do programa *X'Pert HighScore Plus* versão 2.0a e o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* ("Bases de Estruturas Cristalinas - ICSD", [s.d.]).

A validação das fases foi realizada através do método de refinamento Rietveld, que utiliza a sub-rotina de mínimos quadrados, pelo programa (*software*) *GSAS 2.0* e plataforma *EXPGUI* (LARSON; VON DREELE, 2004; TOBY, 2001). O pacote *GSAS* é um sistema confiável para o refinamento de modelos estruturais.

3.3 Medidas em Radiofrequência (RF)

A espectroscopia de impedância complexa (IS) é uma técnica extremamente poderosa usada amplamente para caracterizar as propriedades elétricas de materiais cerâmicos e seu comportamento elétrico com interfaces de eletrodos. Nesta técnica as propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de impedância complexa Z^* (usa-se o símbolo * por se tratar de unidades complexas), tomadas em um intervalo de frequências ($\omega = 2\pi f$). Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser estudados por meio de quatro formalismos complexos: 1) impedância, Z^* ; 2) admitância, Y^* ; 3) módulo elétrico, M^* ; e 4) permissividade ou constante dielétrica, ϵ^* . Todas as medidas elétricas da parte real (ϵ' , Z' , M') e imaginária (ϵ'' , Z'' , M''), bem como o fator de perda elétrica (" $\tan \delta$ ") e condutividade (σ).

Para realizar as medidas em rádio frequência (RF) as amostras sólidas, tipo pastilha na forma de disco, com diâmetros e espessuras em torno de 10 mm e 1,2 mm respectivamente. Essas peças tiveram suas superfícies lixadas e cobertas por uma fina camada de tinta contendo prata condutora diluída em solução ligante (*Joint Metal, tinta condutiva – PFT, Tipo 9045*). A secagem da tinta (eletrodo) foi feita em estufa a 500°C por 120 minutos.

As medidas de impedância foram realizadas através do analisador de impedância *Agilent 4294A* numa ampla faixa de frequências (0,1Hz – 1MHz) e várias temperaturas (incluindo temperatura ambiente até 460°C), obtida com um forno resistivo cilíndrico comandado através de um controlador *Coel HW4200* com sensor de temperatura *PT-100*, de precisão 0.1 °C. Após atingir a estabilidade térmica em cada temperatura, num tempo médio de 20 min, o analisador varria a faixa de frequência definida num tempo médio de 10 min, capturando 20 pontos por década. Assim, para cada amostra medida em 10 pontos de temperatura, foram necessárias cerca de 6 h para a execução das medidas, levando-se em conta o tempo de preparação do equipamento. O equipamento permite as medidas diretas da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência. A partir desses dados os demais parâmetros foram determinados, levando-se em conta os parâmetros geométricos da amostra. O coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) foi obtido para as amostras circulares, em uma estufa comercial da marca *Icamo* acoplada a um analisador de impedância *Solartron – SI 1260*. A capacitância em função da frequência foi medida de 30°C até 100°C. Os cálculos dos valores de TCC foram realizados a partir da seguinte equação:

$$TCC = \frac{(C_{T2} - C_{T1})}{C_{T1}(T_2 - T_1)} , \quad (3.2)$$

em que C_{T1} é a medida da capacitância em 30°C e C_{T2} é o valor da capacitância em 100°C.

A energia de ativação (E_a) do processo de relaxação ativado por temperatura foi calculada a partir dos valores das frequências máximas em cada curva de M'' (M'' vs f) em função da temperatura pela equação:

$$f = f_o e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} , \quad (3.3)$$

em que f é a frequência máxima na amostra (numa dada temperatura), f_o é um fator pré-exponencial que corresponde a frequência inicial, k é a constante de Boltzmann, E_a é a energia de ativação e T é a temperatura (K). Os valores de E_a e f_o foram obtidos da curva de $\ln f$ versus $1/T$.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias da superfície das amostras sólidas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, *Philips*, modelo *XL30*, com detector de Energia Dispersiva de raios-X (EDX), modelo *EDAX-CDU Leap Detector*, operando com tensão de aceleração igual a 20 kV. A preparação das amostras sólidas no porta-amostra foi feita com tinta prata condutora. As amostras foram recobertas (metalizadas) por finíssima camada de carbono (*BAL-TEC Carbon Thread*), em um depositador de camada condutora por evaporação *BAL-TEC* modelo *SCD050 Sputter Coater*.

3.5 Técnica Hakki-Coleman

Foram preparadas amostras de DRA com o material SVO (puro) e SVON com uma relação geométrica de 2:1 (diâmetro e espessura, respectivamente). Essas dimensões são desejáveis para se obter um melhor acoplamento eletromagnético do modo TE_{011} com o ressonador dielétrico e um maior confinamento da radiação, aumentando assim o fator de qualidade. As dimensões reais das amostras em média são: 15 mm de diâmetro por 7,5 mm de espessura.

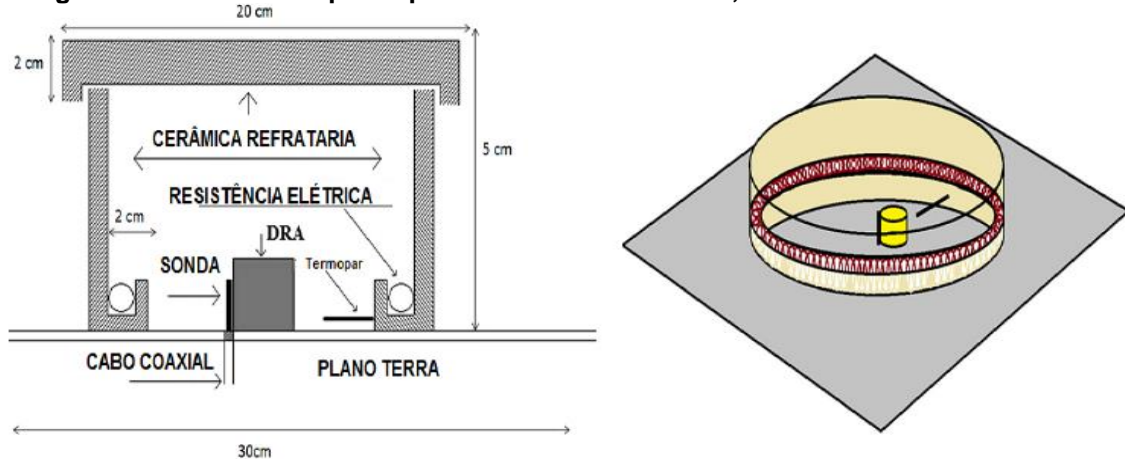
As propriedades dielétricas (permissividade dielétrica e perda dielétrica) na região de microondas foram deduzidas a partir da geometria das amostras e dos valores de frequência de ressonância, utilizando o experimento desenvolvido por Hakki e Coleman, como já mencionado no capítulo anterior. O analisador de rede *Agilent N5230A* foi empregado para fazer os experimentos, o qual permitiu cobrir uma faixa de frequência de 10 MHz a 20 GHz.

3.6 Coeficiente de Temperatura (τ_f)

Nesta técnica, as amostras cerâmicas SVON, ver Tabela 2, foram submetidos a medida da estabilidade térmica através da análise dos deslocamentos de frequência do modo $HE_{11\delta}$ para várias temperaturas (ambiente ~27, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C). O analisador de rede utilizado foi da marca *Agilent 8719ET*, que mede a transmissão e a reflexão de sinais na faixa de 50 MHz até 13 GHz. A Figura 26 ilustra

o sistema de medida do coeficiente de estabilidade de temperatura da frequência de ressonância (τ_f).

Figura 26 - Sistema adaptado para receber as amostras, analisador e a fonte de calor.



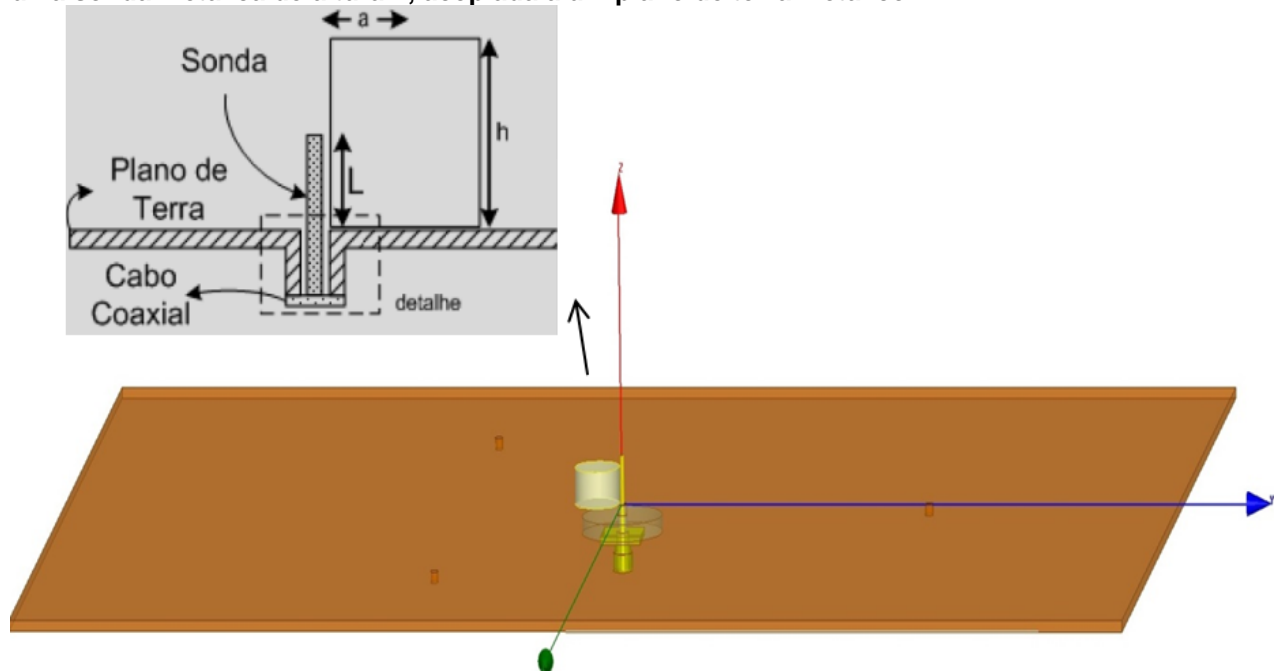
Fonte: adaptado pelo próprio autor (FILHO et al., 2017).

3.7 Antena de monopolo carregada com DRA

Experimentalmente os ressoadores dielétricos (DRAs) são excitados por uma antena monopolo (fio metálico) sobre um plano de terra (BALANIS C. A., 1997; POZAR D. M., 1998). A configuração da DRA cilíndrica pode ser observada nas Figuras 3.4 e 3.5. O plano de terra é uma placa de cobre com as dimensões de 35,5 cm x 30 cm x 2,14 mm. O DRA foi excitado com o modo $HE_{11\delta}$ por uma sonda proveniente de um cabo coaxial de 9 mm de comprimento. Essa sonda foi ligada ao plano de terra através de um conector SMA. Na Figura 3.5, o DRA possui raio a altura h e permissividade dielétrica ϵ . O alimentador está localizado ao longo do eixo x , na posição $x=a$ e $\phi=0$ (PETOSA, 2007). Para cada amostra foi obtido o parâmetro experimental de impedância e perda de retorno. Diversos valores de impedância de entrada e perdas de retorno foram medidos para diferentes posições em relação ao excitador, para verificar a influência de lacunas de ar (*gaps*) indicada na Figura 27 (detalhe). A meta foi estudar as propriedades do modo de propagação $HE_{11\delta}$, analisando os gráficos fundamentais como a perda de retorno S_{11} , a impedância Z , carta de Smith e os diagramas de radiação. A montagem do experimento da Figura 27 foi projetada no software *HFSS*, que utiliza o método dos elementos finitos (FEM).

Os resultados experimentais foram confrontados com os dados da simulação no HFSS.

Figura 27 - Antena de monopolo carregada com DRA projetada no programa HFSS. Consiste em uma sonda metálica de altura h , acoplada a um plano de terra metálico.



Fonte: próprio autor, adaptado do HFSS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difrações de Raios-X

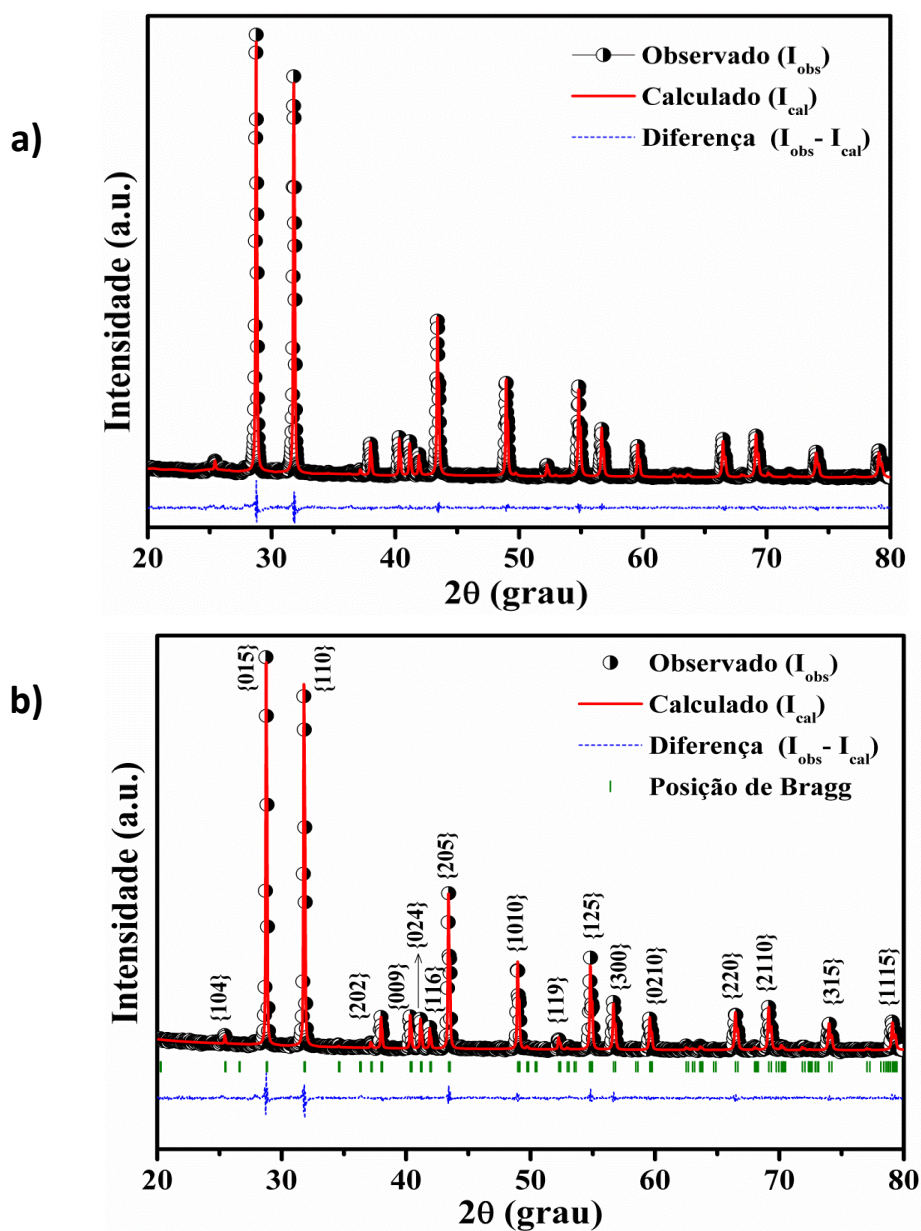
A fase cristalina do pó calcinado e das amostras sinterizadas foi identificada por padrões de difração de raios X. A técnica de difração de raios-X foi utilizada em todas as etapas deste trabalho de tese com o objetivo de confirmar o composto cerâmico, o número de fases formadas e realizar a análise estrutural por meio do método de Rietveld, a fim de determinar os parâmetros cristalográficos das fases.

A análise quantitativa da fase foi definida através do refinamento estrutural dos parâmetros de rede da cela unitária, realizada sub-rotina dos mínimos quadrados do pacote padrão de um programa de computador (software GSAS e interface EXPGUI). A formação e qualidade da matriz cerâmica desejada (SVO) foram analisadas em duas temperaturas distintas de calcinação em ar: (I) a 925°C e (II) em 950°C, já relatada na literatura, mas com técnicas de reação diferente. O diagrama da difração de raios X do pó cerâmico SVO calcinada separadamente em temperaturas diferentes (925°C e 950°C) por 4 horas revela a formação de uma única fase com rede romboédrica (Hexagonal), grupo espacial R-3mH, com três fórmula por unidade de cela e sistema de cristal trigonal, como mostra a Figura 28 (a-b) e as Tabelas 3 e 5. Os difratogramas dos produtos finais revelam (Figura 28, a-b) que a matriz cerâmica SVO (925°C e 950°C) apresenta ótima conformidade em todos os picos de intensidade quando indexado ao padrão de difração da Base de Dados do ICSD (*Inorganic Chemistry Structure Database*), identificado pelo código de N°. 73258. O excelente ajuste dos picos de difração também é confirmado pela boa concordância entre os valores do espaçamento interplanar (d), observado (d_{obs}) e calculado (d_{cal}) dos índices de Miller mostrados na Tabela 3, $\sum \Delta d = d_{obs} - d_{cal} = \text{mínimo}$ (PATI; CHOUDHARY; DAS, 2015).

A Tabela 4, sugere efetivamente que o composto tem estrutura trigonal à temperatura ambiente com parâmetros de rede refinados: $a = b = 5,6207\text{\AA}$ (1) e $c = 20,1021\text{\AA}$ (4) (em 950°C); onde o desvio padrão do erro é da ordem de 10^{-4}\AA . Os resultados obtidos do refinamento da fase pura SVO (925°C e 950°C) com os parâmetros de rede (a , b , c e α , β , γ), volume da cela unitária, densidade (calculada) e fatores de concordância da qualidade do refinamento (R_{WP} , R_P , R_F^2 e $\chi^2 = \text{goodness}$

of fit), são mostrados na Tabela 5. Os baixos valores dos índices de convergência dos ajustes, $\chi^2 = 1,41$ (925°C) e $\chi^2 = 1,29$ (950°C), indicam uma excelente concordância entre o modelo (ICSD_72258) e os dados refinados dessas amostras (SVO). Uma vez que o valor ideal do χ^2 (*chi-quadrado*) seja maior e próximo de 1(um), ou seja $\chi^2 \sim 1,0$ (TOBY, 2006).

Figura 28 - a) Padrão de difração do pó calcinado a 925°C moído por 4 horas (SVO). b) Padrão de difração do pó calcinado a 950°C moído por 4 horas (SVO) com seus planos cristalográficos (hkl).



Fonte: Próprio autor.

Ressaltemos um fato importante neste estudo, é que a fase da matriz cerâmica SVO também foi alcançada numa temperatura de calcinação equivalente a 925°C, ou seja, inferior à temperatura de 950°C relatada em trabalhos anteriores (MACÍAS; YAREMCHENKO; FRADE, 2014a; PARHI et al., 2008; PATI et al., 2015; PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013). Após o refinamento Rietveld é possível constatar que essas amostras apresentaram um alto grau de cristalinidade e não possuem reflexões referentes a outras fases.

Tabela 3 - Índices de Miller dos picos de DRX e comparação entre os d_{obs} e d_{cal} .

No	$2\theta (^{\circ})$	Índices de Miller			Espaçamento- d (Å)	
		h	k	l	d_{obs}	d_{cal}
1	25,46	1	0	4	3,495	3,499
2	28,783	0	1	5	3,099	3,101
3	31,826	1	1	0	2,809	2,812
4	38,021	2	0	2	2,364	2,366
5	40,353	0	0	9	2,233	2,234
6	41,189	0	2	4	2,189	2,191
7	41,935	1	1	6	2,152	2,154
8	43,439	2	0	5	2,081	2,083
9	48,993	1	0	10	1,857	1,858
10	52,286	1	1	9	1,748	1,748
11	54,847	1	2	5	1,672	1,673
12	56,704	3	0	0	1,622	1,623
13	59,615	0	2	10	1,549	1,550
14	66,508	2	2	0	1,404	1,405

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 - Dados cristalográficos da amostra SVO (950°C) após o refinamento Rietveld.

Fórmula $Sr_3V_2O_8$		Sistema cristalino trigonal		Grupo espacial $R\bar{3}c$	
A	5,6207 Å	b	5,6207 Å	c	20,1021 Å
α	90°	β	90°	γ	120°
Z	3	d (g.cm ⁻³)	4,463	V (Å ³)	549,9
R_P (%)	5,0	W_{RP} (%)	6,43	R_F^2 (%)	4,5
χ^2	1,29				

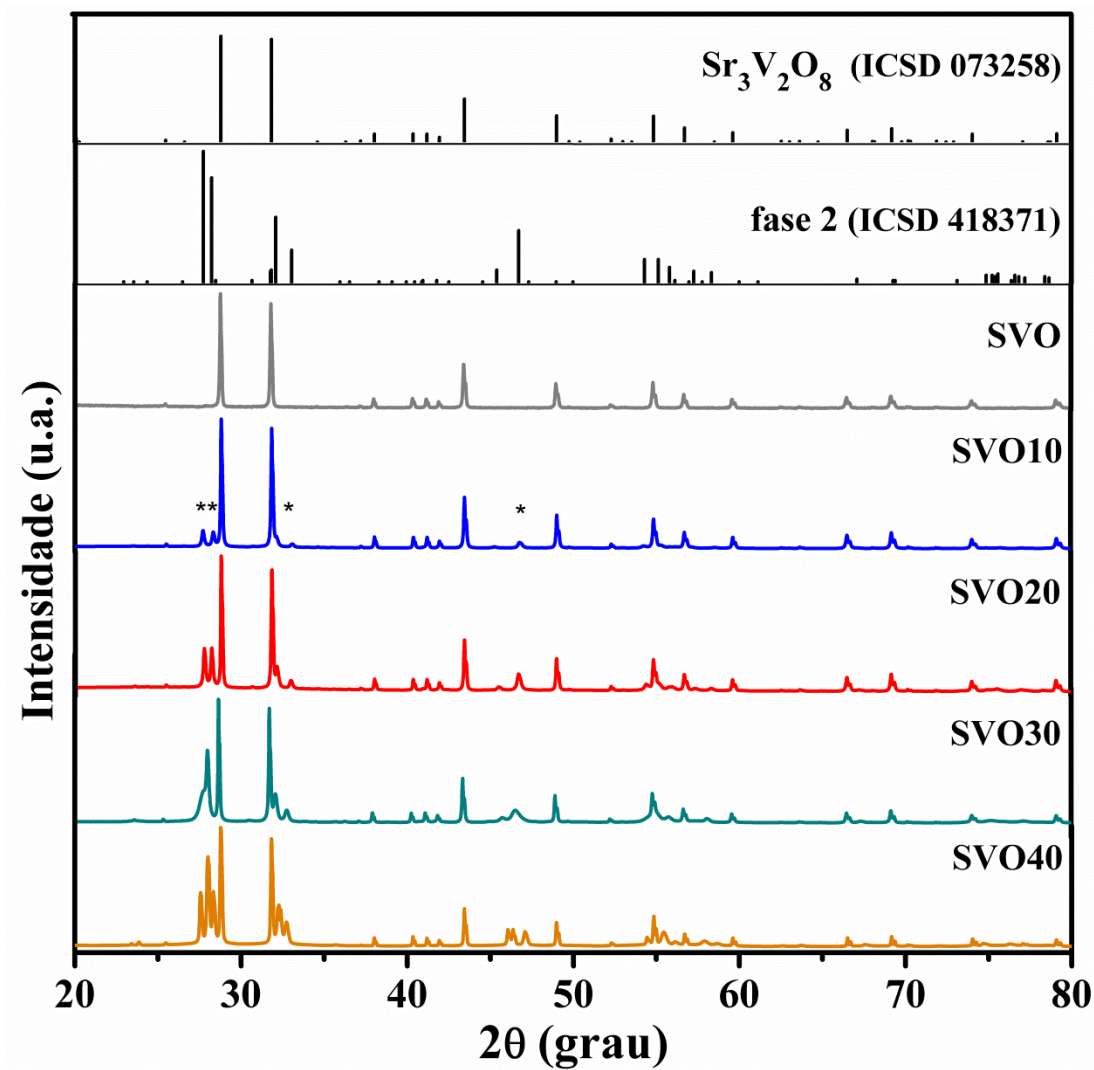
d = densidade teórica (calculado pelo GSAS); V = volume da unidade de cela.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 29, são mostrados os padrões de difração do raios-X de forma combinada após-análise Rietveld do pó SVO calcinado 950°C e sinterizado a 1050°C, e, dos pós das peças com adições em massa de 10%, 20%, 30% e 40% de Bi₂O₃. Todos prensados uniaxialmente a 98 Mpa e sinterizadas a 900°C. Todos tiveram o

mesmo tempo de forno (em atmosfera ambiente) de 4h, e, são denominados SVON (N= 0, 10, 20, 30 e 40% em massa Bi_2O_3). O método de Rietveld foi novamente aplicado na faixa 2θ de 20° a 80° dos padrões de difração (DRX) através do software GSAS. Podemos observar que todas as amostras apresentaram a fase majoritária ($\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$), ou seja, fase principal já identificada no catálogo do ICSD (72258). Enquanto nas amostras com adição de Bi_2O_3 (SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40) foi identificada uma segunda fase com estrutura equivalente ao padrão de difração do composto $\text{Sr}_{3.59}\text{Bi}_{19.41}\text{V}_4\text{O}_{42}$ (denominada, fase 2), localizado no catálogo do ICSD pelos códigos 418371.

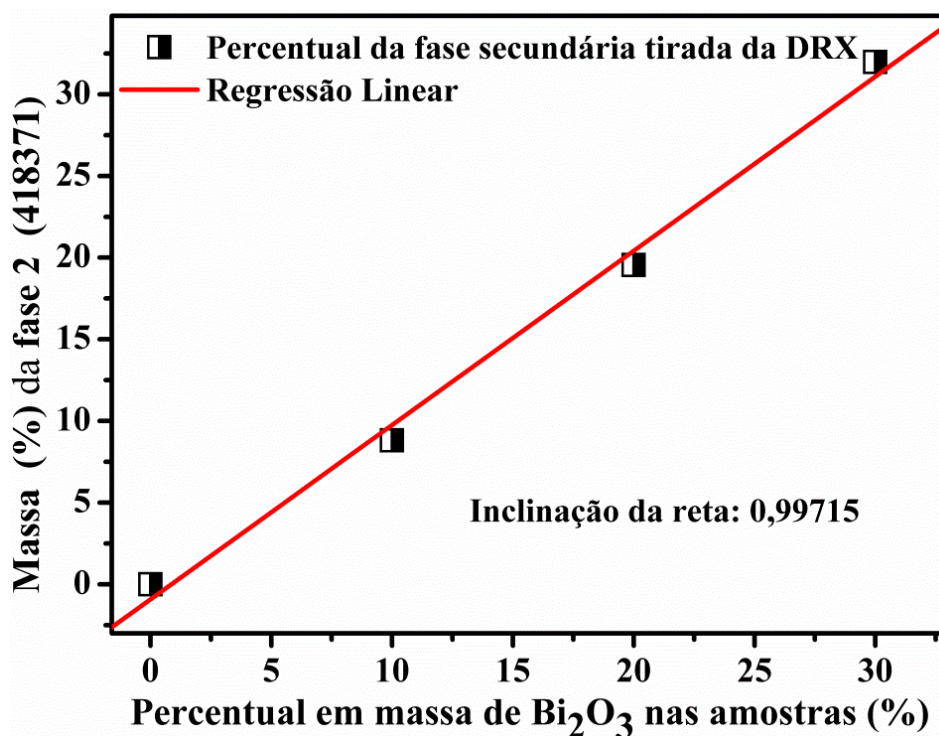
Figura 29 - Difração de Raios X das amostras de SVO puro (sem adição) e SVON com adições de 10, 20, 30 e 40% de Bi_2O_3 e seus padrões de acordo com a base de dados do ICSD.



Fonte: Próprio autor.

A fase-2 identificada nas amostras devido à adição do óxido Bi_2O_3 (SVON), mantém uma relação de proporcionalidade com os percentuais de adição em massa de Bi_2O_3 averiguadas (DRX, Figura 29) nos pós das cerâmicas oriundas de peças sinterizadas a 900°C . A Figura 30 mostra o excelente encaixe do conjunto de pontos percentuais em massa das adições analisadas, isto é, uma regressão linear quase ideal (0,99715) com inclinação da reta $\cong 1,0$. Essa proporcionalidade também é visível nos picos de difração que surgem relativos à segunda fase (fase-2), em que as intensidades do padrão de difração dos novos picos crescem com aumento da adição de Bi_2O_3 .

Figura 30 - Relação entre o percentual de fase secundária ($\text{Sr}_{3.59}\text{Bi}_{19.41}\text{V}_{40}\text{O}_{42}$) formada e o percentual de adição de Bi_2O_3 das amostras cerâmicas (SVO, SVO10, SVO20 e SVO30).



Fonte: Próprio autor.

Observa-se também nos difratogramas das amostras SVON, em que $N = 10\%$, 20% , 30% de quantidades equivalentes da fase 2 (ICSD_ 418371) a ausência de deslocamentos nas posições dos picos quando comparadas à amostra pura (SVO). Assim, podemos concluir que a estrutura básica cristalina não foi afetada pela incorporação dos íons Bi^{+3} na reação química entre a matriz SVO e óxido de Bi_2O_3 em alta temperatura (900°C). A fase-2 presente nas amostras sinterizadas com as adições de Bi_2O_3 revela estruturas equivalentes ao óxido de vanádio e bismuto de

estrôncio ($\text{Sr}_{3.59}\text{Bi}_{19.41}\text{V}_4\text{O}_{42}$) pertencente à família do tipo $(\text{MBi})_{46}\text{V}_8\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$) com simetria ortorrômbica, grupo espacial Immm ($N^\circ 71$), parâmetros de rede $a = 11,9411(5)$, $b = 11,7063(5)$ e $c = 16,3652(7)$, $Z = 2$ e densidade equivalente a $7,62 \text{ g.cm}^{-3}$ (LABIDI et al., 2008). Como já relatado em trabalhos anteriores, a formação da fase secundária está associada ao baixo ponto de fusão do óxido de bismuto, em torno de 825°C ; e, a segunda fase é formada efetivamente quando a reação com o SVO está entre $750^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ (AXELSSON, 2006).

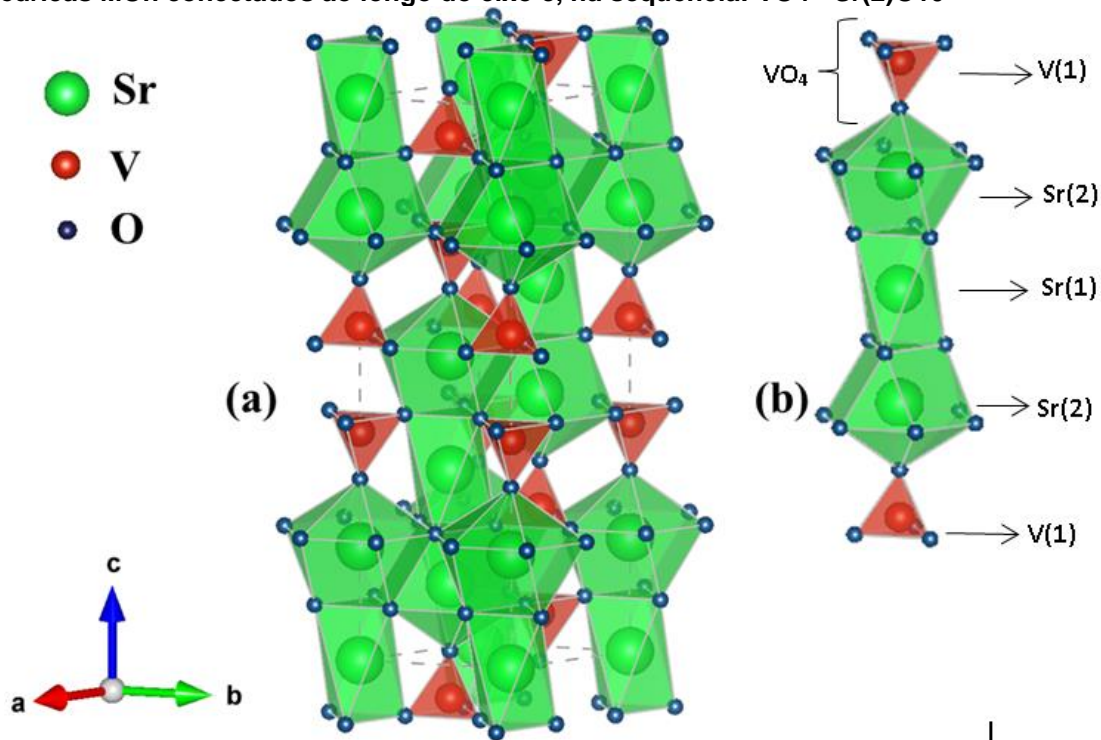
Outra interessante análise com relação à formação de fase principal é a razão entre os parâmetros de rede c e a (c/a), um valor de 3,5768 foi encontrado para o SVO (950°C), este valor está muito próximo (equivalente) do padrão de 3,577 (ICSD - 72258) (CARRILLO-CABRERA; VON SCHNERING, 1993). Todas as amostras refinadas apresentaram ótima relação dos parâmetros de rede (c/a). Na fase secundária também foram encontrados valores bem próximos da relação (c/a) em relação ao padrão (ICSD - 418371), ver Tabela 5. A proximidade dos parâmetros de rede em relação aos padrões do ICSD indica um refinamento de excelente qualidade, confirmado pelos fatores- R de confiança (*R-factors*). *R-factors* com índices menores de 10% foram obtidos em relação aos R_{wp} (fator- R do perfil ponderado), R_p (fator- R esperado) e R_F^2 (relacionada a intensidade de reflexão de Bragg). Quanto a qualidade de ajuste do refinamento definido pelo χ^2 (*goodness-of-fit*) e DWd (estatística de *Durbin-Watson*) que aponta o grau de correlação serial entre resíduos adjacentes do refinamento em cada amostra SVON foram obtidos próximos do índice padrão que é entorno 1,0 (HILL; FLACK, 1987; TOBY, 2006). Há uma única exceção no refinamento relativo à amostra SVO40 que apresentou $\chi^2 \sim 2,0$, mas esse dado não compromete o ajuste nessa amostra. Esse desvio no χ^2 do SVO40 é explicado pelo excesso de Bi_2O_3 ($\sim 40\%$ da fase-2), acarretando a sobreposição de picos de intensidades diferentes entre os planos de reflexão das fases. As Tabelas 5 e 6 mostram uma ótima convergência e ajuste do refinamento realizado nas amostras SVON.

A fase da matriz SVO (ortovanadato de estrôncio $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$) formada em ambas as temperaturas de calcinação, 925 e 950°C , pertence à classe de compostos tipo palmierite (grupo espacial $R\bar{3}m$) com íons de estrutura tetraédricas $[\text{VO}_4]^{-3}$ e dois diferentes tipos de sítios Sr (CARRILLO-CABRERA; VON SCHNERING, 1993; LIM, CHANG SUNG AND SHIM, [s.d.]; MACÍAS; YAREMCHENKO; FRADE, 2014a; PATI; CHOUDHARY; DAS, 2013; SAHA et al., 2012; ZHURAVLEV et al., 2007). Enquanto

o átomo de Sr (1) ocupa o local de *Wyckoff* em $\bar{3}m$, o outro Sr (2) fica na posição de $3m$, e, estatisticamente distribuídos nas posições $6c$ ($\bar{3}m$) e $3a$ ($3m$) (SAHA et al., 2012). A Figura 31 ilustra o modelo após-refinamento da estrutura do cristal SVO encontrado neste estudo.

A modelagem foi realizada através do programa de visualização em 3D de estruturas cristalinas, o software VESTA (K. MOMMA AND F. IZUMI, [s.d.]). Na Figura 31(a), representa a estrutura básica do cristal $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ em 3D formada por ligações tetraédricas (VO_4) com poliedros (SrO_{10}) de faces compartilhadas e associadas ao plano $\{1,6,3\}$ em torno dos átomos Sr(2); os átomos do sítio Sr(1), icosaedros $[\text{Sr}(1)\text{O}_{12}]$, ocupam espaços vazios intercalados na estrutura empilhada sobre o eixo c . A conexão entre os diferentes poliedros de coordenação metálicos (Sr e V) ao longo do eixo c é apresentada na Figura 31(b). Os parâmetros posicionais para todos os sítios atômicos são: Sr(1) – $3a$, Sr(2) – $6c$, V(1) – $6c$, O(1) – $6c$ e O(2) – $18h$.

Figura 31 - (a) Estrutura da cela unitária $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ em 3D, compostos de tetraedros (VO_4) e poliedros na direção do plano $\{1, 6, 3\}$ entorno do sítio Sr(2). (b) conjunto de cinco coordenação poliédricas MOn conectados ao longo do eixo c , na sequência: VO_4 - $\text{Sr}(2)\text{O}_{10}$



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Parâmetros cristalográficos das fases presentes nas amostras SVON e dos seus padrões de acordo com a base de dados do ICSD.

Amostra	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	<i>V</i> (Å ³)
SVO 925°C	5,620	5,620	20,107	90	90	120	550,04
SVO 950°C	5,620	5,620	20,102	90	90	120	549,99
SVO10	5,621	5,621	20,102	90	90	120	550,10
SVO20	5,619	5,619	20,104	90	90	120	549,89
SVO30	5,619	5,619	20,104	90	90	120	549,82
SVO40	5,618	5,618	20,101	90	90	120	549,78
Fase 2*	12,0217	11,6301	16,2567	90	90	90	2272,93
Fase 2**	11,9534	11,6724	16,2918	90	90	90	2276,13
Fase 2***	11,8809	11,7071	16,3432	90	90	90	2276,23
Fase 2****	11,8541	11,7416	16,3708	90	90	90	2276,57
Padrões do ICSD utilizados no refinamento							
SVO (73258)	5,619	5,619	20,100	90	90	120	549,60
Fase 2	11,9411	11,7063	16,3652	90	90	90	2277,63

10% (Bi₂O₃) *; 20% (Bi₂O₃) **; 30% (Bi₂O₃) ***; 40% (Bi₂O₃) ****

Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 - Dados do refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras SVON, obtidos a partir da difração de raios-X.

Amostra	Tc (°C)	Ts (°C)	m (%) fase 2	DWd	R _{WP} (%)	R _P (%)	R _F ² (%)	χ^2	Densidade experimental (g.cm ⁻³)	Densidade teórica (g.cm ⁻³)	Densidade relativa (%)	Tamanho do cristalito L _c (μm)		
												Planos cristalográficos (hkl)		
												0 1 5	1 1 0	2 0 5
SVO *	925	-	-	0,811	6,07	4,73	5,57	1,41	-	4,46	-	-	-	-
SVO **	950	1.050	-	0,921	6.45	5,0	8,59	1,29	4,09	4,46	91,64	1,049	0,973	0,979
SVO10	-	900	8,81	0,794	4,31	3,49	5,84	1,48	3,42	4,74	72,09	0,995	0,931	0,870
SVO20	-	900	19,55	0,894	3,57	2,83	5,58	1,16	3,51	4,85	72,35	1,084	0,949	0,887
SVO30	-	900	31,97	0,770	4,17	3,36	3,44	1,47	4,14	5,51	75,09	1,151	1,044	0,916
SVO40	-	900	41,37	0,287	6,71	4.39	3,23	2,01	4,59	5,73	80,08			

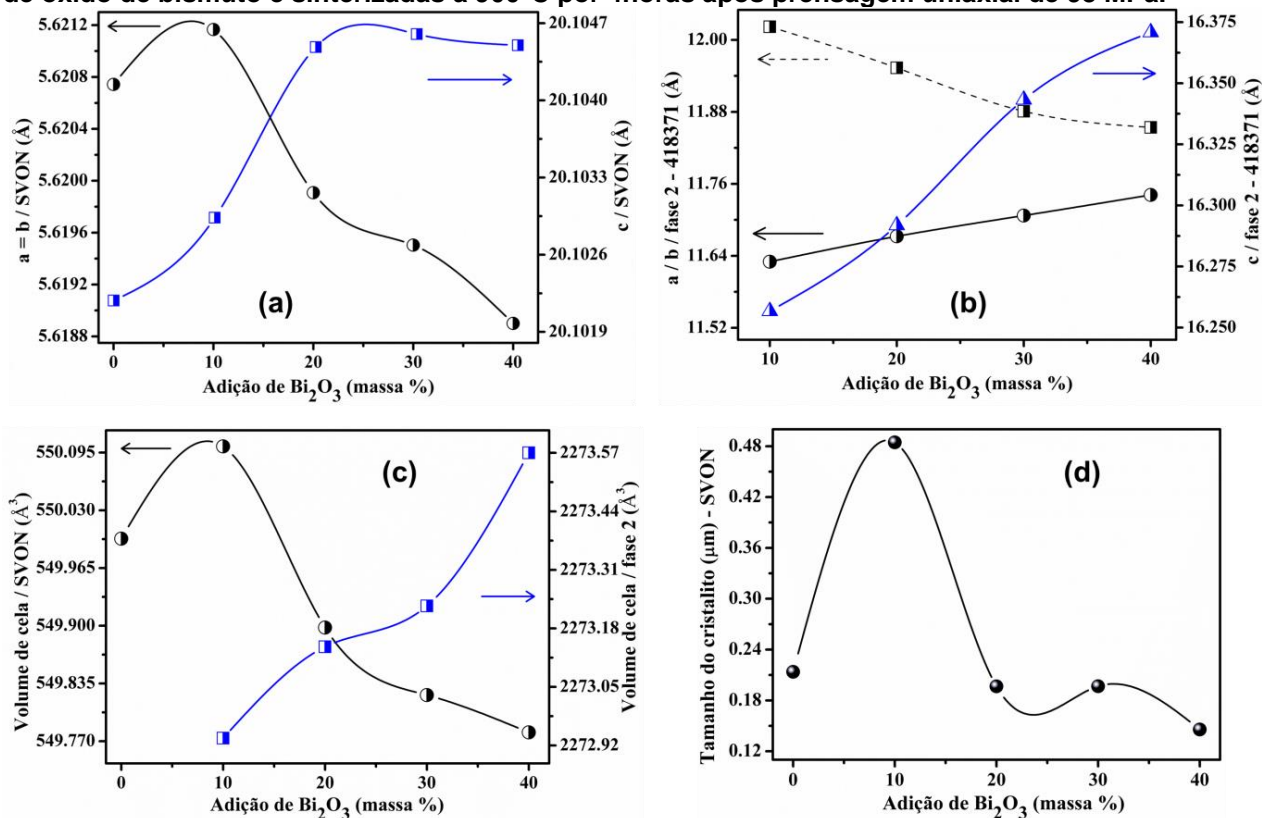
Tc (Temperatura de calcinação), Ts (Temperatura de sinterização)

Fonte: Próprio autor

A Figura 32 descreve alguns parâmetros estruturais obtidos a partir da análise de raios-X e do refinamento das amostras. Os resultados apontam relevância, uma vez que possibilita averiguar as modificações que ocorreram nas amostras cerâmicas, quando a adição de Bi_2O_3 é aumentada. A Figura 32(a), mostra a variação dos parâmetros de rede a , b e c da fase pura (SVO) com o aumento no percentual em massa de óxido de bismuto. Quando este percentual em massa aumenta os parâmetros a e b ($a=b$) decrescem numa proporção inversa ao parâmetro c . Os parâmetros com valores $a=b$ atinge um máximo em SVO10 (10% de Bi_2O_3) com valor $a=b=5,6211\text{\AA}$, que em seguida decrescer rapidamente até SVO40 com valor $a=b=5,6189\text{\AA}$. Enquanto o parâmetro c parte com valor mínimo na amostra SVO de $c=20,1021\text{\AA}$ e atinge o seu máximo na amostra SVO30 com valor $c=20,1045\text{\AA}$, permanecendo praticamente constante até o SVO40.

Na Figura 32(b) é feita uma comparação do comportamento dos parâmetros de rede a , b e c da fase secundária ($\text{Sr}_{3.59}\text{Bi}_{19.41}\text{V}_4\text{O}_{42}$), identificada no raios-X, quando se aumenta a adição de Bi_2O_3 . Observa-se que há variação em todos os parâmetros de rede ($a \neq b \neq c$), sendo significativo o crescimento dos parâmetros b e c quando o percentual em massa de Bi_2O_3 é aumentado. O aumento da adição de óxido de bismuto além de provocar o aumento em dois dos parâmetros de rede da fase secundária (fase 2) também promove, como consequência, o aumento do volume de célula unitária dessa fase, ver Figura 32(c). Em contrapartida, o volume da célula unitária da fase majoritária (SVO) aumenta até um valor de 10% de adição em massa de Bi_2O_3 e decresce acima deste valor, como pode ser observado na Figura 32(c). Podemos então concluir o volume de cela unitária estão em concordância com os parâmetros de rede das amostras quando são submetidos a uma variação em percentual de massa de Bi_2O_3 . Portanto, o reflexo no tamanho de cristalito, Figura 32(d), que tem um máximo para uma adição de 10% em massa de Bi_2O_3 e uma subsequente queda acima deste valor em particular, também tem alta correlação com as mudanças verificadas nos parâmetros de rede dos compostos. A estimativa do tamanho do cristalito das amostras SVON (Figura 32d) foi calculada pela equação de Williamson-Hall, técnica bastante utilizada na literatura com dados baseados no refinamento, pois, considera e avalia as micro deformações em compostos com estruturas aleatórias e heterogenias (cristalito com formato geométrico e variado).

Figura 32 - Parâmetros cristalográficos das amostras cerâmicas SVON, com adições variadas de óxido de bismuto e sinterizadas a 900°C por 4 horas após prensagem uniaxial de 98 MPa.



Fonte: Próprio autor

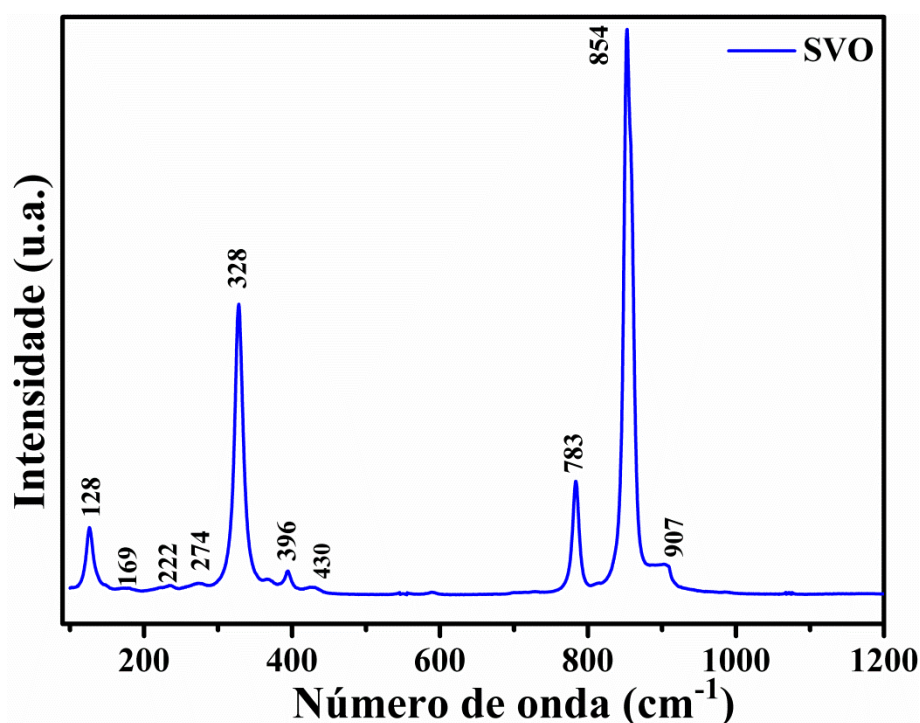
4.2 Espectroscopia RAMAN

Com o objetivo de caracterizar quimicamente as amostras cerâmicas SVON, além de realizada a difração de raios-X, também foi averiguada as medidas de Espectroscopia Raman com o intuito de analisar as propriedades vibracionais das amostras SVON. Ao caracterizar o comportamento estrutural do SVO, utilizou-se a referência Grzechnik e Mcmillan (GRZECHNIK; MCMILLAN, 1997), com medidas feitas a temperatura ambiente. Na literatura, os autores Grzechnik e Mcmillan estudaram os padrões da espectroscopia Raman para duas fases químicas da família dos ortovanadatos, a qual o SVO faz parte.

Os espectros Raman da amostra pura (SVO) em condições ambientais são apresentados na Figura 33, e, as atribuições de bandas estão resumidas em concordância com o modelo da referência na Tabela 7. Como podemos observar as bandas Raman estão distribuídas em três regiões de frequências bem distintas

correspondentes aos modos de estiramento V-O ($850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) na região de alta frequência (3), modos de flexão O-V-O ($450\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) dentro da região intermediária (2), e, os modos de translação (T) e rotação (R) dos grupos VO^{3-} misturados com os deslocamentos de $\text{Sr}_{(1)}^{2+}$ ($250\text{-}120\text{ cm}^{-1}$) na região de baixa frequência (1). Assim, como no modelo de referência, o SVO também apresentou apenas dois picos de intensidades relevantes na região de alta frequência. As vibrações dos cátions $\text{Sr}_{(2)}^{2+}$ não aparecem no espectro Raman possivelmente devido a localização de seus centros de inversão. Os modos internos de uma molécula tetraédrica isolada com simetria ideal (VO_4^{3-}) são classificados como: ν_1 , o modo de estiramento com tipo de simetria A_1 ; ν_2 , o modo de flexão simétrica ao tipo E ; ν_3 , modo de alongamento antissimétrico com simetria F_2 e ν_4 , com modo de flexão tipo F_2 . A análise de simetria dos modos vibracionais da amostra SVO, derivados de ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4 estão classificados na tabela 4.5.

Figura 33 - Espectro Raman característico da amostra da SVO, fase pura.



Fonte: Próprio autor

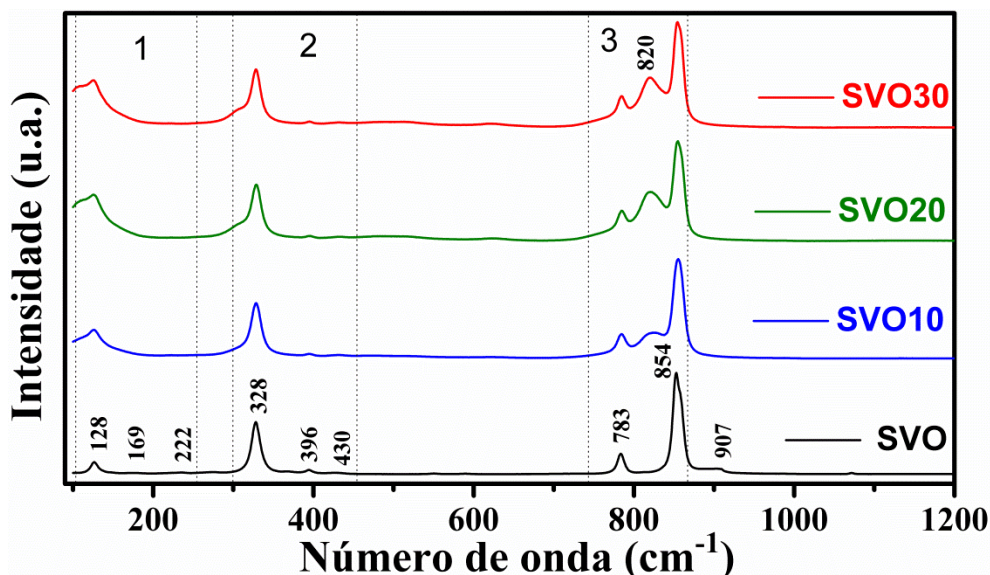
A obtenção do Espectro Raman em diferentes posições de cada uma das amostras SVON (0, 10, 20 e 30% de Bi_2O_3) são apresentados na Figura 34. A

Espectroscopia Raman revelou que em grande parte das áreas medidas em cada uma das amostras é observado o comportamento padrão, ou seja, as três regiões identificadas da fase majoritária (SVO) estão presentes nas adições.

Observando a região de altas frequências com adição de Bi_2O_3 , identifica-se a base alargada no pico de maior intensidade ($\sim 854 \text{ cm}^{-1}$), e, a medida que aumenta a adição fica nítido o surgimento de uma nova banda ($\sim 820 \text{ cm}^{-1}$) evoluindo quase que linearmente com as bandas próximas de 783 cm^{-1} e 854 cm^{-1} . Isto é um indício de que uma mudança estrutural ou que uma nova fase esteja surgindo (no caso, a fase 2, como já discutido nos resultados de raios-X). Ainda na região de alta frequência percebe-se que todas as amostras com adições sofreram atenuações de banda localizada $\sim 907 \text{ cm}^{-1}$. A atenuação de bandas também é observada na região de baixa frequência. Isto provavelmente devido a uma combinação de bandas próximas de 169 cm^{-1} e 222 cm^{-1} .

Também é percebido pico alargado na banda localizada $\sim 128 \text{ cm}^{-1}$. A evolução dos espectros Raman, Figura 34, mostra algumas mudanças importantes que corroboram com os resultados de raios-X.

Figura 34 - Espectro Raman característico das amostra SVON (0, 10, 20 e 30 % de Bi_2O_3)



Fonte: Próprio autor

Tabela 7 - Modos Raman da amostra SVO comparada com a literatura [16], $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ em condições Ambientais e suas atribuições.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Número de Onda (cm ⁻¹)	Classificação	
907	—	—	—
853,7	854	ν_1, ν_3	$A_{1g}, A_{1g}+E_g$
783	782	ν_3	$A_{1g}+E_g$
430	430	ν_2	E_g
396	396	ν_4	E_g
328	328	ν_4	E_g
274,37	—	—	—
222	221	$T(Sr_{(2)}) + T(VO_4^{3-})$	
168,7	170	$T(Sr_{(2)}) + R(VO_4^{3-})$	
128	129	$T(Sr_{(2)})$	
SVO (experimental)	Sr ₃ V ₂ O ₈ (GRZECHNIK e MCMILLAN)		

Fonte: Próprio autor.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Figura 36, apresenta respectivamente as micrografias a temperatura ambiente, das amostras SVO, SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40. Com relação à amostra SVO sintetizada a 1050°C por quatro horas, pode-se observar a presença de grãos com tamanho demasiados que estão bem densos e compactos, o que indica elevada densidade relativa $\sim 92\%$. O SVO revela grãos com formato retangular e tamanho médio maior do que $10\mu\text{m}$. Nas micrografias SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40, observam-se a presença de aglomerados (placas) e muitos poros relacionados à fase secundária $\text{Sr}_{3.59}\text{Bi}_{19.41}\text{V}_4\text{O}_{42}$, os poros podem ser identificados pelas manchas escuras na resolução de $10\mu\text{m}$ (GAO, X., Z. ZHOU, 2005). A formação da fase secundária (fase 2) é devido ao efeito da adição de Bi_2O_3 como fase líquida a 825°C (ponto de fusão do óxido de bismuto), temperatura inferior à de sinterização

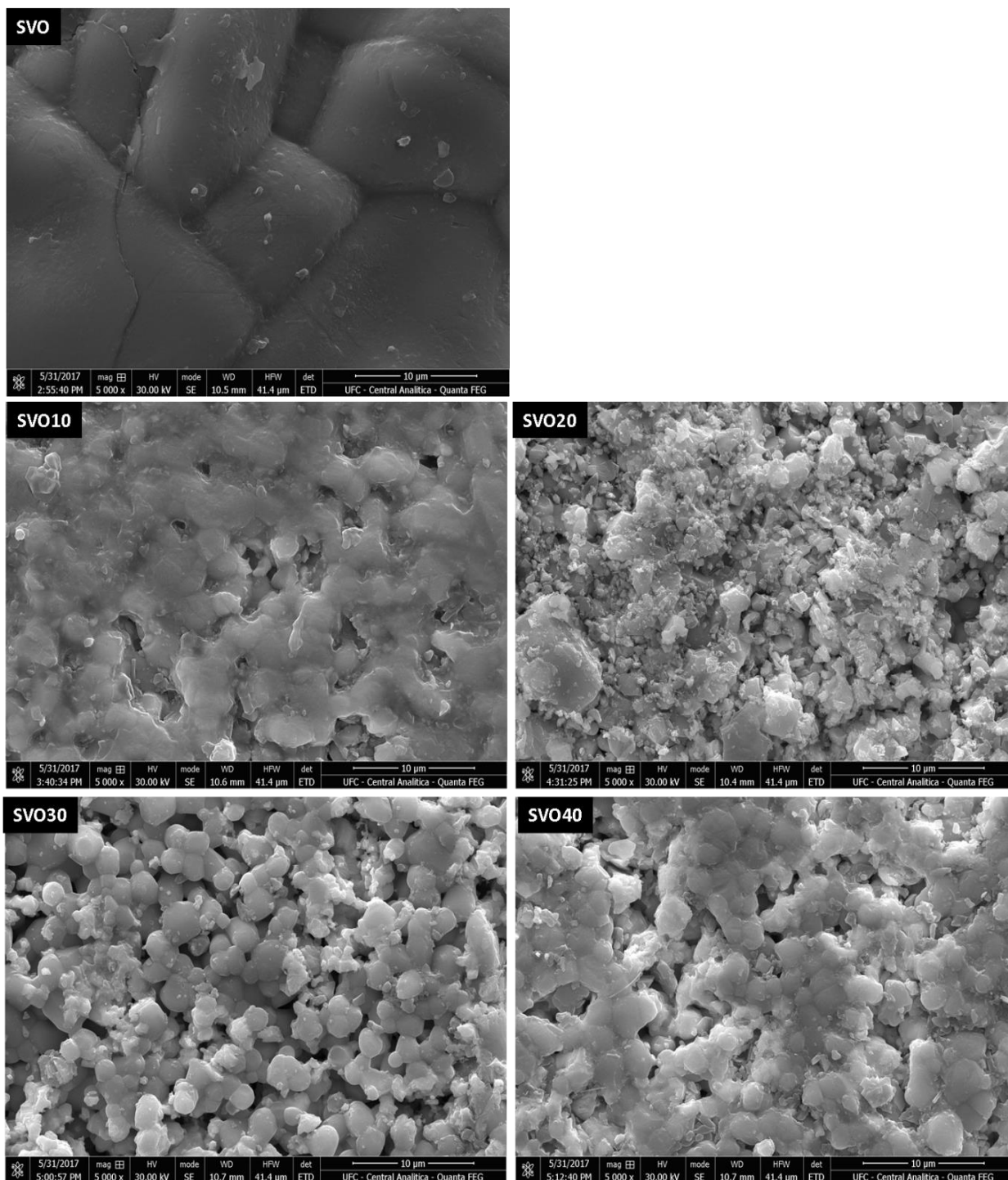
das amostras cerâmicas, que atingiram 900°C por quatro horas. O tamanho do grão relacionado à fase principal decresce em todas as amostras adicionadas de Bi_2O_3 , indicando que a adição de Bi_2O_3 atua como um inibidor de crescimento de grão em altas concentrações (MAHAJAN, S., O. P. THAKUR, [s.d.]; ZHANG et al., 2016).

O tamanho aproximado dos grãos nas micrografias SVO10 e SVO20 foram estimados em torno de $\sim 0,8 - 1,6\mu\text{m}$, apesar de apresentarem geometria variada e/ou aleatória. A determinação das estimativas do tamanho médio de grãos foi feita pelo método do intercepto (MENDELSON, 1969). Resumidamente, a morfologia dos grãos nessas amostras apresentou aglomerados em formato tipo placas e com poucos grãos em formato semiesférico, o que caracterizar o crescimento dos grãos em uma direção preferencial (GAO, X., Z. ZHOU, 2005). Nessas amostras verificam-se as maiores concentrações de poros ($\sim 27\%$). Particularmente, o SVO10 apresenta um aparente crescimento de grãos devido à formação de placas com aglomerados de grãos bem coesos e ligados por uma camada de material relativo à fase secundária, isso devido a proporção de fundente adicionado (10% de Bi_2O_3).

Nas micrografias das amostras SVO30 e SVO40, o tamanho médio dos grãos em ambas as peças, foi estimado em aproximadamente $2,0\mu\text{m}$. Nestas amostras a morfologia revela grande quantidade de grãos semiesféricos aglomerados em placas, o que também caracteriza um crescimento de grãos aleatório. O nível de porosidade em ambas as amostras é melhorado e fica em torno 20% para o SVO40.

As análises das micrografias das peças sinterizadas (SVON) foram confirmadas pelas investigações das DRXs; pois, com o aumento assintótico até 40% na adição de Bi_2O_3 (10 até 40% de aditivo), os parâmetros de rede ($a=b$) da fase majoritária (SVO) decrescem de forma acentuada em $\sim 11\%$, o que favorece a diminuição dos grãos e a constituição de placas (aglomerados) e poros. As duas contribuições almejadas, maior tamanho de grão e pequena porosidade presente na micrografia da amostra pura (SVO), também foram confirmadas na análise de DRX. Quanto às medidas de densidade das amostras adicionadas de Bi_2O_3 , a DRX também comprovou a influência do aditivo, que decresce a densidade em SVO10 e, em seguida, segue num crescimento linear até o SVO40. As densidades das amostras estão na faixa de 72% a 92% (pura) da densidade teórica calculada a partir da difração de raios-X e ICSD, usando o método de Arquimedes como pode ser observada na seção seguinte.

Figura 35 - Micrografias (MEV), a temperatura ambiente, da superfície das amostras SVO e SVON (10, 20, 30 e 40% de Bi_2O_3), respectivamente sinterizadas a 1050°C e 900°C por 4 h a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 5°/min, após prensagem uniaxial de 98 MPa. Amostras nas resoluções de 10µm

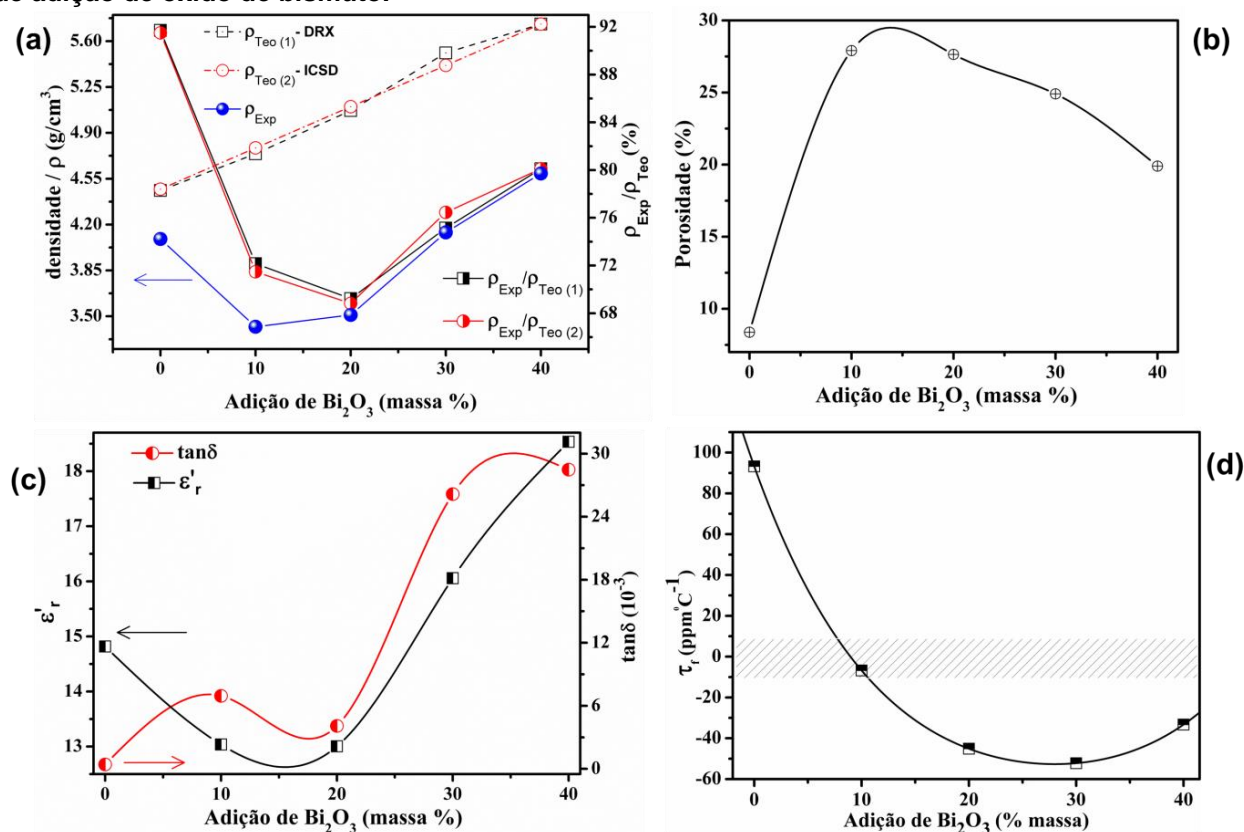


Fonte: Próprio autor.

4.4 Caracterização Elétrica e Dielétrica

Na Figura 36(a - d) temos os gráficos de análises comportamentais das propriedades dielétricas das amostras SVON advindas do processo de preparação dos materiais cerâmicos pelo método de reação do estado sólido, bem como, das suas propriedades/qualidades dielétricas; como produto final alcançadas com adições de Bi_2O_3 . Com o objetivo de mostrar a dinâmica da densidade experimental, teórica e relativa em função da adição de Bi_2O_3 , foi construído o gráfico da Figura 36(a). As densidades foram calculadas a partir da difração de raios-X, ICSD e experimental, por meio do método de Arquimedes. Enquanto a Figura 36(b) mostra o gráfico da porcentagem de poros para cada concentração de aditivo obtida através da expressão: $\left(1 - \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{drx}}\right) \cdot 100$.

Figura 36 - (a) Densidade experimental e teórica devidamente calculada a partir da DRX e ICSD, utilizando o método de Arquimedes em função do percentual de adição de Bi_2O_3 . (b) Gráfico da concentração de poros, obtidos em relação ao percentual de adição de Bi_2O_3 . (c) Permissividade e perda dielétrica e (d) coeficiente de temperatura de ressonância como função do percentual de adição de óxido de bismuto.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 36(c) ilustra o comportamento da variação das perdas e permissividades dielétricas em μW com o aumento da adição de óxido de bismuto. Enquanto a Figura 36(d) compara a estabilidade da frequência de ressonância de microondas (τ_f) das amostras, medidas entre a variação de temperatura (25 a 90°C), quando a percentagem de aditivo varia para as cinco amostras SVON.

Generalizando a análise dos gráficos da Figura 36(a - c), pode-se notar que a perda e permissividade dielétrica tendem a aumentar com o acréscimo do aditivo de óxido de bismuto, o que era previsto, uma vez que maiores densidades (Figura 36 - a) para amostras com maiores percentuais de adição terão porosidade reduzida (Figura 36 - b); como também, a contribuição da permissividade da fase secundária, que é maior para amostra com aditivos a base de óxido de bismuto tem um fator de ponderabilidade para maiores valores de permissividade efetiva (CANN, D. P., C. A. RANDALL, 1996; WANG et al., 2005).

Sobre os valores de τ_f (Figura 36 - d), percebe-se uma queda assintótica desde o valor relativo à matriz de fase pura (SVO) até o composto cerâmico com 30% de adição de Bi_2O_3 (SVO30). Esta queda brusca é devido à interação entre o percentual de porosidade, que pode ser reduzido pela formação da fase líquida oriunda do óxido de Bi_2O_3 ou aumentada pela reação entre este aditivo de sinterização e elementos (VO^{3-} , Sr^{+2} e Bi^{+3}) possivelmente dissociados da fase principal. Portanto, a formação da fase secundária (fase-2) na amostra SVO10 aumentou o efeito de porosidade, o que levou a uma redução da densidade e consequentemente o decréscimo da permissividade, o que justifica também a grande queda do τ_f . Pois, a fase-2 a base de óxido de bismuto tem valores negativos de τ_f ($\tau_f < 0$). Esta evidência é observada na Figura 36(d), onde os valores de τ_f , a partir da amostra com 10% de adição de Bi_2O_3 descrevem uma função quadrática em que o valor mínimo corresponde a -52,2 ppm/°C para a amostra SVO30 (30% de adição de Bi_2O_3).

A Tabela 8 mostra um resumo das medidas de microondas obtidas a partir da técnica de Hakki – Coleman, e, os valores do coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f) através do método experimental alternativo baseado na configuração de Courtney (KAJFEZ, 1998; KAJFEZ, D.; GUILLON, 1998; SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012).

Tabela 8 - Medidas de microondas: coeficiente de temperatura da frequência de ressonância (τ_f); técnica de Hakki – Coleman: permissividade dielétrica (ϵ_r), perda dielétrica ($\tan \delta$), frequência de ressonância dielétrica em GHz (f_r) modo TE₀₁₆. Razão diâmetro D / espessura e (mm).

Amostra	ϵ_r	$\tan \delta$	τ_f (ppm°C ⁻¹)	f_r (GHz)	D/e
SVO	14.81	0,0004	+93,97	6,8123	1,7851
SVO10	13.03	0,0069	-6,76	7,9304	2,1105
SVO20	13.00	0,0040	-45,11	7,9902	2,2204
SVO30	16.05	0,0271	-52,20	7,9361	2,4688
SVO40	18.53	0,0284	-33,28	7,8571	2,6522

Fonte: Próprio autor.

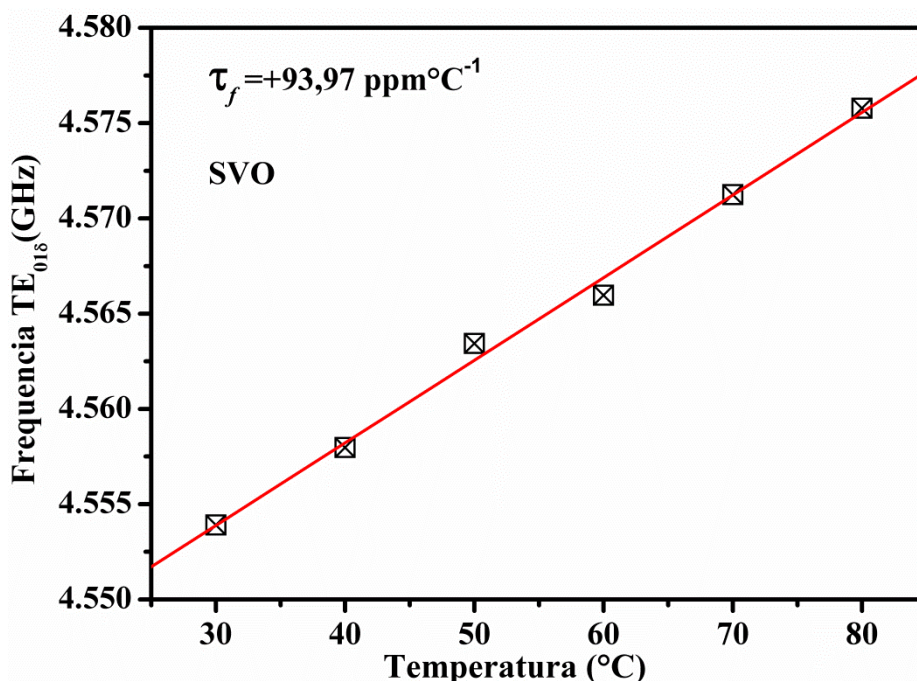
A partir das análises de raio-X e MEV (Figuras 29 e 35), pode-se observar a presença de duas fases confirmadas por duas morfologias de grãos encontradas na microscopia eletrônica. Portanto, os compostos cerâmicos com a matriz SVO adicionadas de Bi₂O₃, depois de sinterizadas a 900°C (SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40), consistem em dois grãos separados de Sr₃V₂O₈ (SVO, fase majoritária) e Sr_{3.59}Bi_{19.41}V₄O₄₂ (fase-2). As fases identificadas possuem estrutura trigonal (SVO) e ortorrômbica (fase-2), respectivamente. Possuindo uma permissividade mediana e crescente com τ_f negativo de SVO10 a SVO40. O efeito da porosidade nas amostras com maiores adições de óxido de bismuto não foi maior porque o aumento da densidade foi ponderado pela formação mais efetiva da segunda fase através do estado líquida de Bi₂O₃, lembrando que o mesmo funde a 825°C aproximadamente.

A partir da Figura 36(d) foi observado o decréscimo acentuado do τ_f das amostras com adições de 10% de Bi₂O₃ (SVO10) até a amostra com 30% de adição (SVO30). A justificativa mais provável já foi mencionada, ou seja, para a amostra SVO10 o efeito das propriedades dielétricas da formação da fase-2 não superou o efeito da porosidade. Assim, os efeitos dielétricos mais efetivos oriundos da fase-2 são mais efetivos a partir da amostra SVO30. A outra justificativa, que complementa a anterior, é que o produto da reação SVO + aditivo (% em massa de Bi₂O₃) em 10% (SVO10) tenha possivelmente a melhor reação que os demais, o que significa mais porosidade na amostra, por isso a amostra SVO10 tem uma baixa densidade, chegando a um índice de porosidade em torno de 27,9%. Assim, o aumento acentuado já relatado decorre da possibilidade da maior presença de traços de Bi₂O₃, pois as porosidades de todas as outras amostras encontram-se, em ordem decrescente, entre 27% e 19%, ou seja, bem inferior ao da amostra SVO10.

Portanto, o valor do τ_f é decorrente de uma média ponderada pela presença do SVO ($\tau_f = +94$ ppm/°C), mais $\text{Sr}_{3.59}\text{Bi}_{19.41}\text{V}_4\text{O}_{42}$ (fase-2) e possíveis vestígios de Bi_2O_3 ; ambas com $\tau_f < 0$ (τ_f negativo). Ressalta-se que a possível presença de Bi_2O_3 é decorrente de ajustes estequiométricos advindos da formação da fase secundária durante o processo de sinterização a 900°C.

Para a obtenção do τ_f das cerâmicas SVON (0, 10 20 30 e 40% de Bi_2O_3), monitorou-se o deslocamento do modo TE_{011} com o acréscimo de temperatura. O estudo da estabilidade térmica foi realizado utilizando o arranjo experimental da metodologia de Hakki-Coleman inserido dentro de uma estufa controlada externamente por um controlador digital, com precisão de temperatura de 0,1°C (ALMEIDA et al., 2008; FREIRE, 2008). A obtenção do τ_f se deu através da análise do gráfico da frequência do modo TE_{011} versos a variação de temperatura, onde através do valor do coeficiente angular da reta pode-se obter o valor de τ_f em conjunto com a equação (2.69).

Figura 37 - Medida de τ_f do SVO a 1050°C.



Fonte: Próprio Autor.

Pode-se observar através do gráfico da Figura 37 que a medida de τ_f do SVO apresentou uma boa linearidade (regressão linear = 0,994) com todos os pontos

experimentais muito próximos a uma reta teórica (ajuste linear), através desta reta teórica obteve-se o coeficiente angular e com a aplicação da Equação (2.69), calculou-se o τ_f da cerâmica SVO (fase pura), cujo valor encontrado foi de $+93,97 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ (Tabela 8).

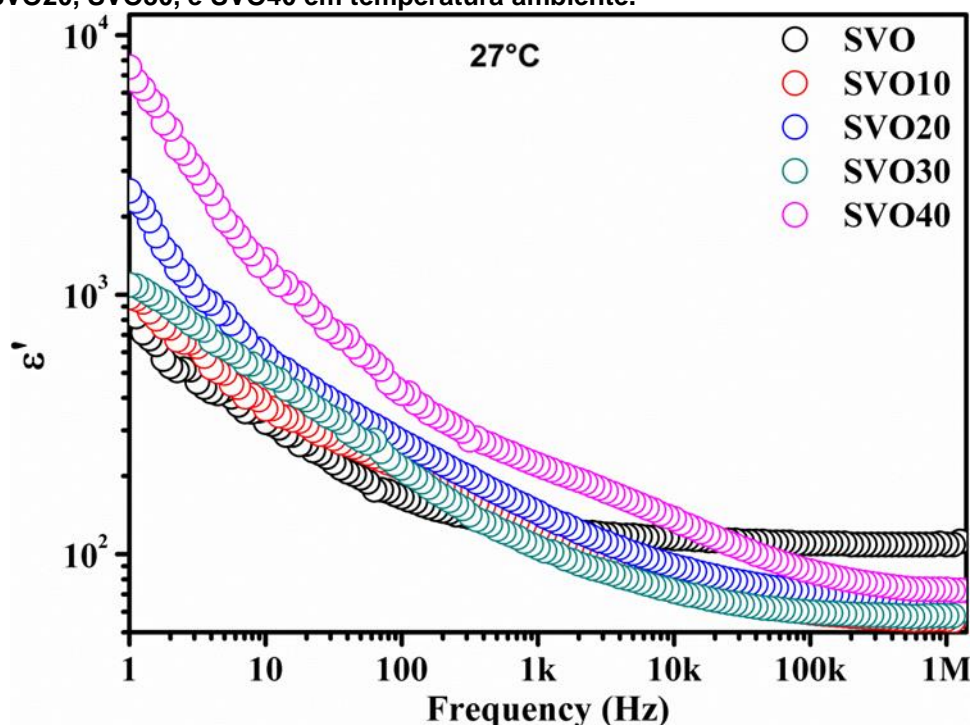
Na literatura não foi encontrado estudo sobre a cerâmica $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ na faixa de frequência de microondas, assim como também não há registro em estudos dos compósitos SVON. Dessa forma, é possível afirmar a importância desse trabalho, pela originalidade da pesquisa (tese), que trata rigorosamente da análise dielétrica e do comportamento da matriz cerâmica SVO com adição Bi_2O_3 ; e, das possíveis aplicações em regiões de interesse em MW e RF.

4.5 Espectroscopia de Impedância em Radiofrequência

4.5.1 Análise Dielétrica em Rádio Frequência em Temperatura Ambiente

A análise em radiofrequência das amostras ocorreu numa ampla variação de temperatura de 27° a 460°C e as medidas foram realizadas de forma ascendente na escala de temperatura. Apesar do escopo desta tese estar no estudo do comportamento dielétrico dentro de uma faixa com altas temperaturas ($320 - 460^\circ\text{C}$), abordaremos o comportamento dielétrico da série SVNO em temperatura ambiente. A primeira propriedade dielétrica analisada é a parte real da constante dielétrica (ou permissividade) em função da frequência, para as amostras da série SVON em temperatura ambiente. Foi observada uma região de dispersão com relação às frequências mais baixas para todas as amostras, o que pode estar associado à polarização dipolar (FREIRE, 2008). Essa dispersão aumenta com o aumento da concentração do óxido de bismuto. Verificamos também uma queda na magnitude da parte real da constante elétrica com o aumento da frequência. As curvas do gráfico da Figura 38 mostram a parte real da constante dielétrica para diferentes valores de frequência ($1\text{Hz} - 1\text{MHz}$), na qual podemos verificar que a medida em que a frequência aumenta temos uma menor dependência da permissividade real com relação a frequência, isso é melhor observado na fase pura (SVO). Já nas amostras das adições (Bi_2O_3) a uma dependência mais acentuada das medidas da constante dielétrica relativa (ϵ') em relação ao aumento da frequência.

Figura 38 - Parte real da constante dielétrica em função da frequência para as amostras SVO, SVO10, SVO20, SVO30, e SVO40 em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio Autor.

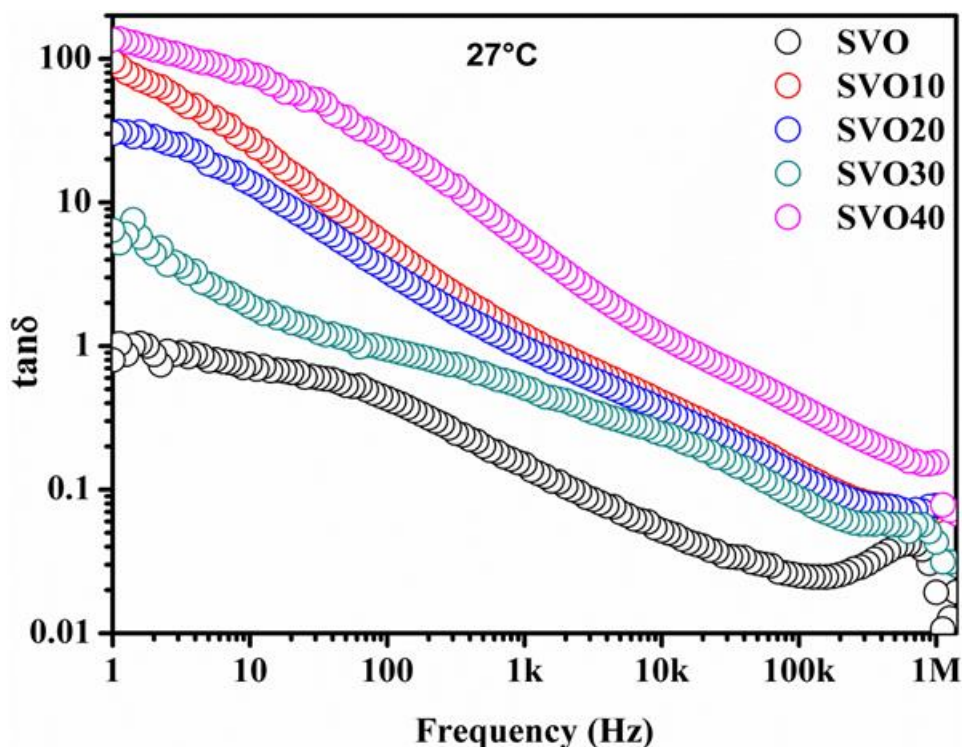
De modo geral, para frequências na região de valores abaixo de 10 kHz a constante dielétrica cresce em magnitude de forma significativa. Esse comportamento observado na relação entre os valores da ϵ' em regiões de baixa e alta frequência, pode ser atribuído às polarizações dipolar (dentro do grão) e interfacial que ocorre nas fronteiras de separação das regiões cristalinas (contorno de grãos), a primeira região tendo muito maior resistividade. Enquanto a frequência aumenta, o tempo de deslocamento das cargas portadoras é reduzido no interior do grão e, portanto, é observada a diminuição da constante dielétrica. A polarização de carga espacial nos eletrodos é também considerada como fator contribuinte para o crescimento na constante dielétrica nas frequências baixas. O valor da parte real da constante dielétrica aumenta à medida que aumenta a concentração de óxido de bismuto na matriz cerâmica SVO em baixa frequência. Contudo, em baixa frequência a constante dielétrica das amostras adicionadas é menor do que a pura (SVO). Nota-se também, que todas as amostras buscam a estabilização do valor da constante dielétrica em 10 kHz para o SVO e 100 kHz para as adicionadas.

Outra propriedade dielétrica que foi analisada a temperatura ambiente foi à perda dielétrica. Na Figura 39, observar-se a variação das perdas dielétricas ($\tan\delta$)s

amostras SVON em função da frequência. O gráfico da perda dielétrica resalta que as amostras SVO10, SVO20 e SVO40 apresentam as maiores perdas da série, enquanto as SVO e SVO30 as menores perdas.

Na Figura 40 mostra o comportamento da condutividade em relação à frequência em temperatura ambiente. Nota-se que o aumento da quantidade de óxido de bismuto causa uma dispersão nos valores da condutividade na região de baixa frequência, já na região de alta frequência os valores da condutividade convergem para um ponto em todas as amostras. Sendo a amostra SVO40 a que atingiu maior taxa de aumento entre as amostras aqui analisadas.

Figura 39 - Perda dielétrica em função da frequência para as amostras SVON (0, 10, 20, 30 e 40% de Bi_2O_3) em temperatura ambiente.



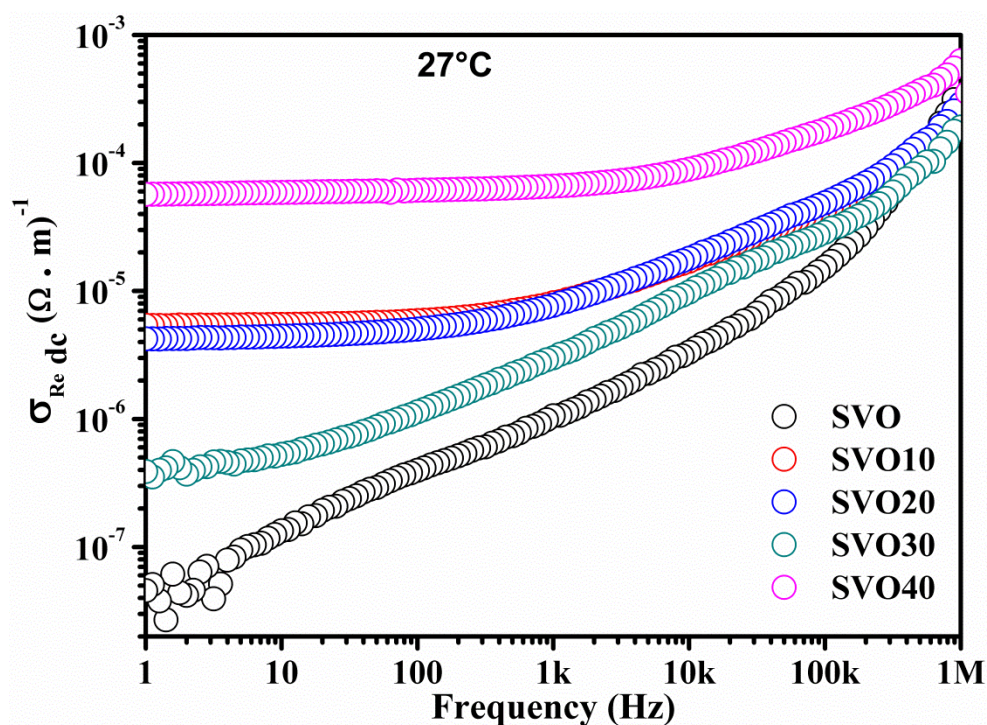
Fonte: Próprio Autor.

Podemos claramente observar que a presença do aditivo causa aumento da perda dielétrica (Figura 39) em toda a faixa de frequência, e, está em concordância com os valores da condutividade em baixa frequência (com alta resistividade, adicionada a priori com o efeito-eletrodo) e em altas frequências (com resistividades menores). Essa relação pode ser melhor compreendida através da expressão: $\sigma = 1/\rho$ (onde σ e ρ , são respectivamente a condutividade e resistividade elétrica).

Lembrando que a condutividade nos materiais cerâmicos depende do número de portadores de carga presentes e de suas mobilidades.

Através dos parâmetros medidos em temperatura ambiente das amostras SVON, verifica-se que a quantidade de Bi_2O_3 influencia quantitativamente no comportamento dielétrico dos compostos. Portanto, veremos nos tópicos posteriores que tais efeitos de resposta em temperatura ambiente diferem das respostas obtidas em regiões de altas temperaturas. Cabendo aqui uma análise das amostras (SVON) com temperatura variável, aplicando uma varredura de mesma faixa de frequência como foi realizado.

Figura 40 - Parte real da condutividade (σ_{dc}) em função da frequência para as amostras SVON em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio Autor.

Na Tabela 9 temos os dados das medidas elétricas analisadas a temperatura ambiente em uma ampla faixa de frequência. Onde as características almejadas de compósitos cerâmicos são previamente avaliadas pelos valores de elevada constante dielétrica e baixíssimas perdas dielétrica. Pela análise inicial em temperatura ambiente (27 °C) foi constatado que as amostras com melhores valores

da permissividade e perda dielétrica para diferentes frequências foram às peças SVO e SVO30.

Tabela 9 - Parte real da permissividade relativa e tangente de perda para diferentes valores de frequência em temperatura ambiente.

Amostras	1Hz		10Hz		1kHz		10kHz		100kHz		1MHz	
	ϵ'	Tan δ	ϵ'	tan δ	ϵ'	tan δ	ϵ'	tan δ	ϵ'	tan δ	ϵ'	tan δ
SVO	1840	0,07	323	0,7	127	0,15	115	0,05	110	0,02	109	0,007
SVO10	752	67.8	363	27,2	123	1,18	76.1	0,40	59,5	0,13	56	0,07
SVO20	948	30.3	584	13,7	145	0,96	90	0,36	71,5	0,12	67,3	0,07
SVO30	1300	6.41	501	1,9	106	0,51	72	0,24	59,8	0,08	57,8	0,008
SVO40	7530	130	1360	78,1	221	5,38	137	1,18	86	0,38	73,1	0,07

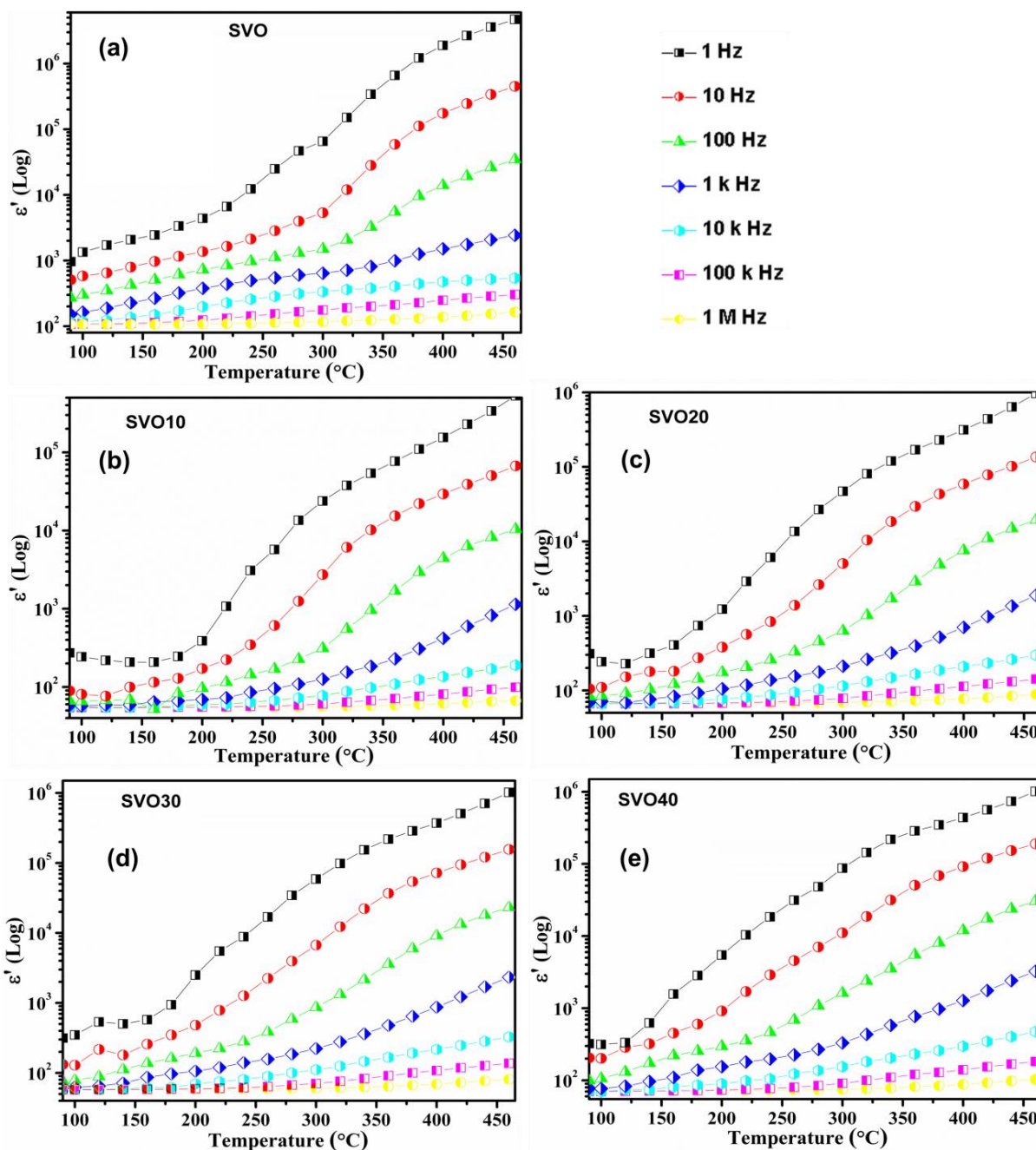
Fonte: Próprio Autor.

4.5.2 Comportamento da constante dielétrica x temperatura

A caracterização da dependência da constante dielétrica (ϵ') com a temperatura em materiais ferroelétricos tem sido extensivamente estudada, revelando-se como um importante e indispensável ferramenta para a determinação das características básicas das transições de fase desses materiais (I.A. SANTOSA; ET AL, 2002). Desta forma, numerosos esforços vêm sendo empregados no sentido de promover essa caracterização a temperaturas superiores à temperatura de máxima constante dielétrica (CHENG, Z.Y.; KATIYAR, S.; YAO, X.; GUO, 1997), já que nessa região de temperaturas e especificamente no intervalo de rádio frequências, nenhuma dispersão com a frequência para as temperaturas de máximo da constante dielétrica é observada. Na Figura 41(a - e) são apresentadas as curvas de permissividade como função da temperatura das cinco amostras estudadas. Observa-se aparentemente que nenhuma das amostras apresentou transição de fase. Pois, apresentam perfis de frequência crescentes e estáveis em todo espectro de frequência, sem sobressaltos e/ou irregularidades agudas que indiquem o fenômeno da transição de fase.

Os altos valores da permissividade em baixas frequências podem ser atribuídos a defeitos, tais como vacâncias de oxigênio que podem ter surgido da redução parcial de íons Bi^{3+} durante o processo de sinterização e atuam como espaços de carga que desempenha um importante papel na polarização em baixas frequências (NOGUCHI; MIYAYAMA, 2001).

Figura 41 - Curvas de permissividade real em função da temperatura para várias frequências (1 Hz a 1 MHz) das amostras cerâmicas (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30 e (e) SVO40, respectivamente.



Fonte: Próprio Autor.

De forma geral, quanto às características de polarização com a ausência de transição de fase, as amostras aqui analisadas comportaram-se de forma esperada, pois, como já mencionado nesse trabalho; a literatura relata transição de fase na amostra pura (SVO, fase majoritária) entorno de 469°C. Portanto, acima da faixa de temperatura analisada, como foi verificado em outros trabalhos já mencionados na introdução. Conforme observado na Figura 41(a - e) para toda faixa

de frequência averiguada, as amostras SVON apresentaram permissividades gigantes e/ou colossais desde a temperatura ambiente até a máxima de 460°C; como por exemplo, na frequência de 1 Hz da amostra SVO, que obteve valores de: $\epsilon' = 1830$ a 27°C e $\epsilon' = 4,7 \cdot 10^6$ a 460°C. Enquanto na faixa de frequência de 1 MHz foi obtido constantes dielétricas de: $\epsilon' = 110$ a 27°C e $\epsilon' = 170$ a 460°C.

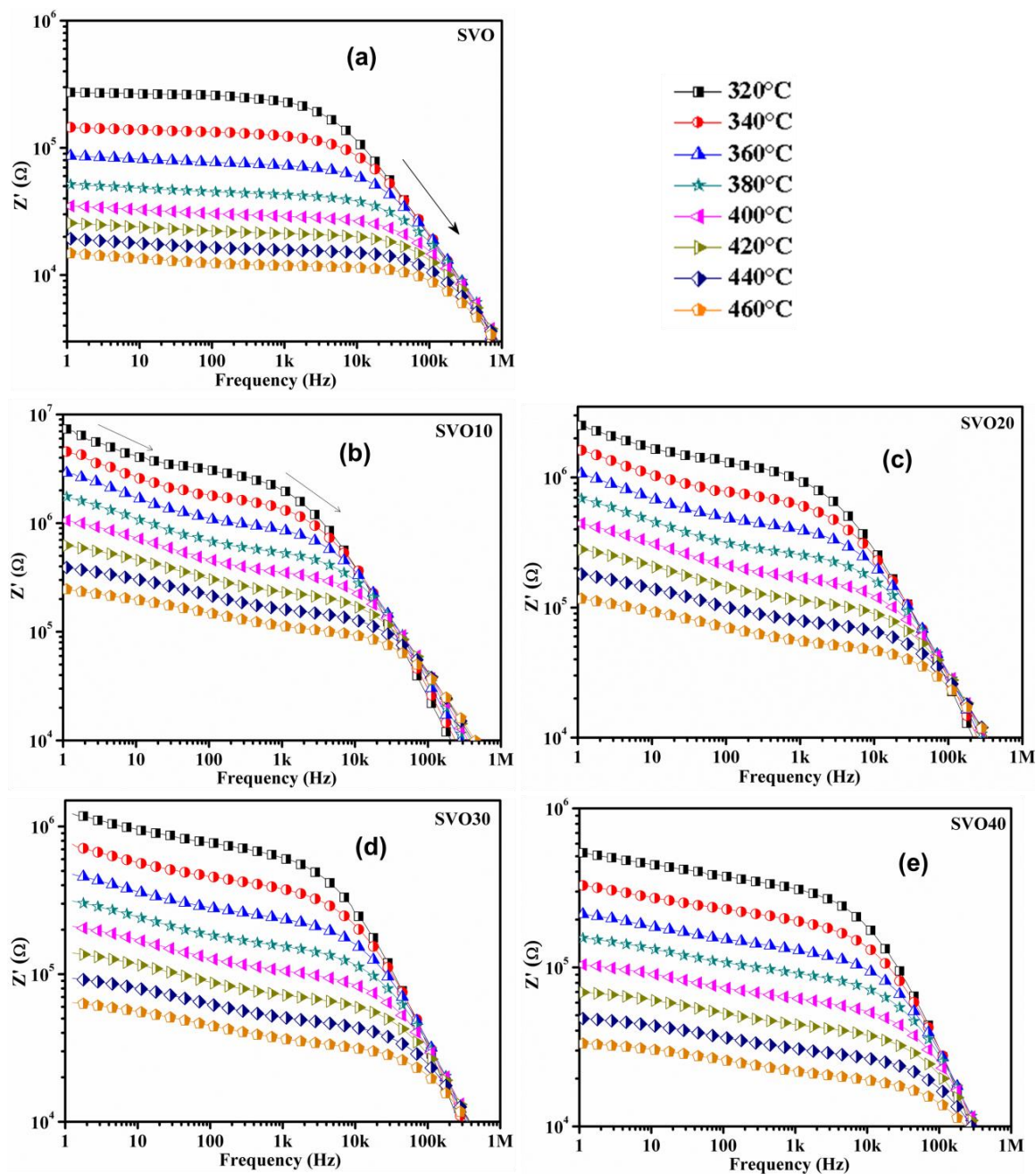
Assim, o comportamento dielétrico das amostras, com elevada constante dielétrica e baixas perdas (especialmente em regiões de alta frequência), indicam a possibilidade de aplicações tecnológicas, tais como, capacitores, filtros em RF ou antenas na faixa de μW .

4.5.3 Análise Dielétrica em Radiofrequência em Altas Temperaturas

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos da técnica de espectroscopia de impedância na região de radiofrequência do espectro eletromagnético na faixa de temperatura de 320-460°C. Aqui também, como em todas as outras técnicas já apresentadas, objetiva-se caracterizar as amostras cerâmicas com fase principal (SVO) e com adições em massa de Bi_2O_3 , ou seja, as já denominadas SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40. Ressalta-se, que na discussão do tópico anterior tratamos os gráficos da variação da permissividade real em função da temperatura para várias frequências, pois desta maneira há mais coerência em analisar as propriedades ferroelétricas das amostras e sua evolução com a adição de Bi_2O_3 ao compará-la com a polarização correspondente.

A Figura 42 apresenta a parte real da impedância complexa (Z') como função da frequência em diferentes temperaturas medidas nas cinco amostras cerâmicas do presente estudo, (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30 e (e) SVO40. Uma primeira inspeção aponta a presença de apenas um processo de relaxação, com exceção da amostra SVO10 que apresenta indícios de dois processos de relaxação. Pode ser observado que os valores de impedância para o qual o processo de relaxação é iniciado, reduzem à medida que se deslocam para frequências mais altas.

Figura 42 - Parte real da impedância complexa, medida em Ohm (Ω), em função da frequência para várias temperaturas (320 – 460 °C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30 e (e) SVO40.



Fonte: Próprio Autor.

Em todas as amostras é também visível que o espectro é mais alargado (disperso) em baixas frequências. Como o campo elétrico tem um efeito estático em baixas frequências, é esperado um aumento na condutividade com o aumento da temperatura, ou seja, conforme a temperatura aumenta a impedância diminui em cada amostra. Esse comportamento indica que a condução está aumentando com o

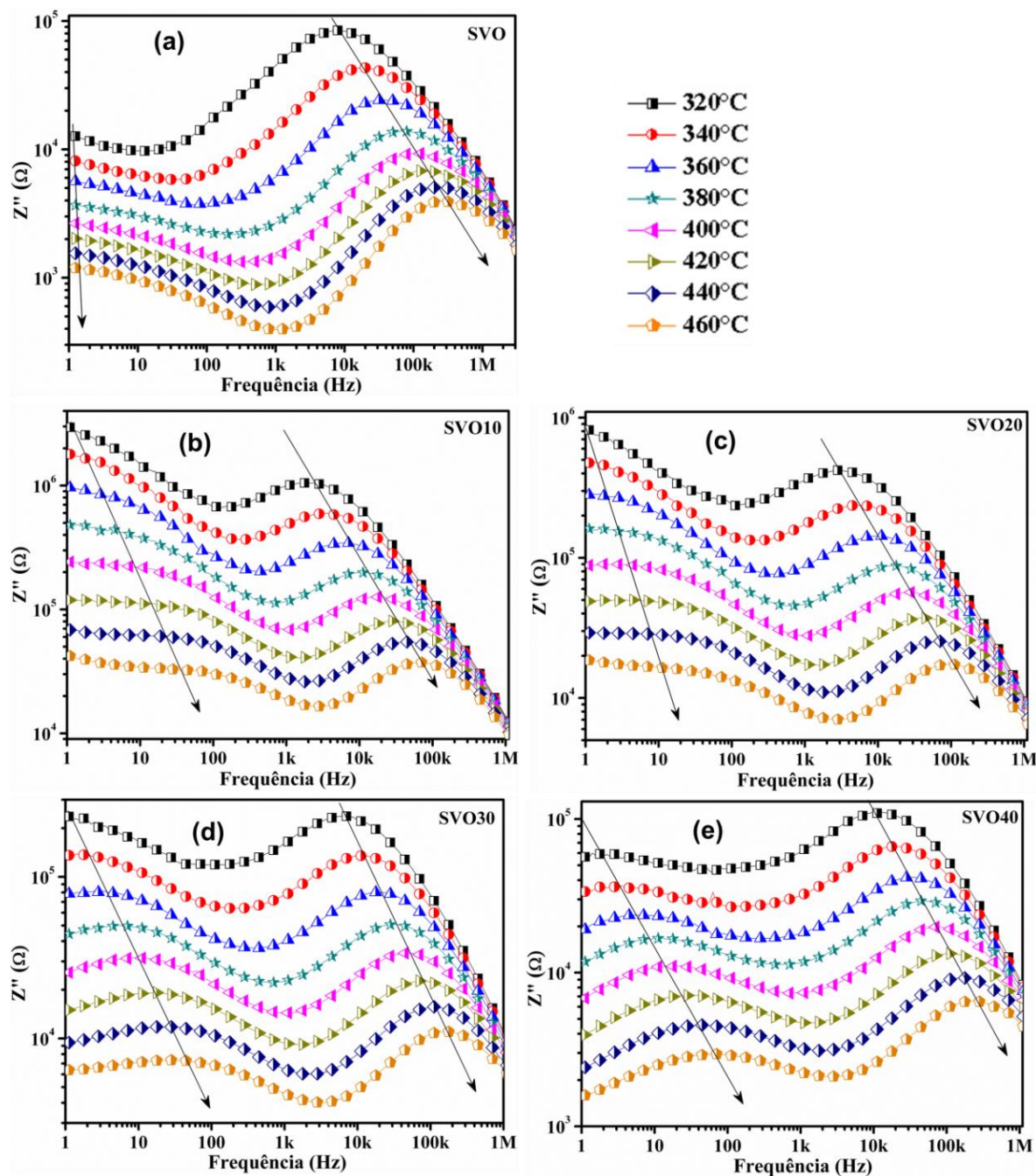
aumento da temperatura e da frequência, foi observado em todas as amostras. A coincidência dos valores Z' nas frequências mais altas em todas as temperaturas indica uma possível liberação da carga espacial (J. PLOCHARSKI; W. WIECZORECK, 1988; PRASUN GANGULY, A.K. JHA, 2008).

Todavia, em frequências bem altas, o campo oscila muito rapidamente, assim os dipolos contribuem menos para polarização global e contribuem mais para a condução de interior de grão conforme aumenta a frequência. Em ambas as Figuras 42 e 43, na faixa de frequência entre 10 kHz e 1 MHz, observa-se que os espectros de impedância, tanto real como imaginário, estão mais estreitos e convergindo para fusão em um ponto. Isso é indício, ou tendência, de um tempo de relaxação que não depende da temperatura em altíssimas frequências.

De forma análoga ao ocorrido na impedância real, a impedância imaginária tem um comportamento em que pico máximo de impedância imaginária desloca-se para regiões de altas frequências conforme se aumenta a temperatura, vide Figura 4.16(a - e). Quanto à amplitude do pico de impedância, é visto que ele diminui conforme a temperatura aumenta. Estes picos, sinalizados pelas setas nos gráficos, sugerem a quantidade de processos de polarização envolvidos no material em cada curva de temperatura. Isso pode ser explicado pelo fato de que uma orientação de dipolo em um estado de temperatura mais elevada $T(f)$, numa dada frequência f , aumenta a impedância complexa momentaneamente, no entanto, após a ocorrência da relaxação, que acontece depois de um tempo τ (tempo de relaxação, que é igual ao inverso de f) ocorrerá a ativação de uma condução que somada à condução de interior de grão irá reduzir os valores de impedância. De forma geral pode-se afirmar que uma mudança na frequência máxima (f_{max} , correspondente a Z''_{max}), indica a condução ativa associada com a característica de reorientação de dipolo desse sistema de alta permissividade e a condução localizada no interior dos grãos (RAYMOND et al., 2005). O alargamento do pico Z'' com o aumento da temperatura sugere que o processo de relaxação do material é dependente da temperatura, o que pode ser atribuído à presença de elétrons e/ou espécies imóveis a baixas temperaturas e defeitos e / ou vacâncias em temperaturas mais altas. Também são observadas a convergência de todas as curvas (Z'') em maiores frequências deve-se, provavelmente, devido à liberação de cargas espaciais. As características analisadas na Figura 43(a - e) indicam que um mecanismo bem definido de relaxação ocorre ao longo da faixa de frequência para todo intervalo de temperaturas e que o processo de

condutividade e a polarização elétrica são termicamente ativados (DUTTA, A.; SINHA, T.P.; SHANNIGRAHI, 2007).

Figura 43 - Parte imaginária da impedância complexa, medidas em Ohm (Ω), em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.



Fonte: Próprio Autor.

Observando as Figuras 43 e 44 é possível especular de acordo com Raymond (RAYMOND et al., 2005), que a forma alargada e assimétrica dos picos de impedância imaginária para todas as amostras, e, dos picos do módulo elétrico

imaginário entre as frequências de 1 Hz - 100 kHz e 10 kHz - 1MHz, nas amostras com 10%, 20%, 30% e 40% de adição em massa de Bi_2O_3 ; sugere uma distribuição de tempos de relaxação.

Uma vez que em altas frequências a variação do campo é muito rápida, não dá tempo dos dipolos se alinharem com o campo aplicado, por isso a sua contribuição para a polarização é praticamente desprezível. Portanto, a região de frequência abaixo do pico de máximo do módulo elétrico imaginário determina o intervalo no qual os portadores de carga estão movendo-se a longas distâncias (contorno de grão). Em frequências acima do pico de máximo os portadores estão confinados a poços de potencial, movendo-se a curtas distâncias (interior de grão). Observa-se nas Figuras 43 e 44, que os valores de frequências correspondentes aos picos de impedância imaginária e módulo elétrico passam sistematicamente para o lado de frequência mais elevada com o aumento da temperatura, mostrados nas figuras por setas. Estas características indicam que um mecanismo de relaxação está bem definido e ocorre na mesma faixa de frequências para todo espectro de temperatura e os processos de condutividade e polarização elétrica são termicamente ativados.

Apesar de ter sido feita a escolha de 1 MHz como limite superior de frequência, a frequência de relaxação de interior de grão é de forma geral superior a este valor. Mas, como veremos adiante podemos ampliar esse limite com intuito de entender os processos de relaxação relativo a resistência do grão e do contorno de grão, tanto na impedância quanto no módulo imaginário. Também devido a irregularidades na superfície dos eletrodos de prata, rugosidade e propriedades não uniformemente distribuídas há uma dispersão nos parâmetros medidos; especialmente em baixa frequência, onde o efeito eletrodo é atuante. Assim o valor observado da permissividade elevada, tanto a baixa frequência e a alta temperatura, provavelmente é devido, não apenas, mas também a algum tipo de camada de superfície formada pela difusão dos materiais do eletrodo.

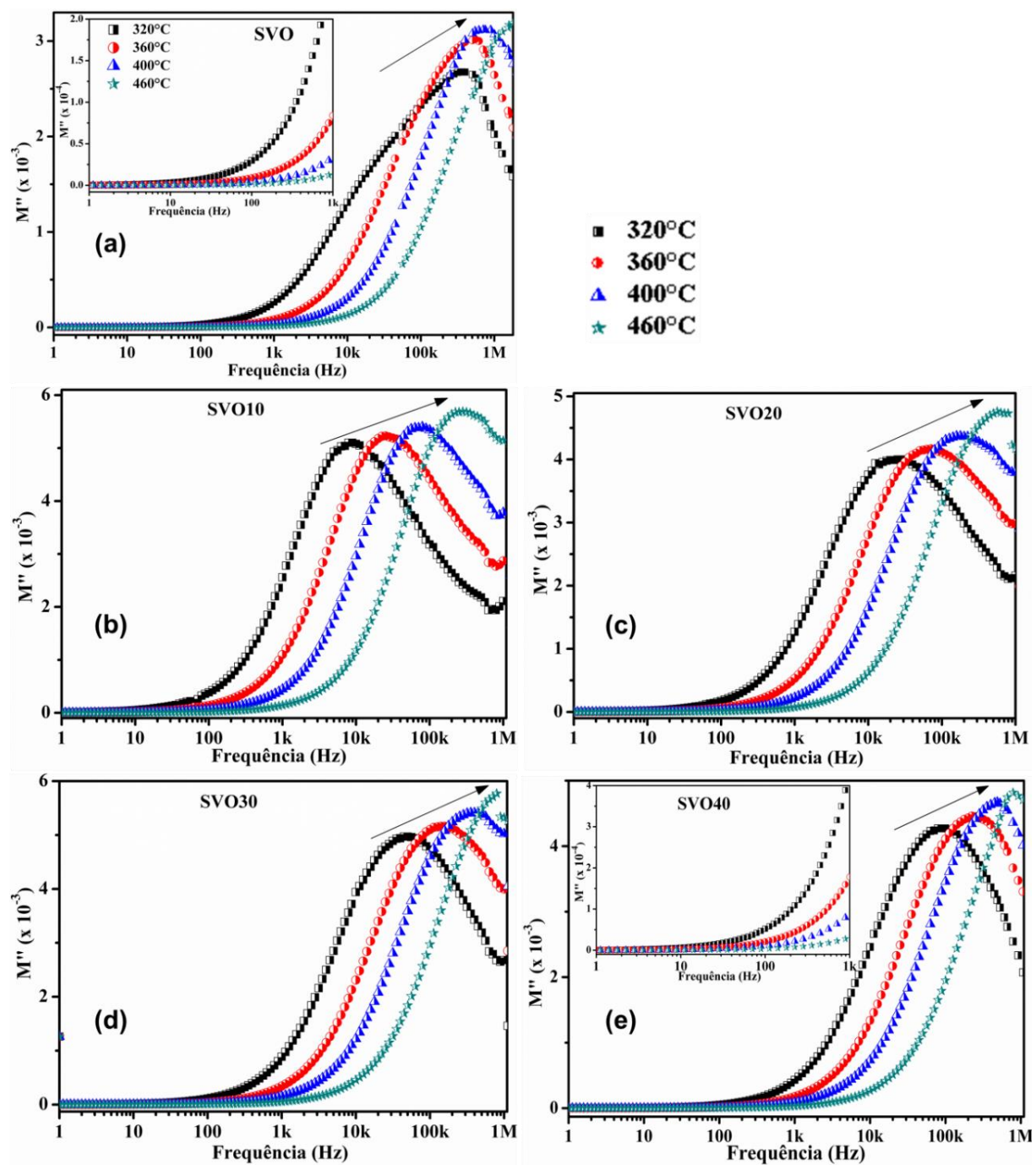
Na Figura 44(a - e), os valores de M'' em função da frequência e da temperatura apresentam picos de relaxação em todas as amostras. Os padrões de picos na parte imaginária do módulo fornecem uma variedade de informações relativas ao processo de transporte dos portadores de carga, tais como, mecanismos de transporte elétrico, relaxação dielétrica e dinâmica de íons em relação à frequência.

A presença de pico de relaxação na região de frequência mais elevada, como já foi mencionada, representa a possibilidade de que íons estejam espacialmente confinados em poços potenciais fazendo movimentos localizados (PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. D.; KULKAMI, 2006).

A região de frequências abaixo da frequência de pico determina a faixa na qual os portadores de carga podem se mover por longas distâncias e a região de frequências acima da frequência de pico, corresponde à faixa em que os portadores de carga estão confinados em poços de potencial e podem se mover apenas em pequenas distâncias. Portanto, a região onde o pico aparece é indicado como sendo uma área de transição de faixa de mobilidade longa para curta (JONSCHER, 1983). Mas, adiante veremos como as medidas de Z'' e M'' são importantes para caracterizar e quantificar o processo de relaxação das amostras SVON.

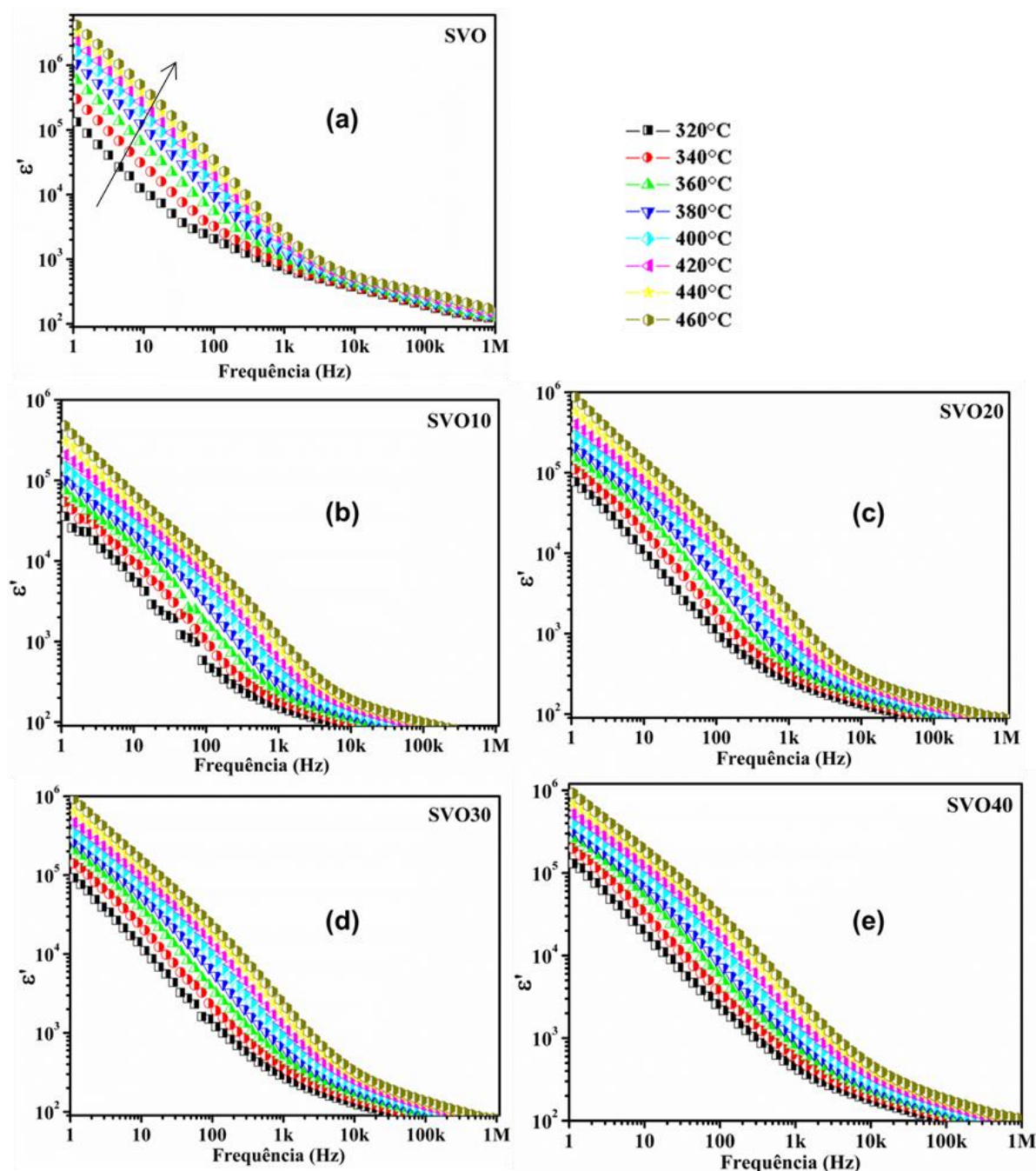
A permissividade complexa ($\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$) foi estudada a partir do formalismo do plano complexo ($Z^* = \frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon^*}$). A Figura 45, apresenta as medidas da parte real da permissividade dielétrica das amostras puras e dos compósitos em função da frequência. A faixa de frequências considerada vai de 1 Hz a 1 MHz.

Figura 44 - Parte imaginária do módulo elétrico em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 45 - Parte real da permissividade complexa em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.



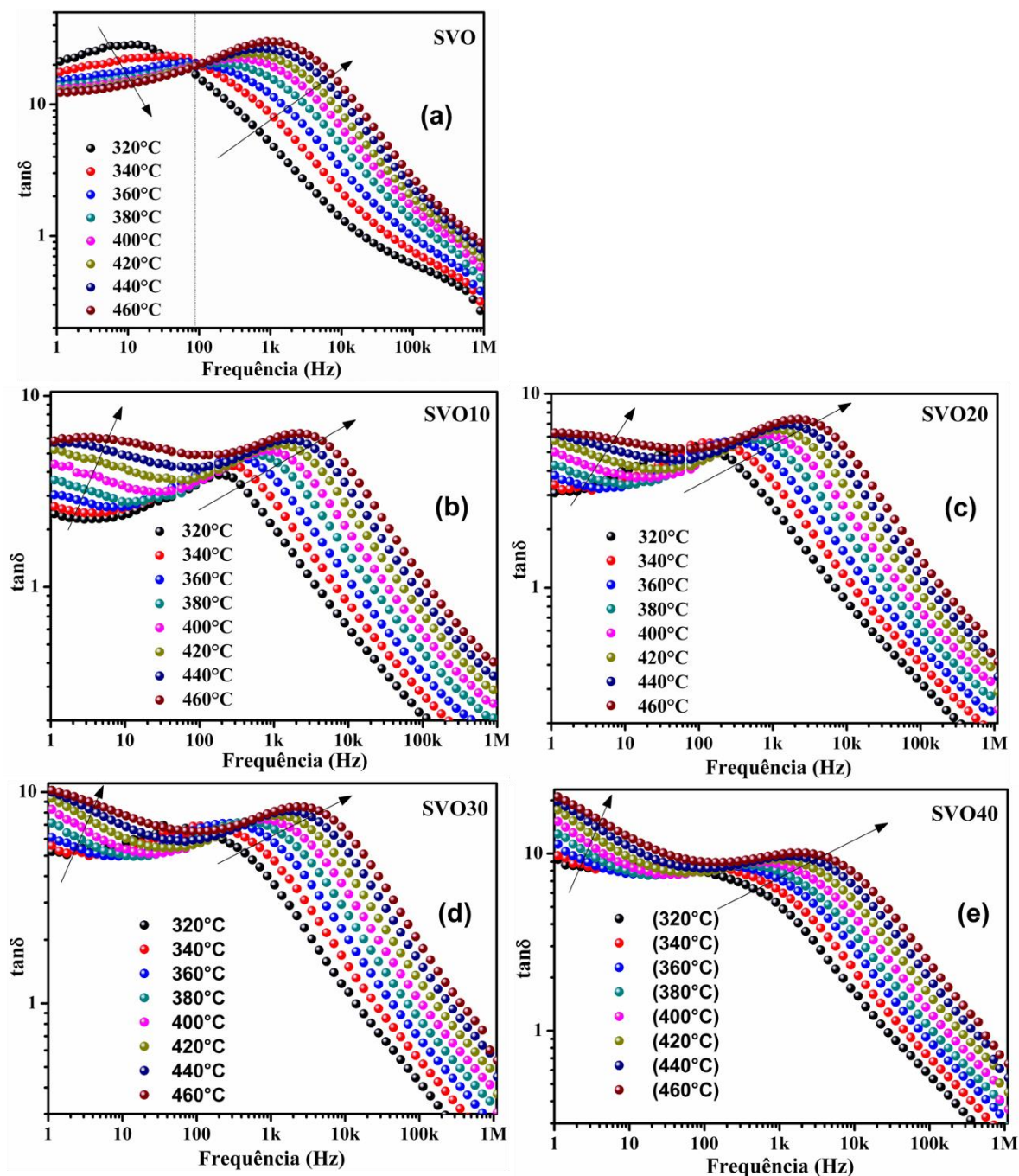
Fonte: Próprio Autor.

A dispersão da constante dielétrica real com a frequência é característica de fenômenos de relaxação dielétrica (JONSCHER, 1983). A Figura 45, mostra que todas as amostras diminuem o valor da constante dielétrica à medida que cresce a frequência e aumenta com a temperatura, o que é explicado pelo fenômeno da relaxação de dipolos, no qual em baixas frequências os dipolos seguem a frequência

do campo aplicado (KUMAR, A.; SINGH, B. P.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, [s.d.]). O comportamento das dispersões nas curvas sugere que os processos de relaxação típicos de orientação rotacional de dipolos livres que acontecem com intensidades diferentes para cada amostra, este efeito tem menor intensidade nas amostras adicionadas de Bi_2O_3 . A seta nas Figuras 45(a) evidencia um maior efeito dispersivo em baixas frequências nas curvas da amostra SVO, atribuído a possíveis cargas espaciais no processo de polarização interfacial de Maxwell (MAXWELL, 1954). Fica claro que a influência da mistura da fase pura com o aditivo muda a permissividade real de forma evidente. Percebe-se também que, ao contrário do que se esperava, as curvas dos compósitos têm o comportamento das curvas bastante distinto quando comparado a amostra pura, o que denota que as fases secundárias tiveram influência sobre o comportamento da constante dielétrica. O comportamento das curvas de cada amostra está de acordo com a natureza descrita pelos dipolos livres quando submetidos a um campo alternado (fenômeno de relaxamento dipolar) (FILHO, 2017; SAHOO et al., 2013). Também é notado o aumento dos valores de ε' para ambos os espécimes com o aumento da temperatura na região de baixa frequência devido a defeito estrutural e principalmente pelo salto de elétrons entre íons V^{3+} e V^{2+} no local octaédrico de sua estrutura cristalográfica (NAVNEET SINGH, ASHISH AGARWAL, SUJATA SANGHI, 2011; PATI; CHOUDHARY; DAS, 2015). Podemos também observar que a dispersão dielétrica de baixa frequência diminuiu com a adição de Bi_2O_3 . O comportamento dielétrico das amostras SVON pode ser bem explicado pelos modelos fenomenológicos de Maxwell-Wagner e Koop (KOOPS*, 1951).

A Figura 46 mostra a variação da tangente de perdas dielétricas em função da frequência e da temperatura para todas as amostras estudadas. Em baixas frequências, as amostras apresentam perdas dielétricas maior que 1, o que significa que, nestas frequências, as energias armazenadas nas cargas são menores que as energias dissipadas, uma vez que $\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ em todos os gráficos desta figura, o valor da tangente de perda tende a diminuir com o aumento da frequência e a aumentar com o aumento da temperatura, representado pelas setas. É visto também que, assim como a análise feita na permissividade, não houve um comportamento linear dos compósitos para a tangente de perdas dielétrica. Mas, é notória uma dispersão maior nas amostras adicionadas de Bi_2O_3 , principalmente na região de baixa frequência.

Figura 46 - Perda dielétrica em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 10 apresenta os valores da constante dielétrica e da tangente de perdas dielétricas para as amostras analisadas em função da temperatura (320-460°C) e na frequência de 1 MHz. A escolha da faixa de temperatura e frequência se deu em virtude da melhor aquisição de dados. Pode-se afirmar que, na frequência de 1 MHz, as amostras SVON tem um aumento da constante dielétrica e da tangente de

perda com o aumento de temperatura. De modo geral, percebe-se o aumento dos valores da tangente de perdas dielétricas com o aumento da temperatura para todas as amostras estudadas acompanham proporcionalmente os valores da constante dielétrica, assim, os menores valores de tangente de perda dielétrica, foram conseguidos nas amostras SVON com menor temperatura. Quanto a maior Constante dielétrica da Tabela 10 (SVO em 460 °C), isto se deve ao fato da maior compactação granular e aumento de grão destes compósitos, como visto na análise da microestrutura.

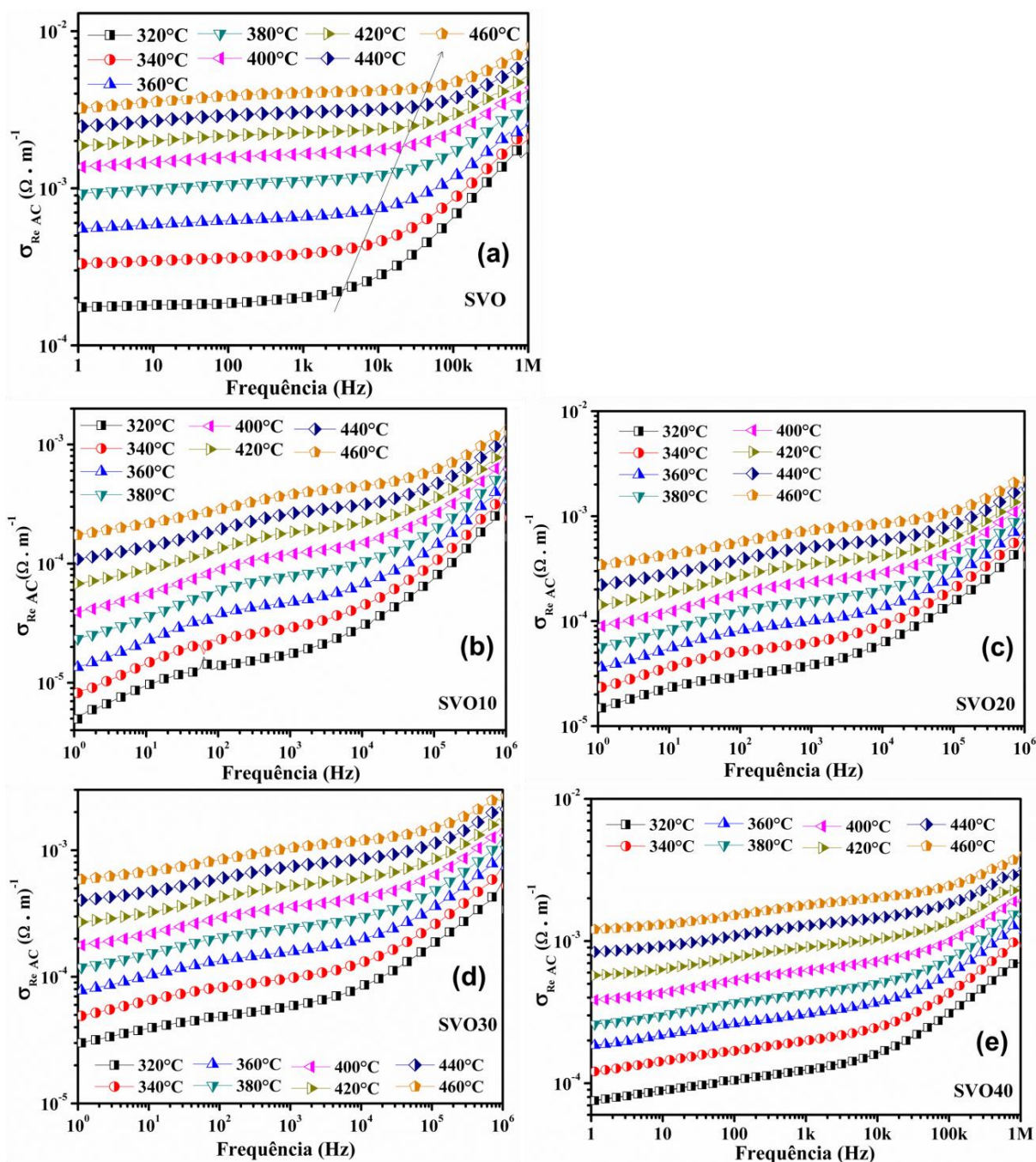
Tabela 10 - Valores de permissividade dielétrica e tangente de perdas dielétricas em função da temperatura em 1 MHz.

Amostras	SVO		SVO10		SVO20		SVO30		SVO40	
Temp. (°C)	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$
320	121	0,256	56,7	0,122	70,2	0,155	61,2	0,168	76,6	0,124
340	123	0,3	57,4	0,144	71,3	0,19	62,3	0,219	78,3	0,177
360	127	0,362	58,4	0,173	72,9	0,229	64,1	0,276	81,3	0,237
380	132	0,454	59,7	0,208	74,9	0,274	66,6	0,338	84	0,29
400	138	0,551	61,4	0,246	77,3	0,324	69	0,403	87,9	0,36
420	145	0,649	63	0,287	79,8	0,384	73,1	0,398	92,6	0,449
440	154	0,752	65,3	0,338	84,1	0,369	76,7	0,479	97,9	0,543
460	165	0,854	66,7	0,397	88,4	0,44	80,9	0,571	103	0,652

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 47 mostra a variação da condutividade em função da frequência e da temperatura para todas as amostras. A condutividade (σ) foi calculada a partir dos dados dielétricos usando a relação empírica, $\sigma = \omega\epsilon_0\epsilon''$ e $\sigma = \omega\epsilon_0\epsilon'\tan\delta$, onde ω é a frequência angular, e ϵ_0 é a permissividade livre do espaço. A Figura 47 revela a existência de dispersão na condutividade com relação à frequência para todas as amostras, e de maneira geral, a partir de 10 kHz, a dispersão fica mais visível. Para todas as amostras, a condutividade aumenta com a temperatura. O aumento na condutividade observado, de forma geral, entre 1 kHz e 1 MHz já era esperado, pois nesta região há uma redução nos valores de impedância já discutidos na Figura 42 e 43. A amostra SVO apresenta a maior condutividade em frequências *dc* a partir de 1 Hz, quando comparada com as outras amostras. É possível afirmar também que a condutividade reduziu em todos os compósitos, tendo as amostras SVO20, SVO30 e SVO40 uma redução mais significativa por conta da maior densificação obtida. Todas as amostras apresentam um aumento no valor de σ com o aumento da frequência, comportamento este esperado no regime frequências em AC.

Figura 47 - Condutividade AC em função da frequência para várias temperaturas (320 - 460°C). (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30, e (e) SVO40.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 11 apresenta os valores de Z' e σ_{dc} para as amostras SVO, SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40, na frequência de 1 Hz. O objetivo é apresentar a condutividade dc (σ_{dc}) em baixa frequência, dentro da região de altas temperaturas (320 - 460°C), pois, está mais distante do ruído nas amostras com maior impedância.

É observada que com o aumento de temperatura, fica evidente a existência de uma diminuição dos valores de impedância e de um aumento nos valores da condutividade. Evidencia-se também que os valores de maior impedância e de maior condutividade foram para as amostras SVO, SVO10, SVO20 e SVO40, este resultado pode ser associado a maior densificação (efeito de poros) e vacância dessas amostras. De modo geral, podemos verificar que com o aumento da temperatura e da adição de Bi_2O_3 , há uma diminuição nos valores das impedâncias (Z') e aumento nos valores da condutividade (σ_{dc}).

Tabela 11 - Valores da parte real da impedância complexa e da condutividade dc em função da temperatura em 1 Hz (En, E=base 10 e n=expoente).

Amostras	SVO		SVO10		SVO20		SVO30		SVO40	
Temp. (°C)	Z' M(Ω)	σ_{dc} ($\Omega\cdot\text{m}^{-1}$)	Z' M(Ω)	σ_{dc} ($\Omega\cdot\text{m}^{-1}$)	Z' M(Ω)	σ_{dc} ($\Omega\cdot\text{m}^{-1}$)	Z' M(Ω)	σ_{dc} ($\Omega\cdot\text{m}^{-1}$)	Z' M(Ω)	σ_{dc} ($\Omega\cdot\text{m}^{-1}$)
320	0,27	1,75E-4	7,39	5,08E-6	2,58	1,46E-5	1,22	2,96E-5	0,53	7,48E-5
340	0,14	3,30E-4	4,80	8,02E-6	1,67	2,28E-5	0,75	4,88E-5	0,33	1,20E-4
360	0,087	5,52E-4	3,01	1,32E-5	1,09	3,54E-5	0,47	7,70E-5	0,21	1,84E-4
380	0,058	9,24E-4	1,77	2,32E-5	0,67	5,62E-5	0,31	1,18E-4	0,15	2,60E-4
400	0,035	1,36E-3	1,08	3,86E-5	0,45	8,85E-5	0,21	1,77E-4	0,10	3,83E-4
420	0,026	1,86E-3	0,63	6,71E-5	0,28	1,41E-4	0,14	2,70E-4	0,06	5,73E-4
440	0,019	2,46E-3	0,39	1,08E-4	0,18	2,20E-4	0,09	4,01E-4	0,04	8,38E-4
460	0,015	3,21E-3	0,25	1,72E-4	0,12	3,41E-4	0,06	5,84E-4	0,03	1,20E-3

Fonte: Próprio Autor.

Os processos de relaxação que ocorrem nas amostras podem ser mais bem avaliados por meio do diagrama de *Argand-Gauss*, conhecido também como diagrama de *Nyquist*. A seguir serão mostradas as figuras com os diagramas de *Nyquist* nas cinco amostras analisadas. Neste tipo de gráfico, é possível separar os efeitos de grão e contorno de grão, quando existem dois semicírculos resultantes das curvas da função Z'' versus (v.s.) Z' , como já foi discutido na revisão bibliográfica (PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. D.; KULKAMI, 2006). O primeiro semicírculo, a esquerda, é associado a alta frequência (próximo da origem do gráfico) e representa a contribuição do grão. O segundo semicírculo, mas a direita, está associado a frequências intermediárias (podendo também está em região de alta frequência) e representa a contribuição do contorno de grão (fenômeno de condução).

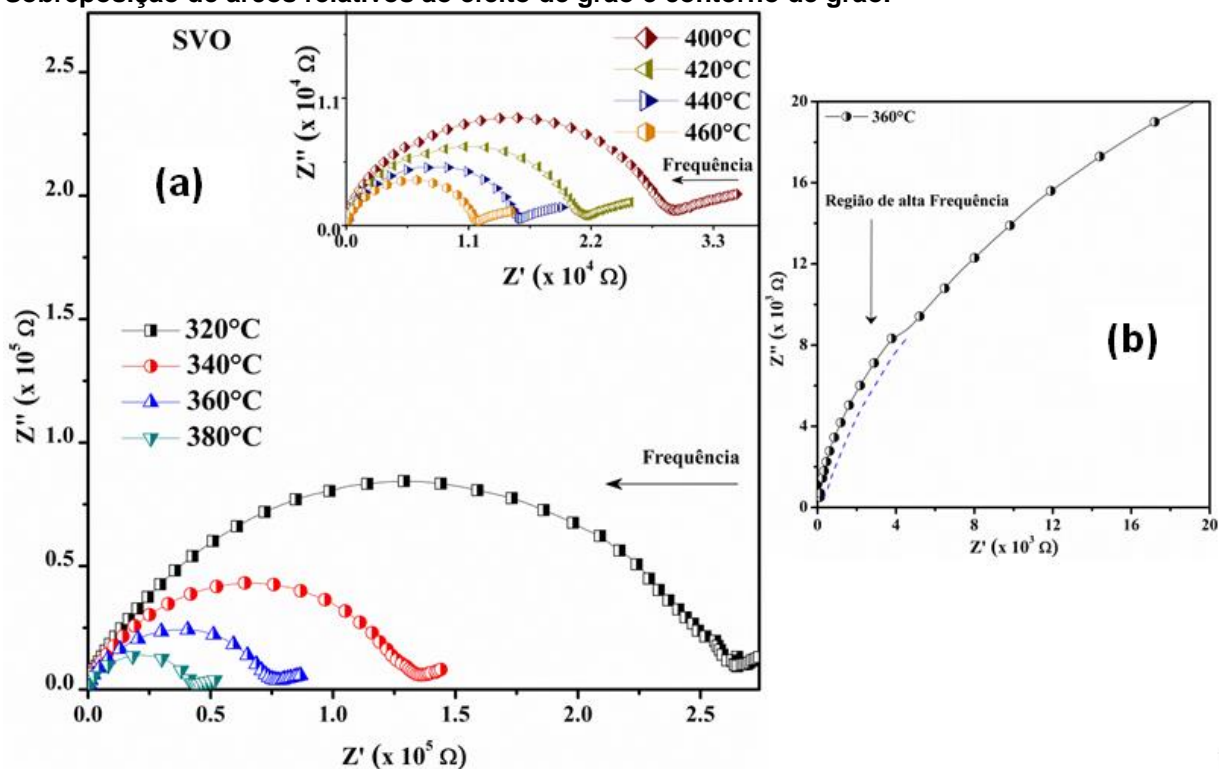
Nas Figuras 48(a), 49, 50, 51, e 52 são mostrados os diagramas de *Argand-Gauss* das impedâncias complexas para uma gama de valores de temperatura em todas as amostras. Na Figura 48(b) mostra o diagrama de *Argand* da Impedância complexa na temperatura a 360°C da amostra SVO, pode-se observar na região de

alta frequência um ruído (defeito) na curva, indicando uma possível sobreposição dos arcos referentes ao efeito de grão e contorno de grão. O fenômeno da sobreposição das curvas ocorre devido o tempo de relaxação dos dois efeitos (grão e contorno de grão) terem valores relativamente próximos. A sobreposição das curvas é observada em todas as amostras.

Todos os gráficos das Figuras 48(a), 49, 50, 51, e 52 apresentam forte influência do aumento de temperatura, na qual promove uma diminuição nos valores das partes real e imaginária da impedância. As amostras SVON não apresentam de forma clara os dois semicírculos em todas as curvas de temperaturas. Nota-se também que a maior contribuição do efeito de condução, indicado pela amplitude do contorno de grão, se deu na amostra do SVO10, apesar das curvas estarem sobrepostas. Com a grande impedância das amostras SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40, a faixa de baixas frequências ficou evidente a existência de um terceiro semicírculo na análise do plano complexo da impedância atribuído ao efeito do eletrodo.

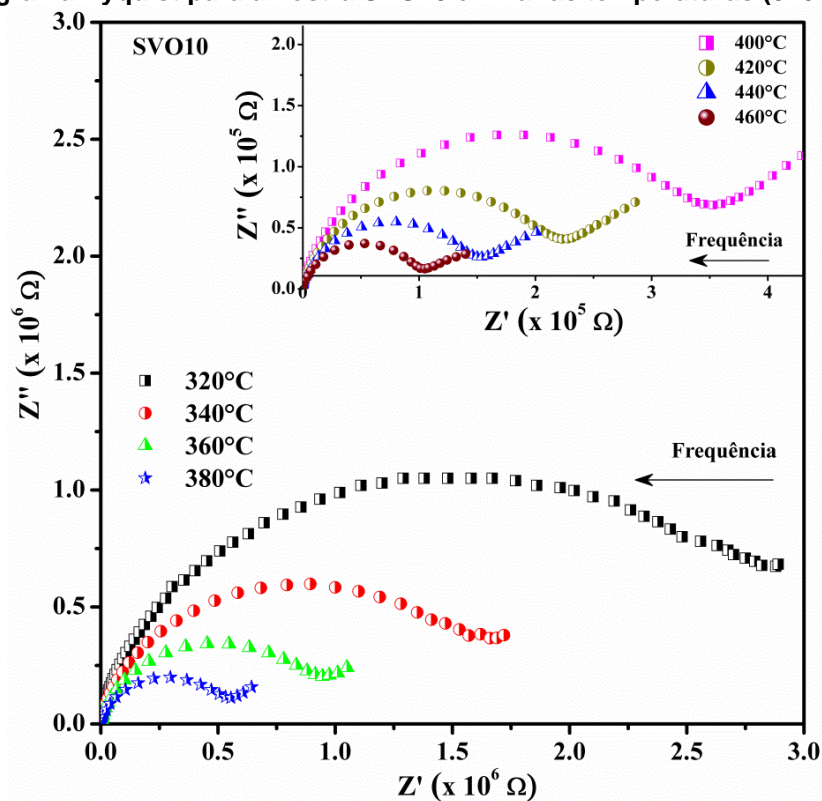
Como também podemos observar nas Figuras 48(a), 49, 50, 51 e 52; há descentralização semicircular em todos os espectros de temperatura, exibindo curvas comprimidas em relação ao eixo real com seus centros deslocados para baixo. Esse comportamento revela um tipo de processo de relaxamento não-Debye com o fenômeno de distribuição dos tempos de relaxação (τ) nas amostras (E. BARSOUKOV; JAMES R. MACDONALD, 2005). Além disso, os arcos semicirculares são deslocados para a origem com magnitudes diminuídas devido ao aumento da temperatura, o que sugere o aumento da condutividade em todas as amostras (SOHN et al., 2010).

Figura 48 - (a) Diagrama Nyquist para amostra SVO em várias temperaturas (320-460°C). (b) Sobreposição de arcos relativos ao efeito de grão e contorno de grão.



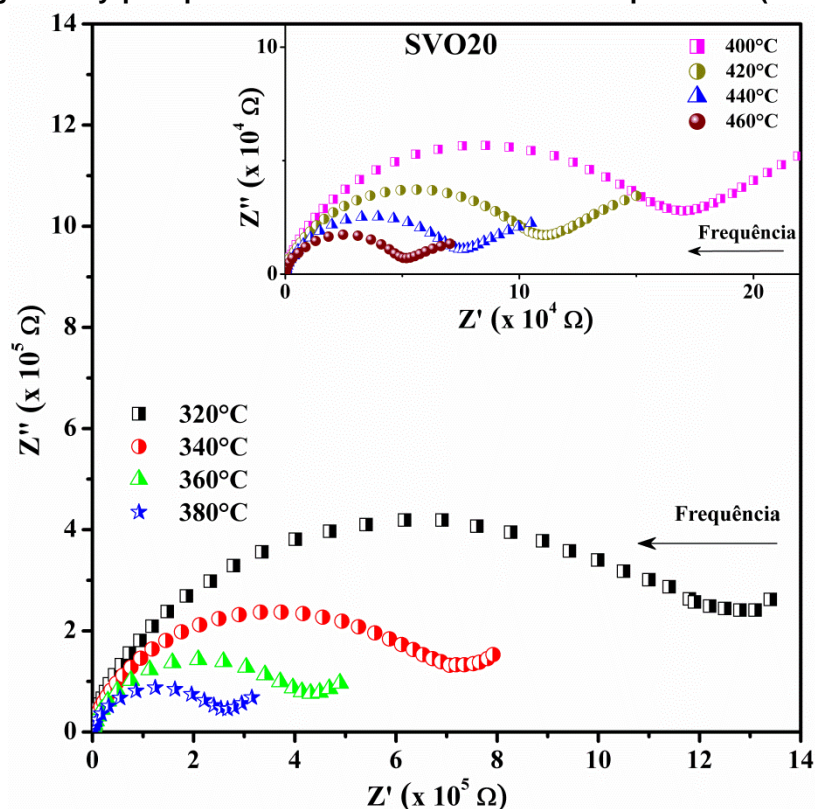
Fonte: Próprio Autor.

Figura 49 - Diagrama Nyquist para amostra SVO10 em várias temperaturas (320-460°C).



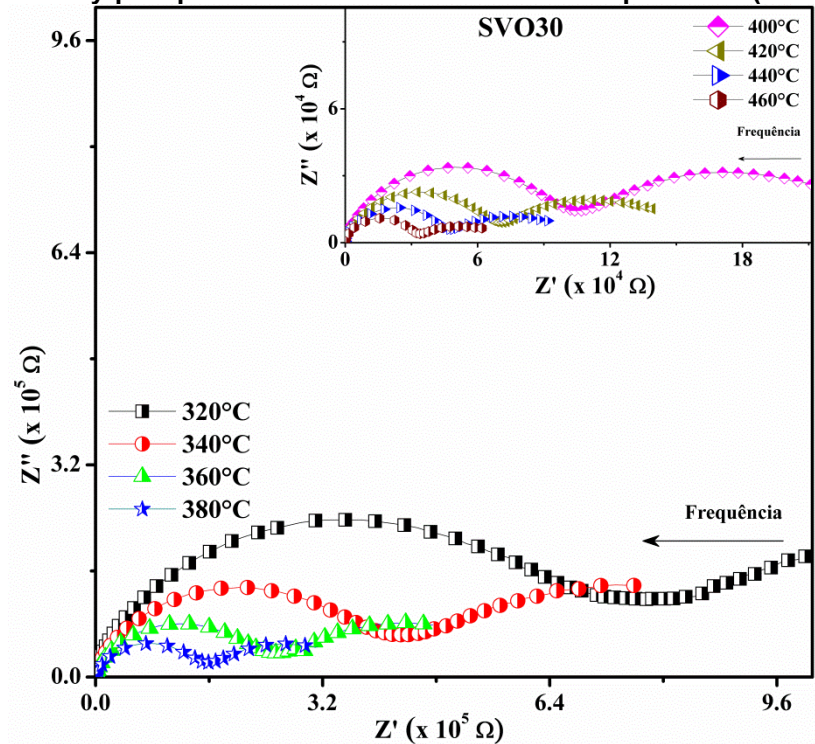
Fonte: Próprio Autor.

Figura 50 - Diagrama Nyquist para amostra SVO20 em várias temperaturas (320-460°C).



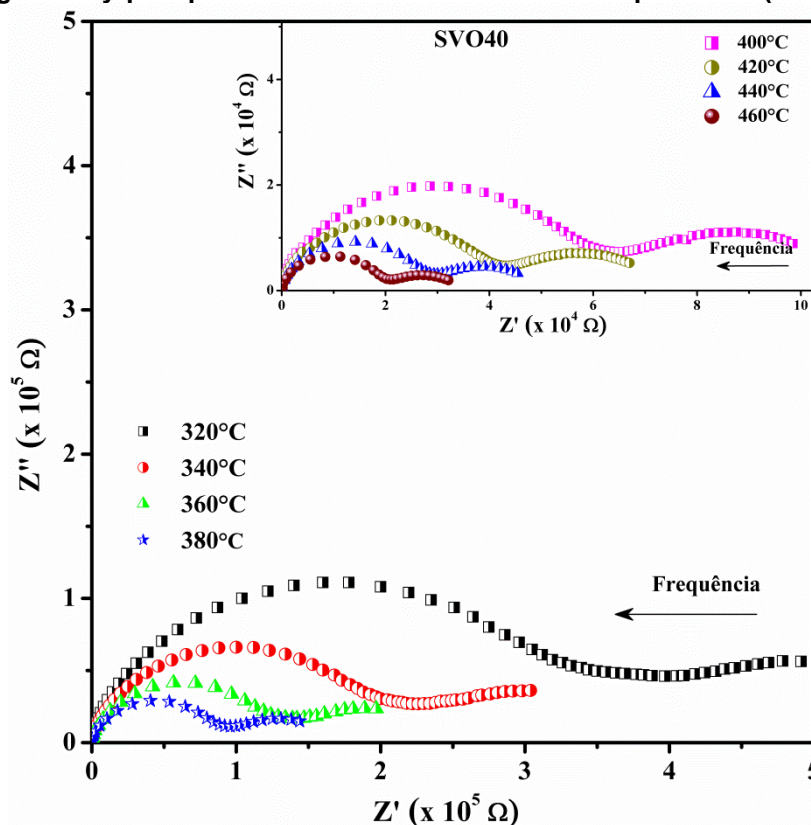
Fonte: Próprio Autor.

Figura 51 -Diagrama Nyquist para amostra SVO30 em várias temperaturas (230-460°C).



Fonte: Próprio Autor.

Figura 52 - Diagrama Nyquist para amostra SVO40 em várias temperaturas (320-460°C).

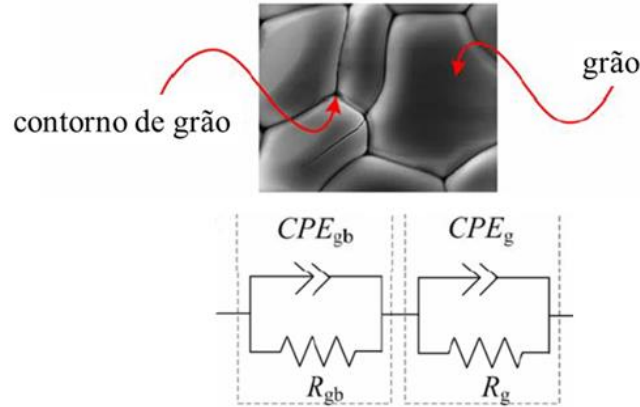


Fonte: Próprio Autor.

A variação de Z' vs. Z'' em diferentes temperaturas para todas as amostras sugerem a existência do padrão de modelo de relaxação não Debye, com curvas de tipo de relaxação *Havriliak-Negami*. Uma forma de representação dos dados de impedância pode ser feita por meio de circuitos elétricos equivalentes, os quais descrevem os processos de polarização que ocorrem no material. A Figura 53 apresenta o circuito elétrico equivalente identificado em nossas amostras (SVON) através do ajuste dos dados experimentais de Z^* (impedância complexa) com o modelo teórico.

Foi usado para o ajuste dos dados experimentais o programa de computador (*EIS Spectrum Analyser*) (BONDARENKO A. S.; RAGOISHA G. A., 2005). A representação dos dois semicírculos por meio de duas combinações de componentes elétricos em paralelo, tendo uma resistência R e um elemento de fase constante CPE (do inglês, *constant-phase element*), em que cada combinação está conectada em série. Uma combinação representa a ramificação relacionada com grão e outra ao contorno de grão da amostra.

Figura 53 - circuitos elétricos equivalentes de materiais eletrocerâmicos utilizado para ajustar os resultados, de acordo com o modelo de camada de tijolo, com dois elementos paralelos R-CPE.



Fonte: Próprio Autor.

O CPE é usado no circuito equivalente para ilustrar mais completamente o desvio de um capacitor ideal (Z. Ž. LAZAREVIĆ, Č. JOVALEKIĆ, D. L. SEKULIĆ, A. MILUTINOVIĆ, S. BALOŠ, M. SLANKAMENAC, N. Ž. ROMČEVIĆ, 2013). Neste sistema, os dois componentes da microestrutura (grão e contorno de grão) da cerâmica indicam dois fenômenos de relaxação distintos com tempos de relaxação suficientemente diferentes: $\tau_g = R_g \overline{CPE}_g$ e $\tau_{cg} = R_{cg} \overline{CPE}_{cg}$, onde o $CPE = C_{ideal}$. A CPE tem impedância definida como:

$$Z_{CPE}^*(\omega) = [A(j\omega)^n]^{-1}, \quad (4.1)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular.

O CPE descreve um capacitor ideal quando $C = A$, para $n = 1$; e um resistor ideal quando $R = \frac{1}{A}$, para $n = 0$. Usando a equação abaixo (4.2), os elementos do circuito equivalentes podem ser ajustados a partir dos dados experimentais do espectro de impedância.

$$Z^*(\omega) = \left[\frac{1}{R_{cg}} A_{cg} (j\omega)^{n_{cg}} \right]^{-1} + \left[\frac{1}{R_g} A_g (j\omega)^{n_g} \right]^{-1}. \quad (4.2)$$

O elemento de fase constante (CPE) é um elemento não-intuitivo do circuito onde A é um fator de proporcionalidade tendo valores numéricos, e n é o expoente

do CPE que caracteriza a mudança de fase. Para valores integrais de n ($n = 1, 0, -1$), o CPE é representado por C, R, e L, respectivamente. Para $n = 0,5$, dá a impedância de Warburg. Os significados físicos do coeficiente A para $n = 1, 0, -1$ e $0,5$ são listados na Tabela 12.

Tabela 12 - Significado físico do coeficiente A e n , (YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, 2010).

n	(CPE) Atribuição	A (representação)	Unidades
1	Capacitância	C	$F = \Omega^{-1}s$
0	Resistencia	R^{-1}	Ω^{-1}
-1	Indutância	L^{-1}	$H^{-1} = \Omega^{-1}s^{-1}$
0,5	Elemento de Warburg	σ^{-1}	$\Omega s^{-\frac{1}{2}}$

Fonte: Próprio Autor.

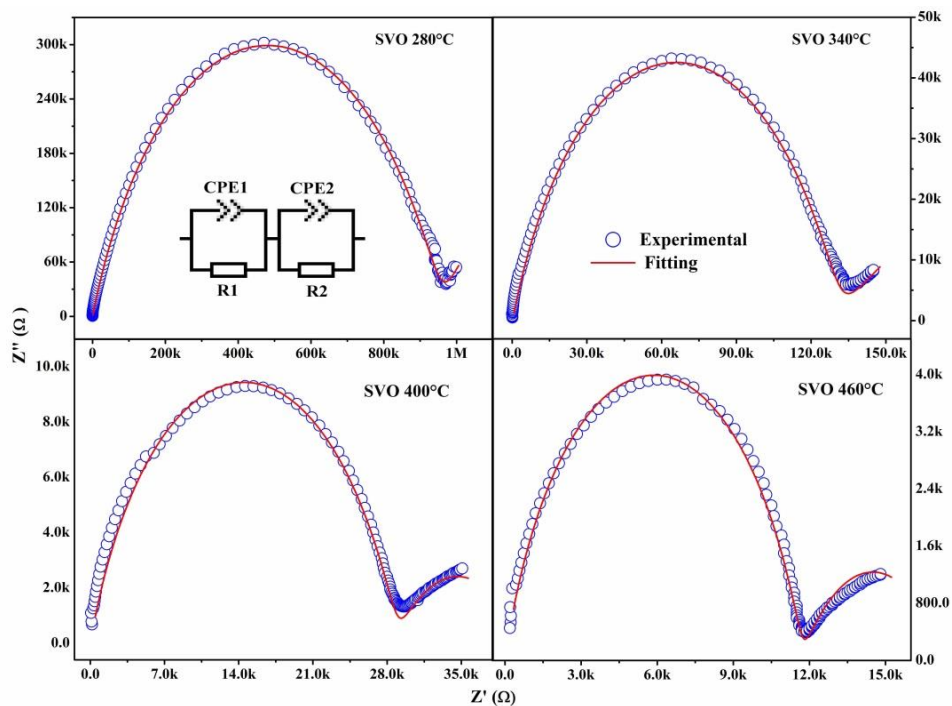
O CPE é um elemento generalizado e pode sofrer a contribuição de vários fatores como: rugosidade da superfície, a espessura variando ou composição, distribuição não uniforme de corrente, e uma distribuição das taxas de reação (taxas não homogêneas de reação na superfície do eletrodo) (YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, 2010).

A Figura 54 mostra a simulação do circuito equivalente para os dados experimentais da fase pura (SVO) em diversas temperaturas. Na Figura 55 temos o ajuste do circuito equivalente na temperatura de 400°C para as amostras SVO, SVO10, SVO20 e SVO30.

A Figura 56 ilustra o diagrama do plano complexo (Z' vs. Z'') simulado através do modelo do circuito equivalente, ajustado com dados da amostra SVO30 da Figura 51. Percebemos claramente que a modelagem do circuito equivalente tem um excelente ajuste com todos os valores experimentais das amostras SVON nos diagramas de Nyquist.

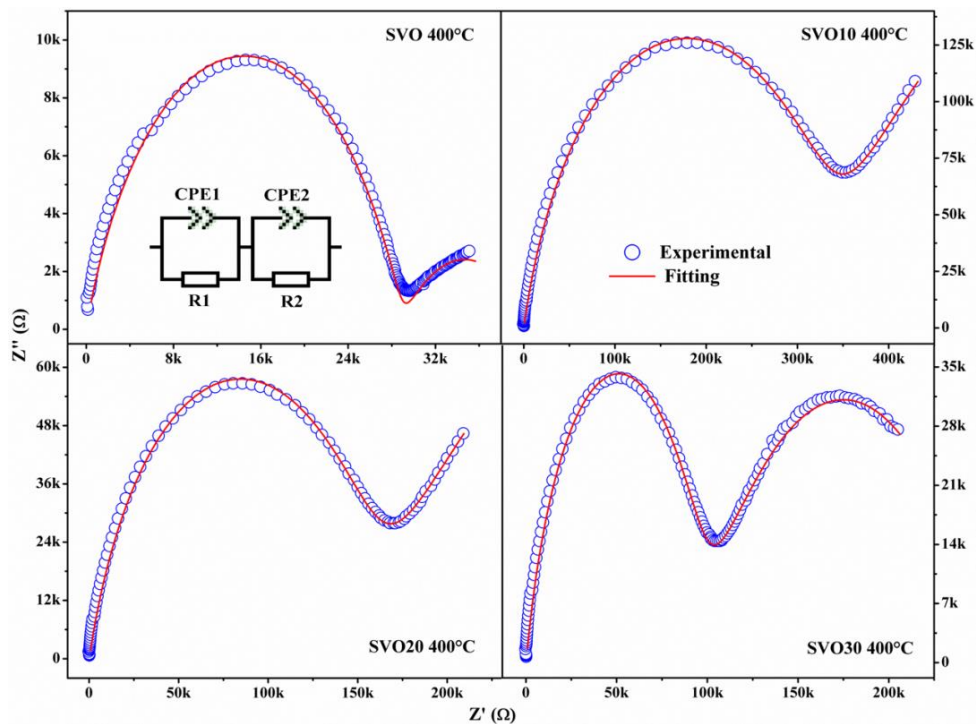
A partir das curvas de ajuste, os valores calculados dos elementos do circuito CPE - R relativos aos efeitos de grão e contorno de grão em diferentes temperaturas são apresentados nas tabelas 13, 14 e 15.

Figura 54 - Ajuste dos dados experimentais para Z' versus Z'' da amostra SVO nas temperaturas 280, 340, 400 e 460°C



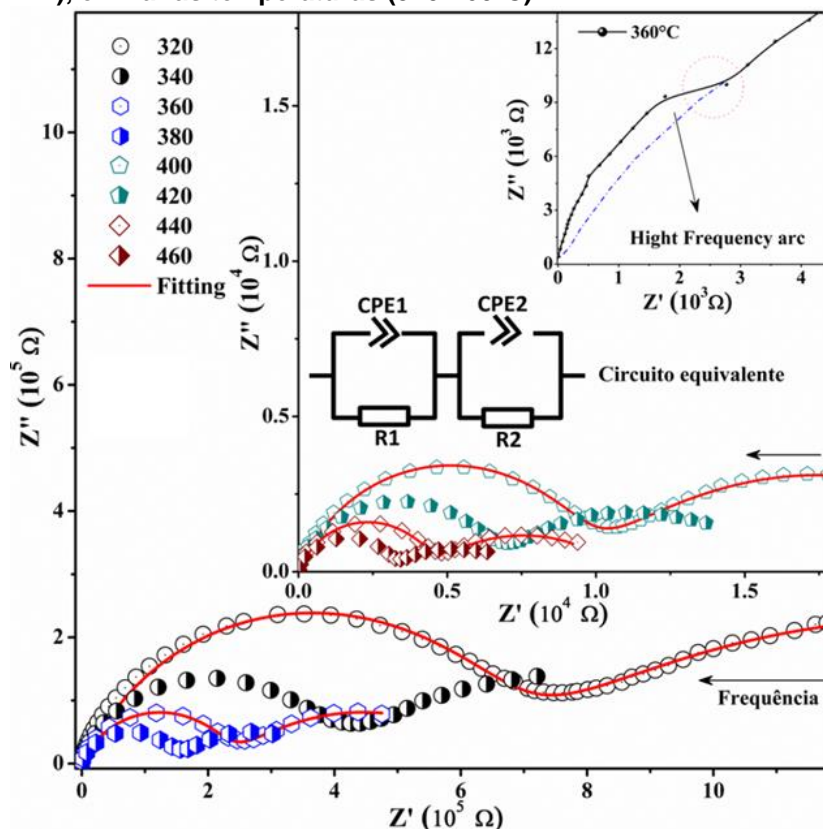
Fonte: Próprio Autor.

Figura 55 - Ajuste dos dados experimentais para Z' versus Z'' a 400°C nas amostras SVO, SVO10, SVO20 e SVO30.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 56 - Ajuste dos diagramas de Nyquist com o circuito equivalente para SVO30 (figura 4.24), em várias temperaturas (320-460°C).



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 13 mostra a evolução do aumento da condutividade da cerâmica SVO com a temperatura enquanto os valores de impedância diminuem. Nesta mesma tabela temos o resumo dos valores dos ajustes dos parâmetros utilizados nos circuitos equivalentes. Os parâmetros R , P e N ($N=n$) foram obtidos por *fitting* e apresentam diversos valores que são dependentes da temperatura. A resistência R_1 e R_2 diminuem quando a temperatura aumenta devido ao aumento da condutividade. O parâmetro n durante a evolução da simulação permanece bem próximo de zero para o grão e para o contorno do grão tende para o valor próximo de 1. Pela Tabela 13, podemos deduzir que o grão é mais resistivo, enquanto o contorno de grão é mais capacitivo. Para o contorno de grão segundo Yuan et al., o CPE atua como uma distorção da capacitância, devido à superfície irregular (grosseira) dos eletrodos ou acúmulo/distribuição de portadores de carga e para o grão o CPE atua como uma resistência distorcida (YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, 2010).

Tabela 13 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente da amostra SVO.

SVO	Contorno de grão			Grão		
T (°C)	R ₁ (Ω)	P ₁	N ₁	R ₂ (Ω)	P ₂	N ₂
320	2,57x10 ⁵	1,53x10 ⁻⁹	0,725	7,44x10 ⁶	2,09x10 ⁻⁵	0,357
340	1,28x10 ⁵	1,40x10 ⁻⁹	0,737	1,12x10 ⁵	2,26x10 ⁻⁵	0,307
360	7,22x10 ⁴	1,38x10 ⁻⁹	0,743	5,07x10 ⁴	2,32x10 ⁻⁵	0,305
380	4,18x10 ⁴	1,48x10 ⁻⁹	0,742	2,87x10 ⁴	3,07x10 ⁻⁵	0,321
400	2,88x10 ⁴	1,70x10 ⁻⁹	0,736	1,16x10 ⁴	2,57x10 ⁻⁵	0,497
420	2,06x10 ⁴	1,45x10 ⁻⁹	0,752	1,8x10 ⁴	6,45x10 ⁻⁵	0,321
440	1,52x10 ⁴	1,38x10 ⁻⁹	0,759	1,15x10 ⁴	7,15x10 ⁻⁵	0,346
460	1,16x10 ⁴	1,41x10 ⁻⁹	0,761	5,61x10 ³	4,31x10 ⁻⁵	0,527

Fonte: próprio autor

Para a amostra SVO30, temos o mesmo comportamento da amostra SVO. Nesta amostra ainda temos a predominância do SVO sobre a fase formada, conforme discutido no Raio-X. Com o aumento da temperatura as resistências tendem a diminuir e a condutividade continua aumentando, sendo este resultado já esperado. A evolução de n para o contorno de grão converge para um CPE capacitivo, enquanto para o grão temos um CPE com características de um dispositivo de resistência. Os dados do ajuste estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente da amostra SVO30.

SVO30	Contorno de grão			Grão		
T (°C)	R ₁ (Ω)	P ₁	N ₁	R ₂ (Ω)	P ₂	N ₂
320	6,43x10 ⁵	4,96x10 ⁻¹⁰	0,761	1,41x10 ⁶	4,30x10 ⁻⁷	0,398
340	3,70 x10 ⁵	5,55 x10 ⁻¹⁰	0,760	8,75 x10 ⁵	6,43 x10 ⁻⁷	0,402
360	2,26x10 ⁵	6,48x10 ⁻¹⁰	0,754	4,41x10 ⁵	7,16x10 ⁻⁷	0,448
380	1,432 x10 ⁵	6,75 x10 ⁻¹⁰	0,757	2,55 x10 ⁵	8,09 x10 ⁻⁷	0,470
400	9,49x10 ⁴	6,82x10 ⁻¹⁰	0,762	1,60x10 ⁵	9,92x10 ⁻⁷	0,468
420	6,30x10 ⁴	6,59x10 ⁻¹⁰	0,770	1,01x10 ⁵	1,39x10 ⁻⁶	0,453
440	4,29 x10 ⁴	6,356E-10	0,778	6,58 x10 ⁴	2,00 x10 ⁻⁶	0,432
460	2,92x10 ⁴	5,44x10 ⁻¹⁰	0,794	4,68x10 ⁴	3,43x10 ⁻⁶	0,383

Fonte: próprio autor

Tabela 15 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente da amostra SVO10.

SVO10	Contorno de grão			Grão		
T (°C)	R ₁ (Ω)	P ₁	N ₁	R ₂ (Ω)	P ₂	N ₂
320	2,70x10 ⁶	1,78x10 ⁻¹⁰	0,801	1,00x10 ⁷	2,72x10 ⁻⁸	0,615
340	1,51x10 ⁶	1,89x10 ⁻¹⁰	0,804	1,37x10 ⁶	2,16x10 ⁻⁸	0,667
360	8,98x10 ⁵	2,20x10 ⁻¹⁰	0,799	1,81x10 ⁶	4,43x10 ⁻⁸	0,632
380	5,20x10 ⁵	2,39x10 ⁻¹⁰	0.800	9,69x10 ⁵	5,80x10 ⁻⁸	0,632
400	3,34x10 ⁵	2,62x10 ⁻¹⁰	0.798	5,89x10 ⁵	7,34x10 ⁻⁸	0,636
420	2,09 x10 ⁵	2,64 x10 ⁻¹⁰	0.804	4,24x10 ⁵	1,44x10 ⁻⁷	0,581
440	1,33x10 ⁵	2,26x10 ⁻¹⁰	0.826	9,92x10 ⁶	7,22x10 ⁻⁷	0,410
460	9,69x10 ⁴	2,75x10 ⁻¹⁰	0.810	1,26 x10 ⁵	2,62 x10 ⁻⁷	0,568

Fonte: próprio autor

A Tabela 16 apresenta os ajustes das amostras SVO, SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40 na mesma temperatura de 400°C e seus parâmetros da simulação. Percebemos que a resistência cresce em SVO10 e em seguida decresce para as amostras SVO20, SVO30 e SVO40, acompanhando a o processo de densificação, isto ocorre provavelmente devido ao excesso de poros na amostra SVO10.

Tabela 16 - Ajuste dos parâmetros do circuito equivalente em 400°C nas SVON.

400 °C	Contorno de grão			Grão		
	R ₁ (Ω)	P ₁	N ₁	R ₂ (Ω)	P ₂	N ₂
SVO	2,88x10 ⁴	1,70x10 ⁻⁹	0,736	1,16x10 ⁴	2,57x10 ⁻⁵	0,497
SVO10	3,34x10 ⁵	2,62x10 ⁻¹⁰	0,798	5,89x10 ⁵	7,34x10 ⁻⁸	0,636
SVO20	1,55x10 ⁵	5,68x10 ⁻¹⁰	0,773	4,17x10 ⁵	4,32x10 ⁻⁷	0,513
SVO30	9,49x10 ⁴	6,82x10 ⁻¹⁰	0,762	1,60x10 ⁵	9,92x10 ⁻⁷	0,468
SVO40	5,59x10 ⁴	8,78x10 ⁻¹⁰	0,760	6,23 x10 ⁴	2,23 x10 ⁻⁶	0,419

Fonte: próprio autor

Para estas amostras SVON foi calculado o tempo de relaxação ($\tau = RC$ ou $\tau = \frac{1}{2\pi f_c}$) sendo perceptível o efeito do grão e do contorno do grão através das Tabelas 13 a 14. Observando os tempos de relaxação percebemos que no interior do grão os portadores se transportam mais rapidamente que no contorno do grão, isto é previsto e explicado pelos portadores de cargas no interior do grão que percorrem menores

distâncias que os portadores de cargas relativos ao contorno de grão (SINCLAIR, [s.d.]).

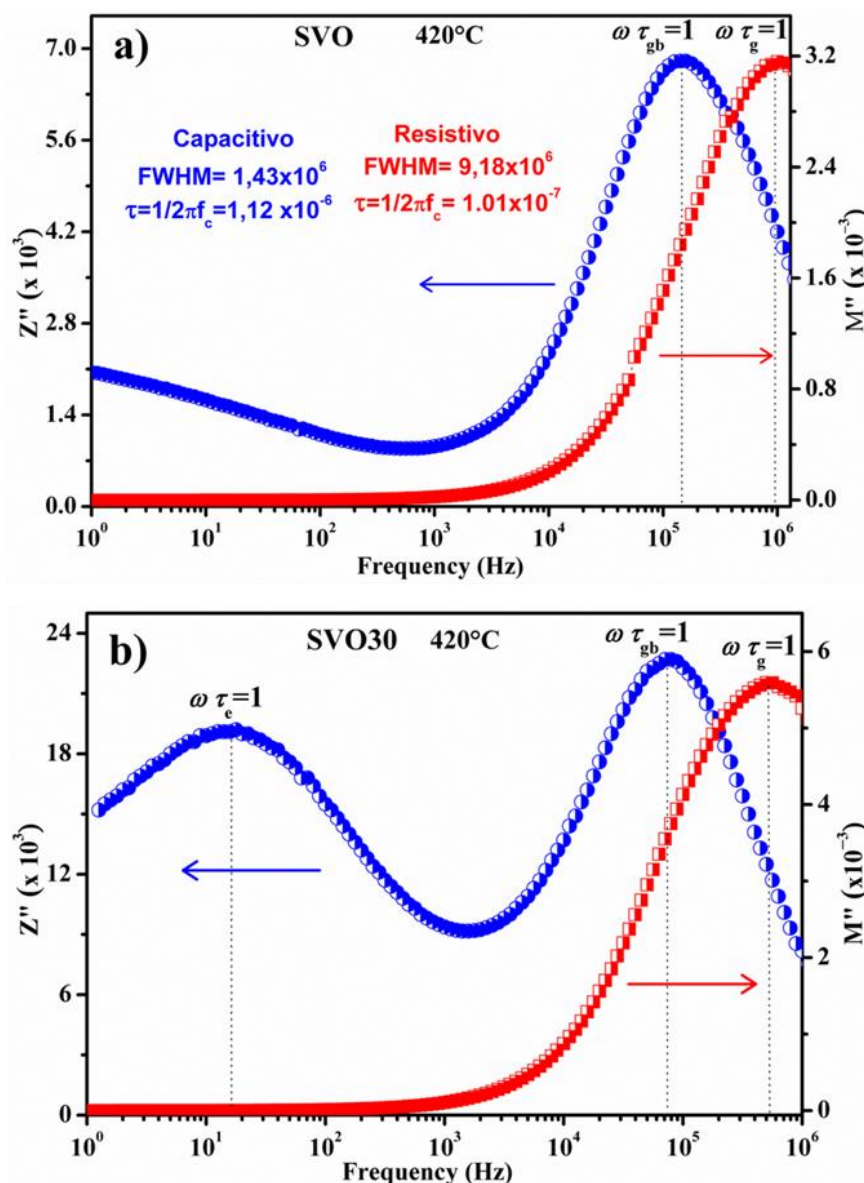
Na Figura 57(a - b) mostra as frequências dos picos máximos das parcelas espectroscópicas Z'' e M'' v.s $f(Hz)$, são dadas pelas respectivas constantes de tempo de relaxação para o dado elemento RC (R-CPE) paralelo. O produto RC para cada pico é um parâmetro fundamental, assim como o valor da ω_{max} . Isto porque o produto RC é geralmente independente da geometria da região responsável pelo elemento RC (R-CPE). O tipo de gráfico montado na Figura 57(a - b) revela claramente o mecanismo de distribuição dos tempos de relaxação ocorridos nas amostras SVON, mesmo com os semicírculos sobrepostos dos diagramas *Nyquist*. Isso ocorre devido o equipamento de análise experimental de espectroscopia (IS) não separar os efeitos de distribuição do tempo de relaxação com ordem de grandeza aproximada (até 10^2); e também devido às larguras de picos a meia altura FWHM (do inglês *full width at half maximum*); dos picos máximos Z'' e M'' , estão com posições relativa a frequência de relaxação na mesma ordem de grandeza (ou próximos). Na Figura 57(b), referente a amostra SVO30 adicionada com 30% de Bi_2O_3 , revela o terceiro tempo de relaxação (τ_e) atribuído ao efeito do eletrodo com ação efetiva desconsiderada.

Os semicírculos deformados (achatados) nas amostras SVON, são obtidos com seus centros deslocados abaixo do eixo real; eles ocorrem para materiais ditos monocristalinos e policristalinos. Existem duas razões principais para o comportamento não ideal dos semicírculos:

- (i) a presença de uma distribuição de tempos de relaxamento dentro da resposta no interior do grão, e;
- (ii) distorção por outras relaxações, isto é, relaxamentos de contorno de grão, cujas constantes de tempo estão dentro de duas ordens de grandeza da resposta do grão.

Analisado o comportamento do espectro da impedância dielétrico na dependência da temperatura, vimos que esta exerce um tipo de mecanismo na condução elétrica (transporte de carga) do sistema investigado. As vizinhanças do pico máximo indicam uma propagação de relaxação com diferentes constantes de tempo, no processo de relaxação do tipo Não-Debye no material.

Figura 57 - Impedância e módulo imaginário combinados, Z'' e M'' v.s frequência, a) SVO e b) SVO30, a 420 °C.

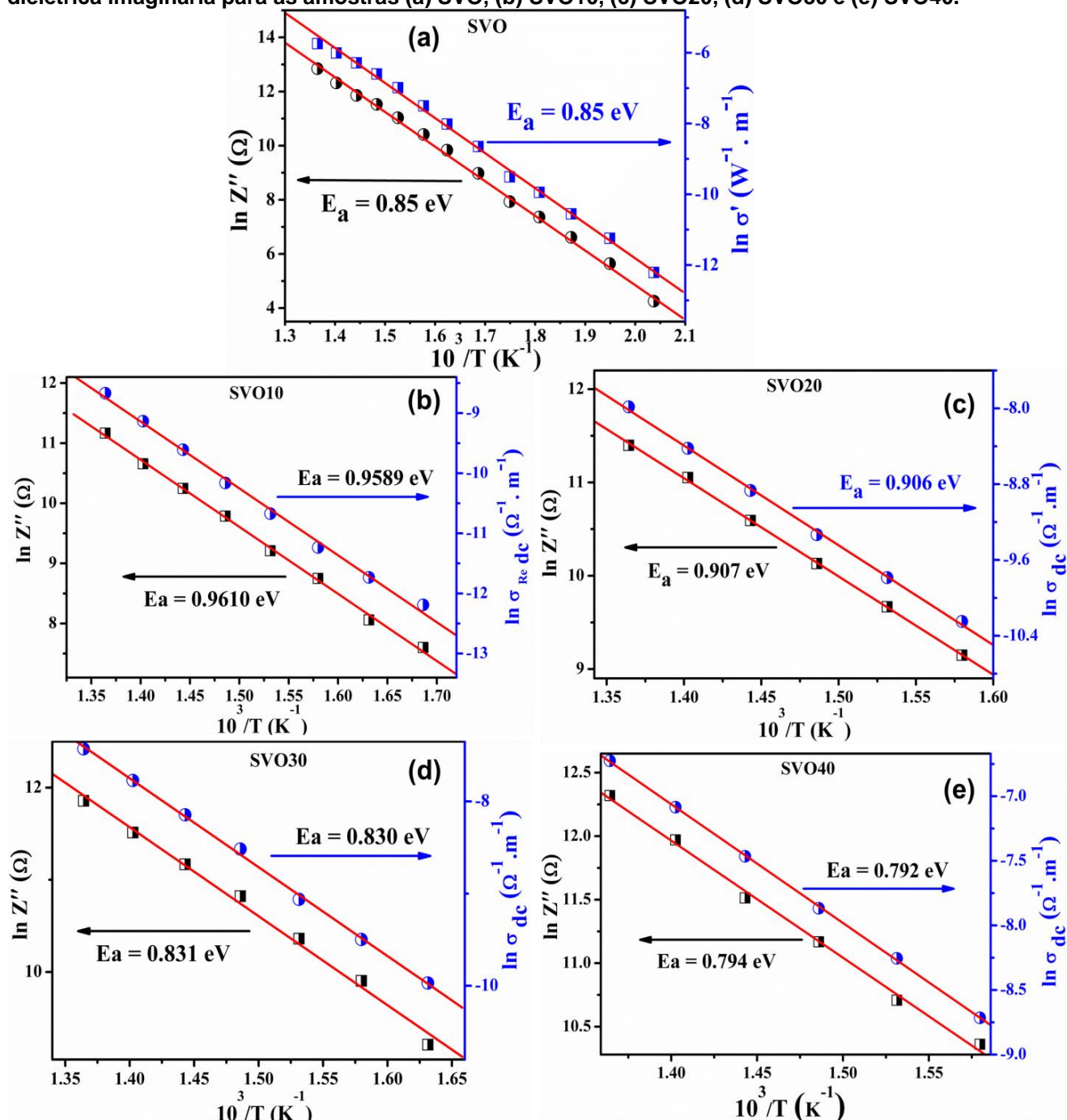


Fonte: Próprio Autor.

A natureza da variação de σ_{dc} (1 Hz) vs. $\frac{10^3}{T}$ e a f_{max} (frequência de pico máximo de z'') vs. $\frac{10^3}{T}$, é mostrado na Figura 58, obedecendo a relação de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$ para condutividade e $f_{max} = f_0 \exp\left[-\frac{E_a}{KT}\right]$ para frequência de pico de z'' , onde: σ_0 e f_0 são fatores pré-exponenciais; E_a é a energia de ativação; K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Para os gráficos da Figura 58 (Energia de ativação), foram usados os dados obtidos na Tabela 11 (valores de

condutividade dc em 1 Hz), e, os valores das frequências dos picos máximos em z'' observados na Figura 43.

Figura 58 - Energias de ativação obtidas pela condutividade dielétrica e pela impedância dielétrica imaginária para as amostras (a) SVO, (b) SVO10, (c) SVO20, (d) SVO30 e (e) SVO40.



Fonte: Próprio Autor.

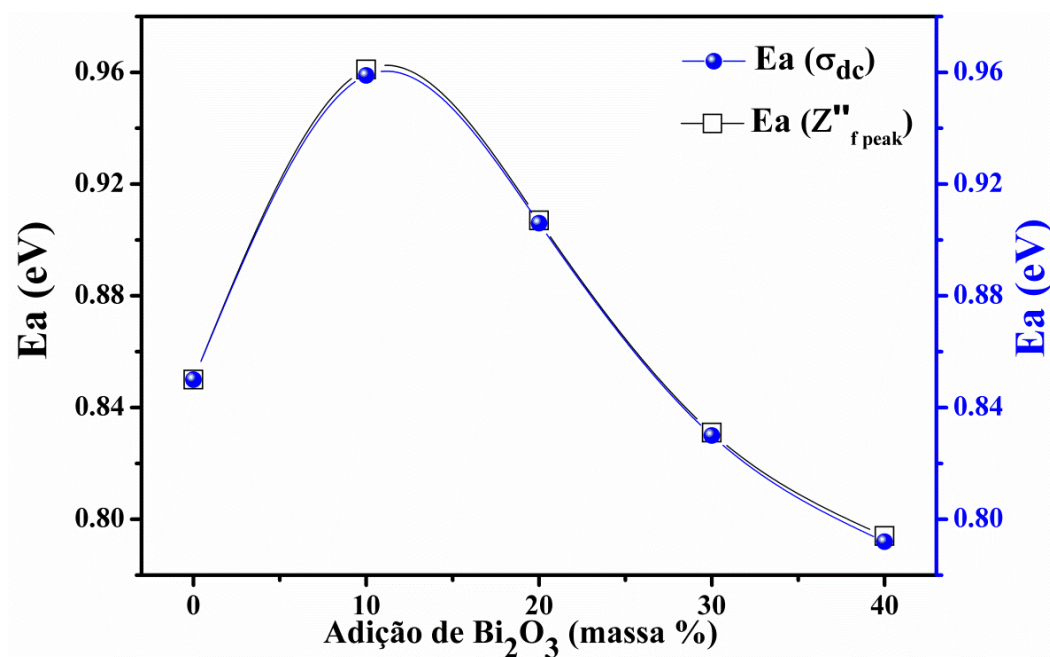
Observamos em todas as amostras que os valores da energia de ativação, obtidos através da condutividade dc (σ') associado à condução no contorno de grão, mostram similaridade com os valores da energia de ativação encontrados através dos

dados da frequência de pico da parte imaginária da impedância. Isto indica que os portadores de carga no processo de condução dc e na relaxação Z'' , são os mesmos.

Ou seja, $E_a(\ln Z'') \cong E_a(\ln \sigma')$.

A energia de ativação calculada para todas as amostras pelos dois métodos (condutividade dc e relaxamento de frequência Z'') é mostrada na Figura 59, na qual o perfil apresentado pela E_a com concentração de Bi_2O_3 mostra que a energia de ativação acompanha o comportamento da adição do Bi_2O_3 das amostras SVON. Ou seja, decresce com o acréscimo de aditivo. Para as amostras SVO10 tem-se o valor máximo da E_a e em seguida decresce linearmente para as amostras SVO20, SVO30 e SVO40. Esse comportamento é esperado, uma vez que acompanha os resultados anteriormente discutidos, e reforça os motivos que são explicados pela densidade relativa dessa cerâmica. O alto valor da E_a para o SVO10 comparado ao SVO é explicado pelas vacâncias em excesso na amostra, resultantes da sinterização.

Figura 59 – Evolução da energia de ativação conforme adição de Bi_2O_3 .



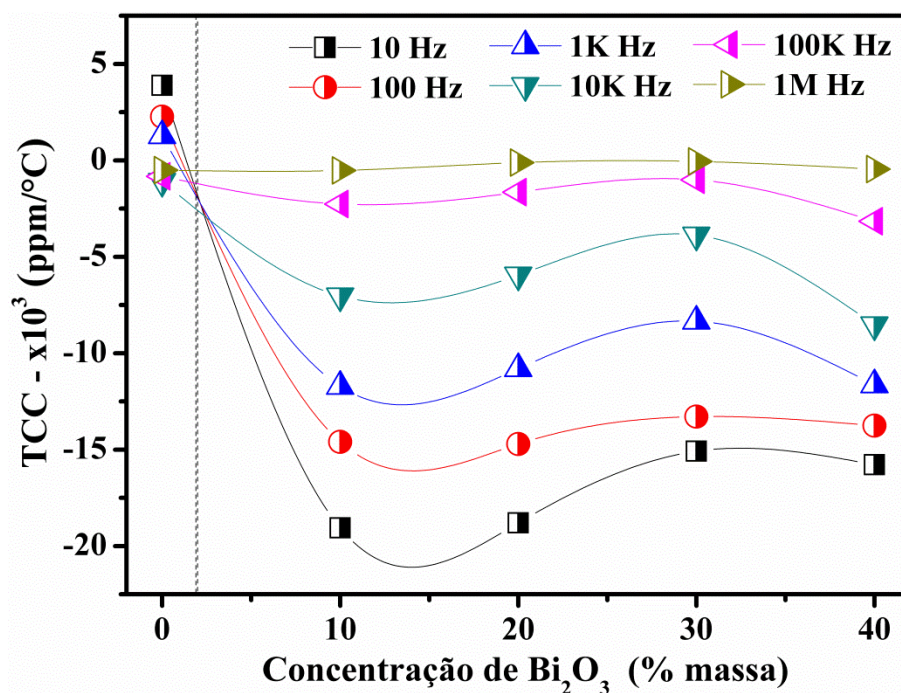
Fonte: Próprio Autor.

4.5.4 Aplicação em Dispositivos Eletrônicos

Uma das análises mais importantes para uso efetivo do material estudado é a verificação da variação de propriedades dielétricas diante de variações térmicas a

qual o material estará sujeito dentro de uma aplicação real. Este parâmetro é de fundamental importância para a aplicação do material em dispositivos eletrônicos e é medido através do coeficiente de temperatura da capacitância (TCC). A Figura 60 apresenta o coeficiente de temperatura da capacitância e seus valores foram calculados nas frequências entre 10 Hz e 1 MHz.

Figura 60 - Coeficiente de Temperatura da Capacitância (TCC) em função da frequência e da concentração de Bi_2O_3 para as amostras SVO, SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40.



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 60, temos as curvas das frequências de 10, 100 e 1 kHz passando pelo eixo zero do TCC com concentração de aditivo de 1,2% de Bi_2O_3 . Segundo Fechine (ALMEIDA et al., 2008), o TCC igual a zero é considerado ideal para aplicações em dispositivos elétricos, onde a amostra não sofre oscilações em suas propriedades dielétricas com a variação da temperatura.

A Tabela 17 realça os dados relativo das medidas experimentais de forma mais detalhada, valores específicos de TCC para frequências pontuais de cada amostra são apresentados.

O TCC aproximadamente igual a zero, em capacitores reais, ocorre pontualmente em frequências distintas para algumas amostras. Para o TCC ideal em nosso estudo a concentração de Bi_2O_3 está em torno de 1,2% nas faixas de

frequências 10 Hz, 100 Hz e 1 kHz. As amostras SVON em outras faixas de frequências, que não tiveram suas curvas passando pelo zero, indicando assim que sofrem forte influência da temperatura nas frequências estudadas. Capacitores podem ter coeficiente positivo (capacitância aumenta com aumento de temperatura), negativo (o contrário) ou praticamente nulo.

Tabela 17 - Valores de TCC para as amostras SVON.

Frequência	SVO	SVO10	SVO20	SVO30	SVO40
$f = 10 \text{ Hz}$ ppm/°C	3884,07	-19058,96	-18796,16	-15078,69	-15784,75
$f = 100 \text{ Hz}$ ppm/°C	2263,00	-14597,84	-14709,86	-13285,62	-13753,32
$f = 1 \text{ kHz}$ ppm/°C	1280,78	-11722,33	-10802,61	-8343,12	-11640,20
$f = 10 \text{ kHz}$ ppm/°C	-1088,28	-7033,92	-5952,38	-3879,80	-8535,05
$f = 100 \text{ kHz}$ ppm/°C	-824,17	-2261,90	-1649,54	-1009,31	-3155,70
$f = 1 \text{ MHz}$ ppm/°C	-510,20	-526,75	-115,74	-53,70	-458,44

Fonte: Próprio Autor.

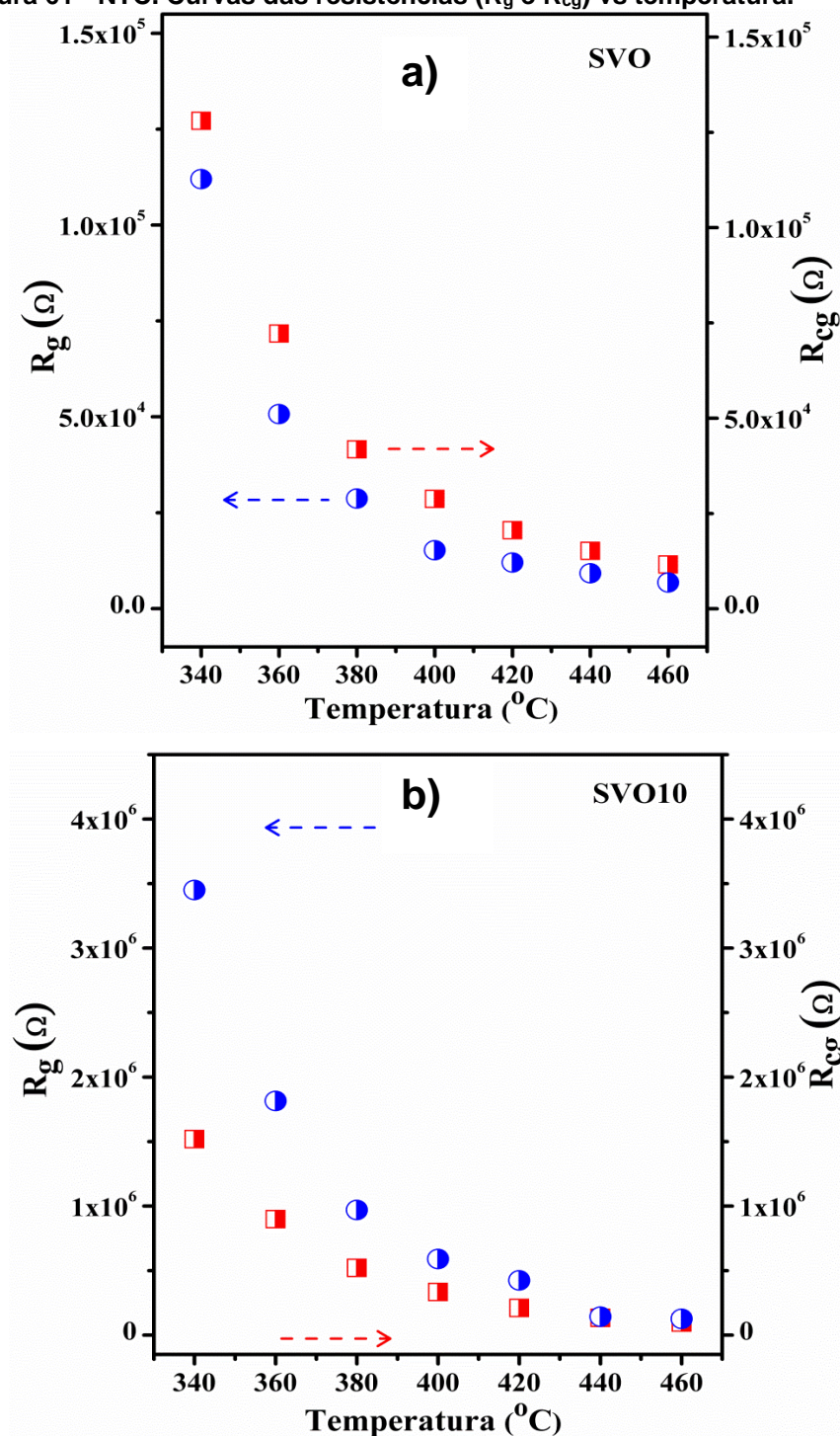
De forma geral, temos baixos valores de TCC para o SVO com o aumento da frequência, isso indica que mesmo as frequências que não obtiveram TCC passando por zero podem zerar (TCC) numa dada frequência intermediária. Já nas adicionadas o processo é inverso, o TCC aumenta com o aumento da frequência, o que indica um valor do TCC igual a zero está numa frequência elevada. Os compósitos SVO10, SVO20, SVO30 e SVO40, além da amostra pura SVO, apresentaram boa estabilidade térmica da capacitância na variação de frequência estudada e podem ser candidatos a serem usados em diversos componentes eletrônicos que atuem pontualmente nas frequências onde o TCC está próximo de zero. Vale ressaltar que, as frequências onde os valores de TCC foram zero, podem ser controladas, alterando a porcentagem de Bi_2O_3 nos compósitos, assim pode-se ter um ajuste fino para determinadas aplicações em RF. Mesmo com um TCC distante de zero, as amostras SVON, encontram aplicações em dispositivos como os sensores térmicos, que necessitam de grandes variações na capacitância e demais propriedades dielétricas.

4.5.5 Análise NTC (termistores)

O ponto de intersecção dos semicírculos com eixo Z' em baixa frequência pode ser considerado, aproximadamente, como a resistência total de grãos e limites de grãos. Verifica-se pelas Tabelas 13 e 14 que a resistência total diminui com o

aumento da temperatura em todas as amostras SVON, tal característica revela um comportamento de um sensor de temperatura do tipo termistor NTC (*Negative Temperature Coefficient*).

Figura 61 - NTC. Curvas das resistências (R_g e R_{cg}) vs temperatura.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 61, mostra às curvas de resistência (R_g e R_{cg}) das amostras SVON em função da temperatura. A evolução do comportamento da resistência é caracterizada por forte dependência da temperatura num comportamento exponencial. Esta característica é compatível com um processo de transferência de carga, saltando entre estados localizados próximos ao topo da banda de valência ou ao centro da banda de condução (V. MARINOVA, V. SAINOV, S. H. LIN, AND K. Y. HSU, 2002)

A evolução da resistência em função da temperatura nas amostras SVON também apresentam características de um material termistor (coeficiente de temperatura negativo), para possíveis aplicações em sondas de temperatura. A relação entre resistência e temperatura para um termistor NTC é expressa por:

$$R_T = R_N \cdot \exp \left[\beta \left(\frac{T_N - T}{TT_N} \right) \right] \quad (4.3)$$

onde R_T é a resistência à temperatura conhecida T , R_N é a resistência à temperatura T_N conhecida e β é um parâmetro característico do termistor. Onde β pode ser derivado da seguinte forma: $\beta = \left[\frac{TT_N}{T_N - T} \right] \ln \left(\frac{R_T}{R_N} \right)$.

Pela análise da Figura 61, fica demonstrado que o coeficiente de temperatura negativo (NTC) é mantido mesmo após a adição em massa de Bi_2O_3 na cerâmica SVO. A espectroscopia de impedância mostra-se uma ferramenta poderosa para investigar os fenômenos de contorno de grão em cerâmicas com características de termistor. Então, podemos afirmar que as propriedades do limite de grão das cerâmicas SVON exibem parâmetros de termistor em altas temperaturas com um coeficiente de temperatura negativo, tão bom quanto ao do interior do grão. A polarização do limite de grão é devida possivelmente a um mecanismo de relaxamento dielétrico de carga espacial.

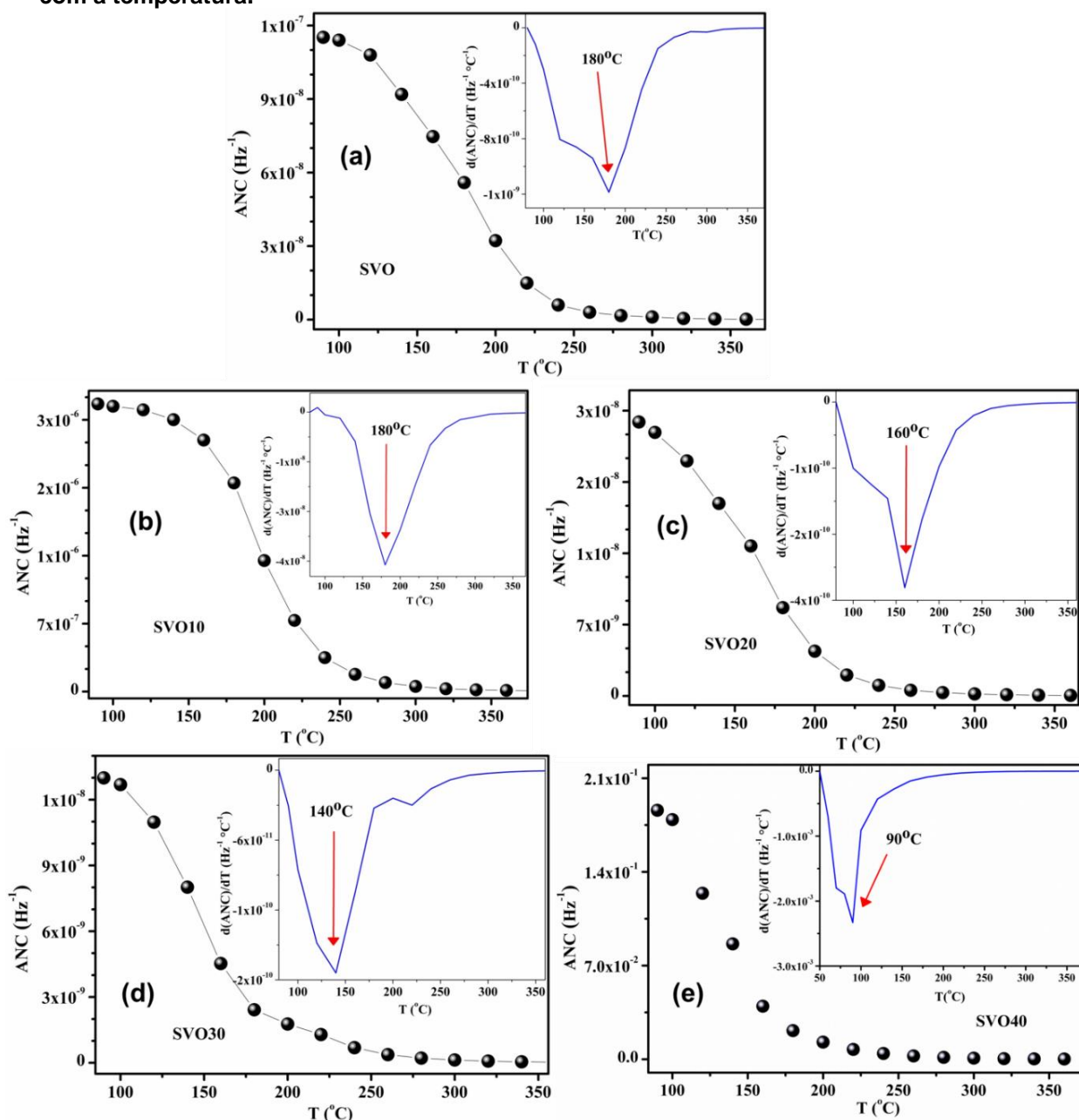
4.6 Estudo da Mudança Normalizada Média (ANC)

Neste estudo comparamos quantitativamente as mudanças ocorridas nas medidas da impedância real (Z') em diferentes temperaturas, através da mudança normalizada média ANC (do inglês, *average normalized change*), foi calculado usando

$\left(\frac{\Delta Z'}{\Delta f}\right)/Z'_0$ onde $\Delta Z' = Z'_s - Z'_\infty$ e $\Delta f = f_\infty - f_s$, Z'_s e Z'_∞ são valores Z' para regiões de alta e baixa frequência, respectivamente. Z'_0 é o valor da parte real da impedância na frequência que foi extraída por extrapolação de Z' em cada temperatura.

A Figura 62 mostra a ANC da impedância real em diferentes temperaturas para todas as amostras SVON (0, 10, 20, 30 e 40% em massa de Bi_2O_3).

Figura 62 - ANC das amostras SVON em função da temperatura com taxa da mudança da ANC com a temperatura.



Fonte: Próprio Autor.

Observa-se que, na região de baixa temperatura (80–120°C), a ANC é menos dependente de temperatura. Com o aumento da temperatura, a ANC apresenta uma diminuição acentuada e, por fim, em torno de 225°C volta a tornar-se independentemente da temperatura. Essa mudança, novamente, confirma a presença de diferentes mecanismos de condução nas regiões de baixa e alta temperatura. A partir dessas observações, concluímos que a densidade das cargas aprisionadas diminui com a temperatura crescente. A curva da derivada da ANC, a qualquer temperatura nos dá informações sobre o número de portadores de carga liberadas, que depende do estado da densidade das cargas aprisionadas (S. SEN, S. K. MISHRA, S.K. DAS, A. TARAFDAR, 2008). Na amostra SVO em cerca de 180°C, ocorre uma mudança na curva da derivada da ANC, vide Figura 62(a), o que indica que a densidade disponível de carga aprisionada desapareceu. Esta temperatura corresponde à mudança do mecanismo de condução na cerâmica SVO.

Em todas as amostras foram identificadas mudanças na curva da derivada ANC, ou seja, a temperatura correspondente à mudança de mecanismo de condução. Percebe-se que o aumento de aditivo presente no compósito cerâmico decresce a temperatura em que ocorre a mudança de condução. Esses resultados explicam a saturação observada nos gráficos da condutividade com o aumento da temperatura e confirma a mudança dos mecanismos de condução.

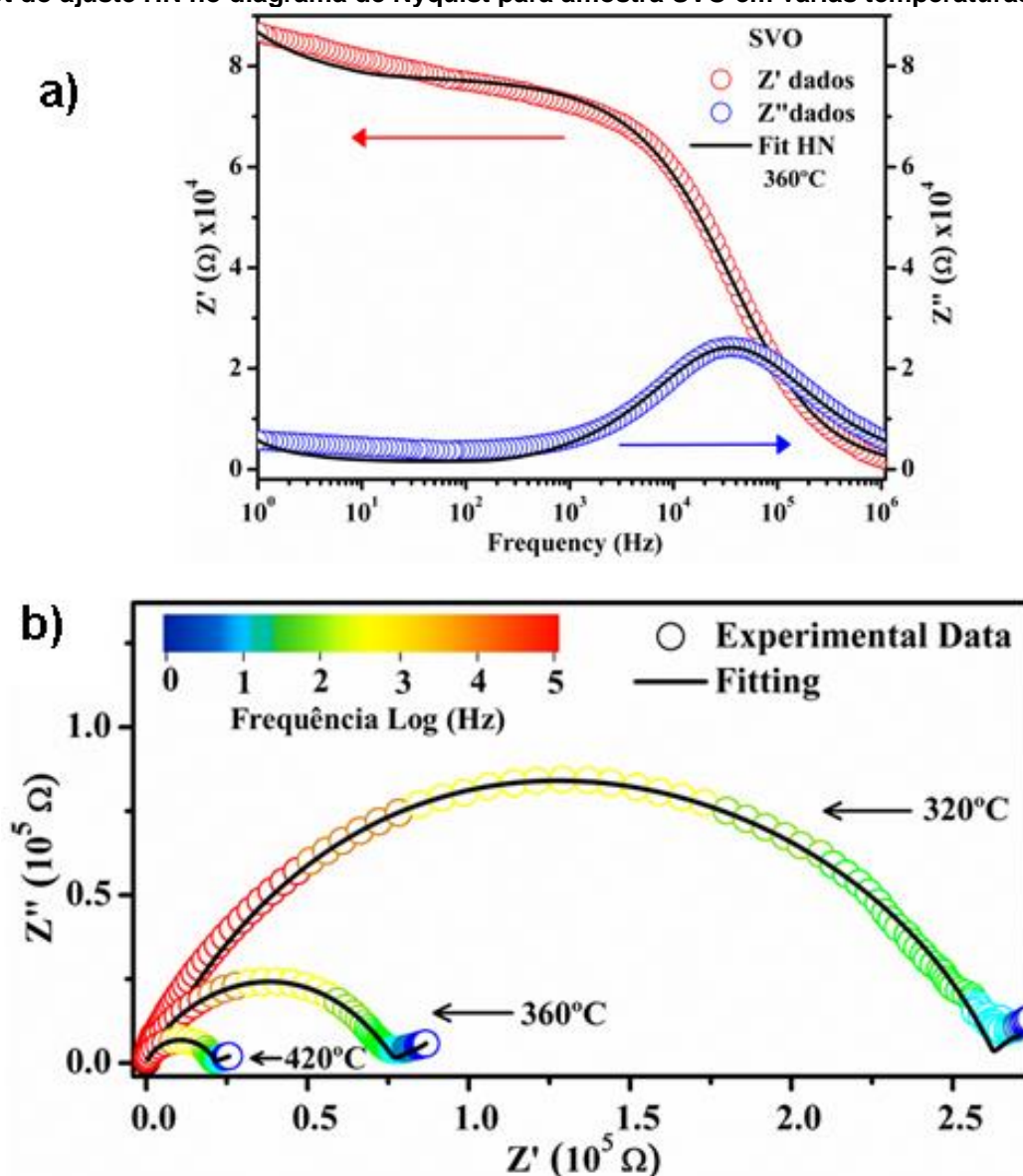
4.7 Modelo de Relaxação (Simulação)

A variação de Z'' vs. Z' em diferentes temperaturas para todas as amostras SVON sugerem a existência do padrão de modelo de relaxação não Debye, com curvas de tipo de relaxação Havriliak-Negami (HN). Os dados experimentais de impedância para as amostras SVO e SVO30 em várias temperaturas foram ajustados ao modelo matemático HN. Para isso, um programa numérico foi elaborado através do software *MATLAB (Graphics)* (“MATLAB. The Language of Technical Computing. Using MATLAB Graphics version 8 Reading: The Mathworks Inc.”, 2010), para ajustar as curvas experimentais do modelo de relaxação dielétrico (HN). A equação empírica de Havriliak-Negami é mais geral e engloba as equações Cole-Cole e Cole-Davidson. A equação de HN é escrita como:

$$Z^* = Z_{\infty} + \frac{Z_s - Z_{\infty}}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^{\beta}} \quad (4.4)$$

Na qual $(1 - \alpha)$ e β são as duas constantes previamente definidas nas equações de Cole-Cole e Cole-Davidson. Assim, o expoente α produz o alargamento da curva de Z' enquanto a constante β introduz a assimetria do pico na curva de Z'' . No caso particular de $\beta = 1$ a equação de Havriliak-Negami se reduz a equação de Cole-Cole e se $\alpha = 0$ ela se reduz a equação de Cole-Davidson e quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$ obtém-se a equação de Debye (TERUYA, 2008).

Figura 63 - (a) Curvas de ajuste dos dados experimentais para Z' e Z'' em função da frequência. (b) Plot do ajuste HN no diagrama de Nyquist para amostra SVO em várias temperaturas.

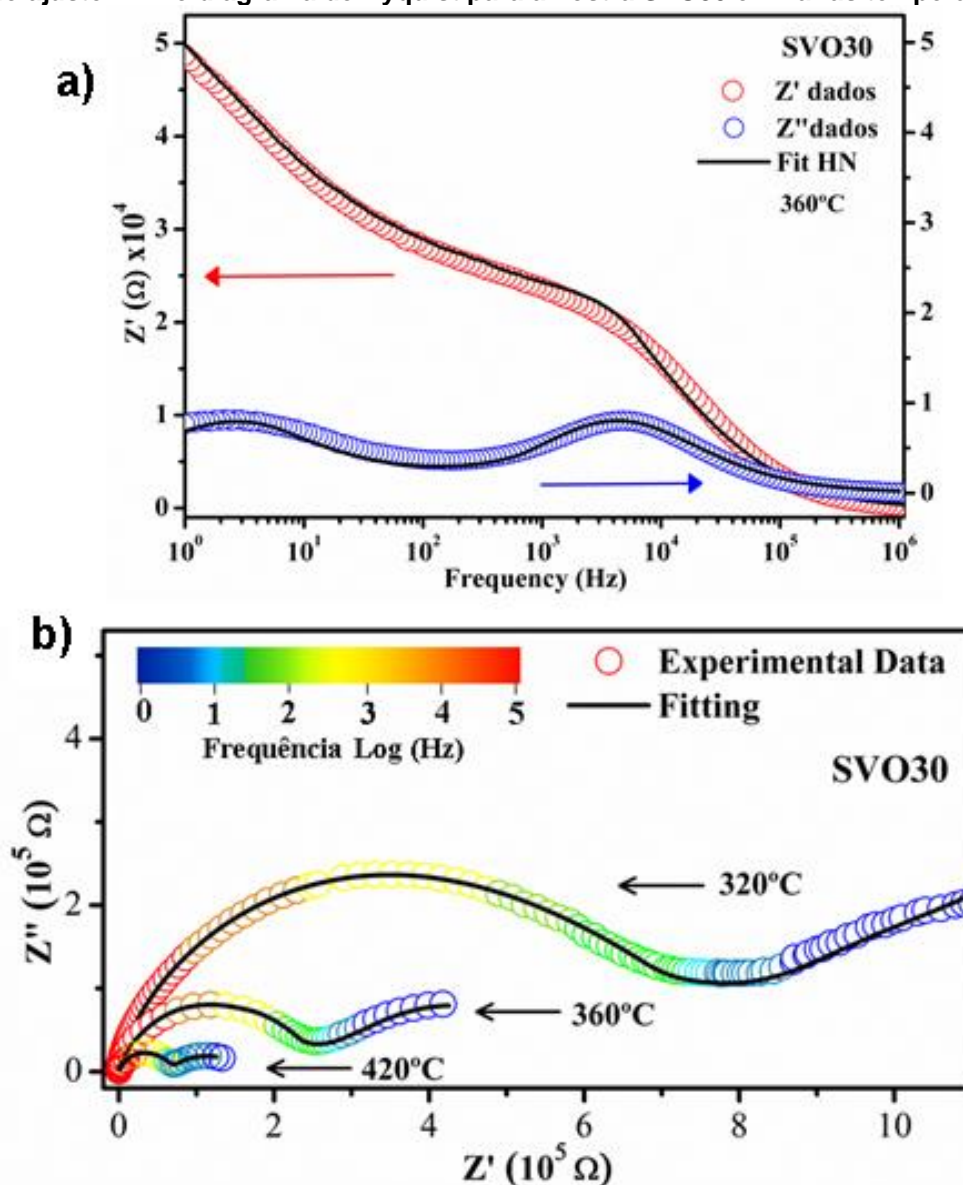


Fonte: Próprio Autor.

Nas Figuras 63 e 64 mostram a linha sólida (cor preta) que representa a função de ajuste HN, enquanto as esferas coloridas representam os dados experimentais de Z' x Z'' em função da frequência (escala de frequência log.).

Na Tabela 18 temos os dados dos parâmetros da simulação para a função de ajuste do modelo Havriliak-Negami das amostras analisadas na simuladas.

Figura 64 - (a) Curvas de ajuste dos dados experimentais para Z' e Z'' em função da frequência. (b) Plot do ajuste HN no diagrama de Nyquist para amostra SVO30 em várias temperaturas.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 18 - Parâmetros da simulação HN das amostras SVO e SVO30.

Amostra	T (°C)	Z_s	Z_∞	τ	α	β	σ
SVO	320	2.74×10^5	117	2.21×10^{-5}	0.260	0.881	1.1×10^{-7}
	360	8.67×10^4	131	4.49×10^{-6}	0.282	0.980	3.2×10^{-7}
	420	2.57×10^4	162	1.1×10^{-6}	0.275	0.997	1.1×10^{-7}
SVO30	320	1.22×10^6	104	2.72×10^{-5}	0.365	0.988	1.1×10^{-5}
	360	4.87×10^5	117	9.0×10^{-6}	0.358	0.998	6.0×10^{-6}
	420	1.39×10^5	153	2.21×10^{-6}	0.335	0.997	1.6×10^{-6}

Fonte: Próprio Autor.

4.8 Antena de Monopolo Carregada com DRA (HFSS)

As DRAs (do inglês: *Dielectric Resonator Antenna*) cilíndricas fabricadas do compósito cerâmico SVON foram analisadas no modo de propagação $HE_{11\delta}$. As constantes dielétricas relativas e as perdas dielétricas obtidas no Hakki-Coleman foram utilizadas para simular os resultados experimentais no programa HFSS (*High Frequency Sfructure Simulator da Ansoft*). Os dados experimentais foram realizados por um analisador de rede HP8716ET, para medirmos a perda de retorno em função da frequência e a impedância de entrada em torno do primeiro modo $HE_{11\delta}$. Os resultados de cada amostra estão inseridos nas Tabelas 19, 20 e 21. A perda de retorno das DRAs em função da frequência, simulada no HFSS, pode ser observada na Figura 65. Como todas as amostras irradiaram com perda de retorno abaixo de -10dB, isso indica que as DRAs podem ser utilizadas para fins comerciais e pesquisas tecnológicas (PETOSA A.; ITTIPIBOON A.; ANTAR Y.M.M.; ROSCOE D.; CUHACI M., 1998).

Tabela 19 - Medidas experimentais da constante dielétrica e fator de qualidade das amostras sinterizadas SVO a 1050°C e SVON (N=10, 20, 30, 40) a 900°C/4h.

Amostra	$Qxf_r(GHz)$	Q	ϵ'_r	$BW(10dB - MHz)$	$f_r(GHz)$
SVO	10841,66	2425,97	14.82	66,0	4,469
SVO10	742,45	145,55	13.04	87,7	5,101
SVO20	1366,74	247,33	13.00	120,8	5,526
SVO30	648,83	37,06	16.06	119,6	5,425
SVO40	196,00	35,27	18.53	110,8	5,557

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 20 - Frequência de ressonância (f_r), largura de banda (BW) em -10 dB com valores experimentais (Exp.) e simulados (Num) das DRAs SVON.

Antenas	f_r (GHz)			BW (MHz)		
	Exp.	Num.	Erro (%)	Exp.	Num.	Erro (%)
SVO	4,469	4,467	0,04	66,0	67,5	2,22
SVO10	5,101	5,097	0,08	87,7	87,6	0,11
SVO20	5,526	5,528	0,04	120,8	120,3	0,41
SVO30	5,425	5,428	0,05	119,6	117,3	1,96
SVO40	5,557	5,556	0,01	110,8	109,9	0,81

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 21 - Perda de retorno em dB para as antenas com os valores do fator de qualidade correspondentes.

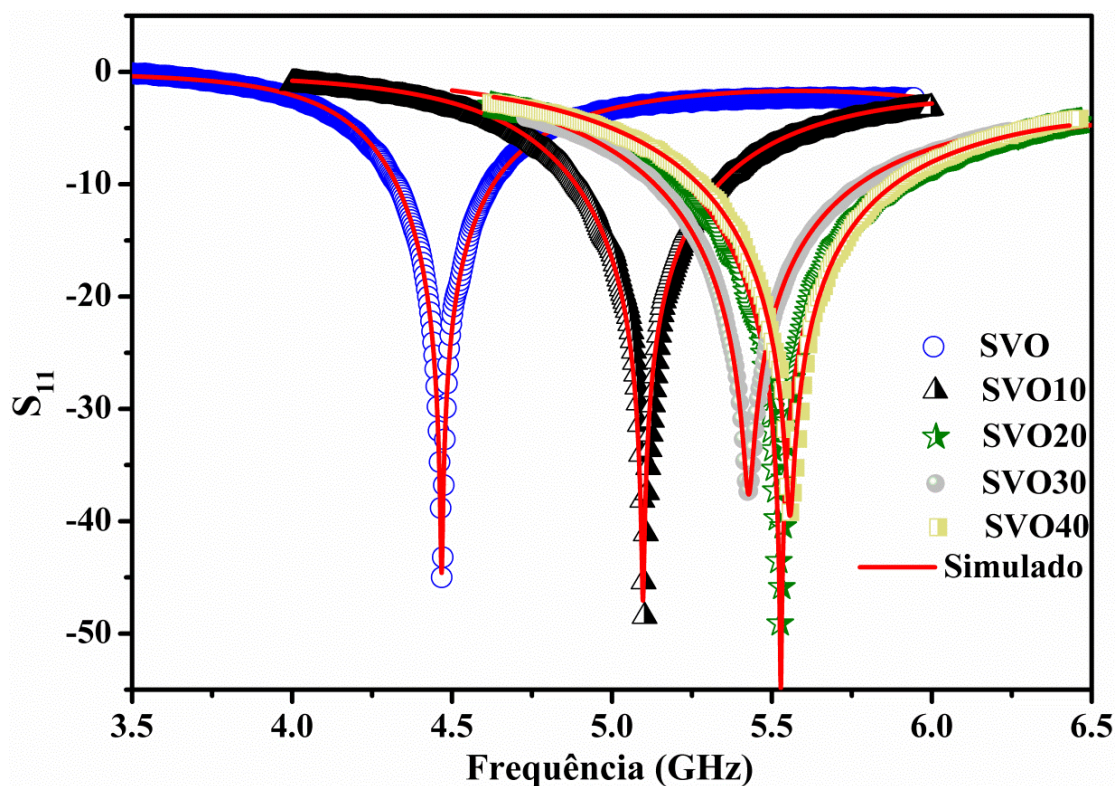
Antenas	Perda de Retorno			Q_d
	Exp.	Num.	Erro (%)	
SVO	-46,12	-44,59	3,43	2425,97
SVO10	-50,50	-47,09	7,24	145,55
SVO20	-49,12	-54,86	10,4	247,33
SVO30	-37,43	-37,60	0,50	37,06
SVO40	-39,39	-39,50	0,28	35,27

Fonte: Próprio Autor.

Uma observação importante na análise do gráfico da Figura 65 é que as amostras SVON (com adição) deslocam-se para frequências maiores de operação em relação ao SVO por apresentar uma variação nas lacunas de ar vertical e horizontal de forma crescente (e_1 e e_2), limitando as medidas de maior concentração de aditivo entorno de 5,5 GHz.

As medidas da simulação estão registradas na Tabela 22. Com esse sistema, é possível obter uma antena que opere na faixa de frequência de 4,25 a 5,75 GHz. Na tabela 22, encontramos os parâmetros utilizados na simulação com o HFSS onde o e_1 é a lacuna de ar (*gap*) vertical correspondente a altura h da DRA cilíndrica e o e_2 é a lacuna de ar entre a DRA e o plano de terra.

Figura 65 - Perda de retorno para as DRAs das amostras SVON experimental, ajuste pela simulação numérica HFSS.



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 22 - Parâmetros utilizados na simulação com o software HFSS.

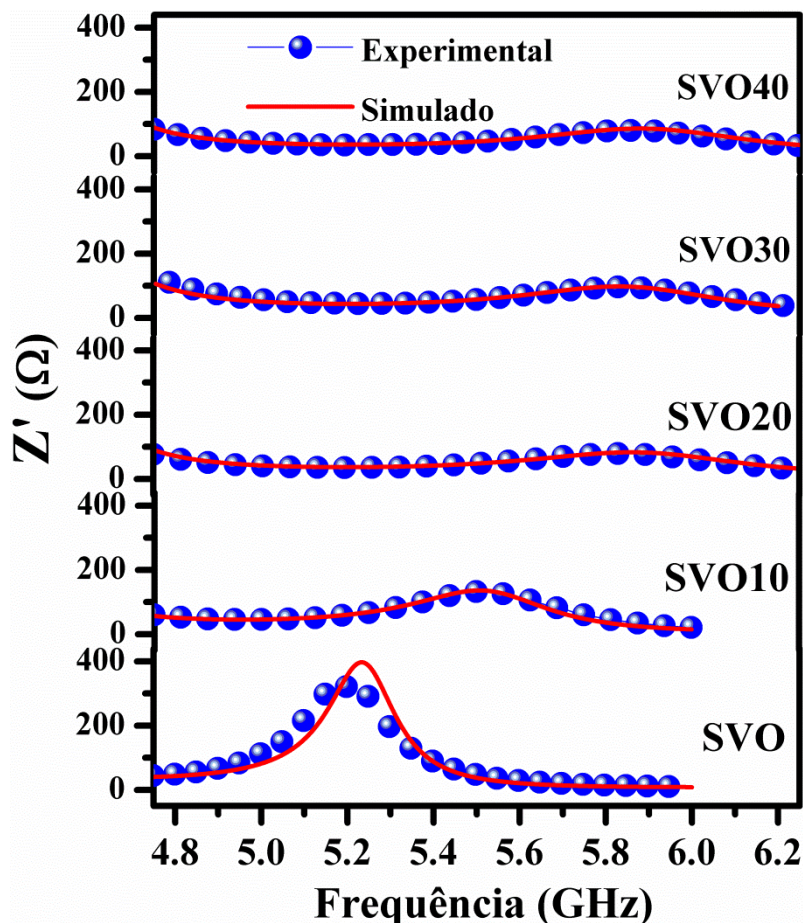
Antenas	e_1 (μm)	e_2 (μm)	a (mm)	h (mm)	ϵ'_r	$\tan \delta$
SVO	133,07	84	7,45	8,34	14,27	$3,87 \times 10^{-4}$
SVO10	12,3	10	7,70	6,93	11,00	$6,94 \times 10^{-3}$
SVO20	35,95	41	7,509	7,113	9,424	$1,60 \times 10^{-2}$
SVO30	97	318	7,48	6,0574	15,088	$4,5 \times 10^{-2}$
SVO40	240	650	7,379	5,5644	18,533	$2,84 \times 10^{-2}$

Fonte: Próprio Autor.

É possível observar que a perda de retorno para os dados simulados nos gráficos está em concordância com os valores medidos na faixa de frequência experimental estudada. As tabelas: 20 e 21 resumem as informações mais importantes das curvas mostradas na Figura 65. A partir da tabela 20, pode-se observar que a largura de banda a -10dB das antenas produzidas estão na faixa de 66 a 110 MHz de acordo com os dados experimentais, e assim, essas antenas são classificadas como antenas de banda larga. Com base nos resultados, também é

observado erros bem menores do que 1% (próximos de zero) na estimativa da frequência de ressonância (Tabela 20).

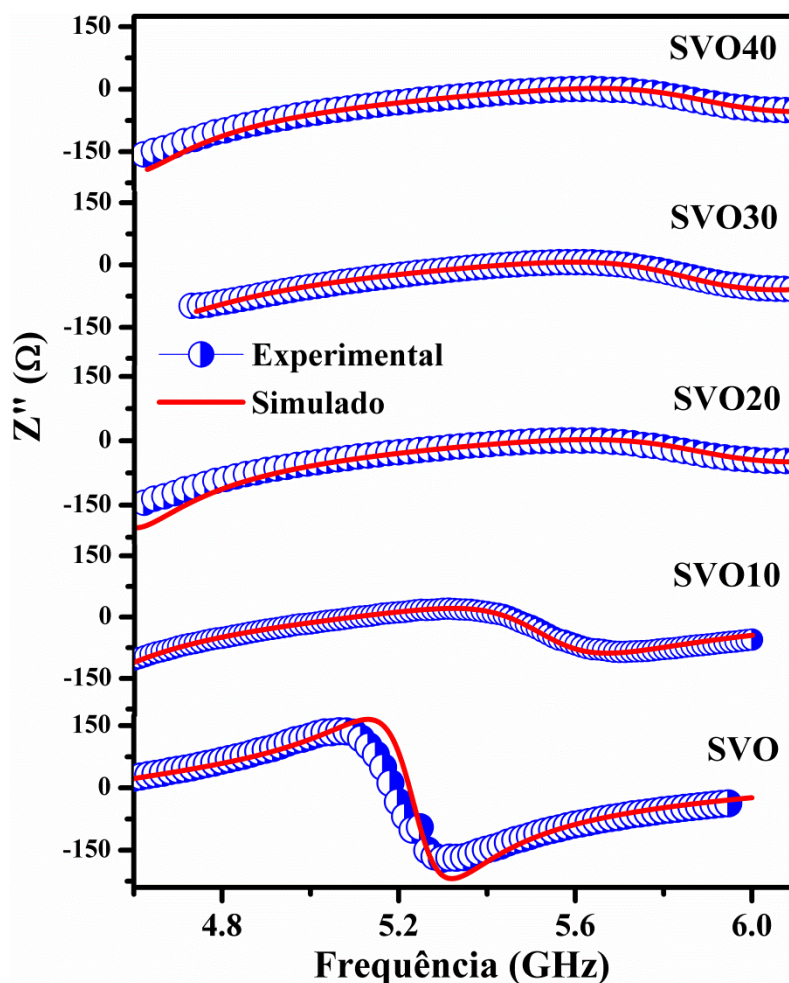
Figura 66 - Impedância da parte real experimental e simulada dos ressoadores dielétricos.



Fonte: Próprio Autor

As figuras 66 e 67, mostram a impedância de entrada experimental e simulada para as amostras SVON. Através destas figuras, percebe-se que a diferença entre as medidas experimentais e simuladas são pequenas. No caso do SVO, por exemplo, o ajuste é quase perfeito, possuindo apenas um pequeno deslocamento na frequência do pico de ressonância, o que possibilita uma pequena variação na intensidade da perda de retorno.

Figura 67 – Impedância da parte imaginária, experimental e simulada dos ressoadores dielétricos.



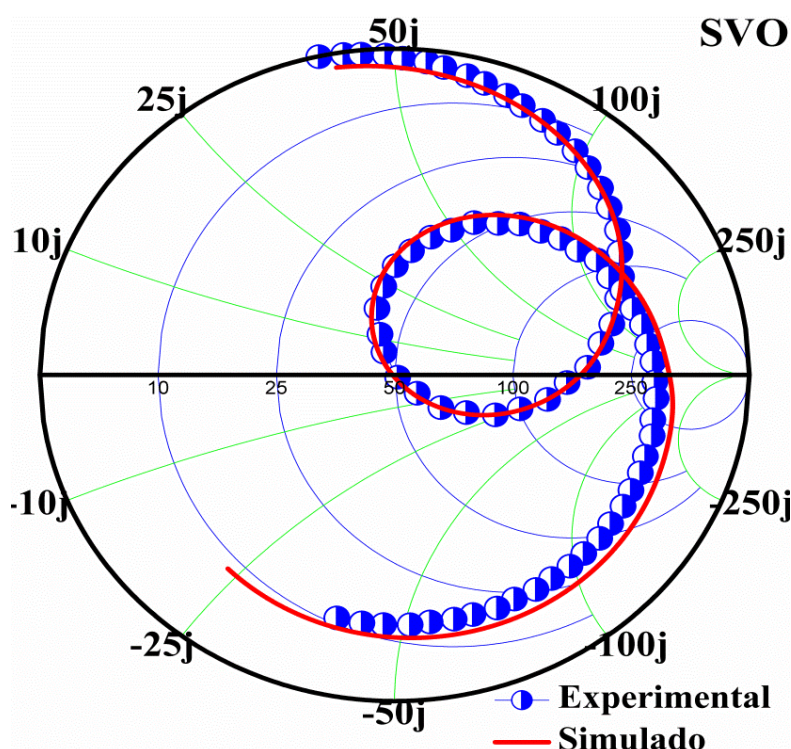
Fonte: Próprio Autor

As Figuras 68 a 72 exibem as cartas de Smith das amostras SVON, onde podemos observar o ajuste entre as curvas experimentais e simuladas, e ver a influência da perda na proximidade das curvas de impedância de entrada. Verificado anteriormente o bom ajuste das impedâncias, este comportamento se conserva nas Cartas de Smith.

Analisando o laço da Carta de Smith da amostra SVO (Figura 68), verifica-se a tendência para valores mais positivos da reatância, indicando que na ressonância desta amostra apresenta um significativo comportamento indutivo. Além desse aspecto, o laço para o SVO encontra-se na região de maior resistência. Nas amostras com adição (Bi_2O_3), todas as curvas tendem para valores situados na região abaixo do eixo real, o que indicam um comportamento mais capacitivo. Os resultados obtidos para as amostras estudadas podem ser consultados na Tabela 23.

Através da carta de Smith determinamos a impedância do SVO, o módulo do coeficiente de reflexão obtido foi de 0,006 significando que houve uma baixíssima perda por reflexão e que constitui um resultado importante para muitas aplicações em dispositivos de microondas. A eficiência de reflexão calculada foi de 99,9%. Enquanto o coeficiente de onda estacionária de tensão que é um importante parâmetro de qualidade, foi medida em $VSWR=1,0128$. Se obtivermos um $VSWR=1$, isto significa que toda a potência é transmitida pela antena e não há reflexão.

Figura 68 - Carta de Smith do SVO com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.



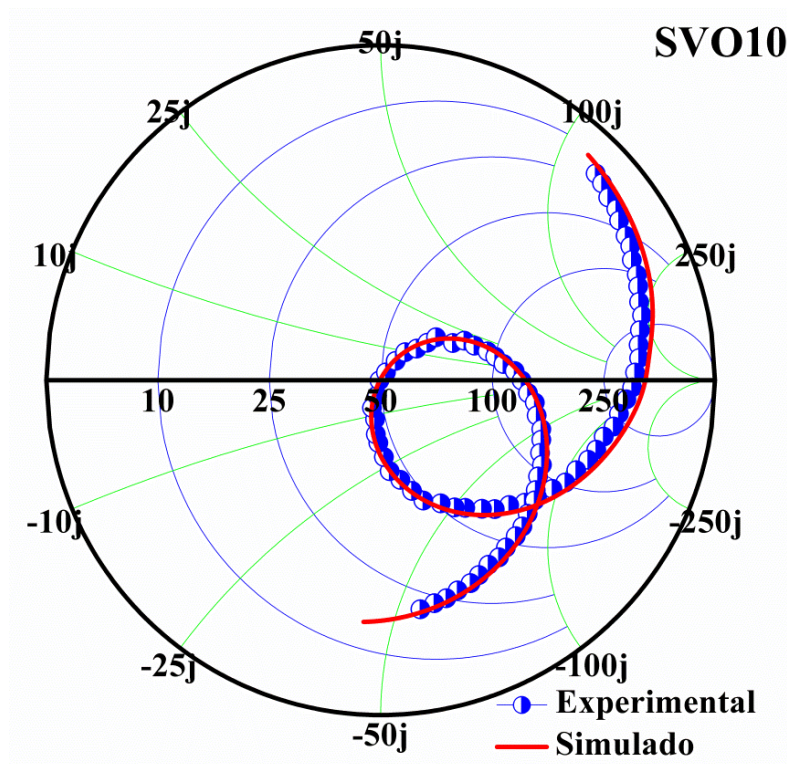
Fonte: Próprio Autor.

Tabela 23 - Características da linha de transmissão para os pontos observados na carta de Smith das amostras estudadas.

Amostras	$R(\Omega)$	$X(\Omega)$	Frequência (GHz)	VSWR	$ \Gamma $	$e_r(\%)$
SVO	49,52	-0,0746	4,4676	1,0128	0,006	99,99
SVO10	49,90	0,0273	5,097	1,002	0,001	99,99
SVO20	50,08	-0,1593	5,5279	1,0036	0,002	99,99
SVO30	51,03	-17,536	5,428	1,0267	0,013	99,98
SVO40	50,55	-0,909	5,557	1,0214	0,010	99,99

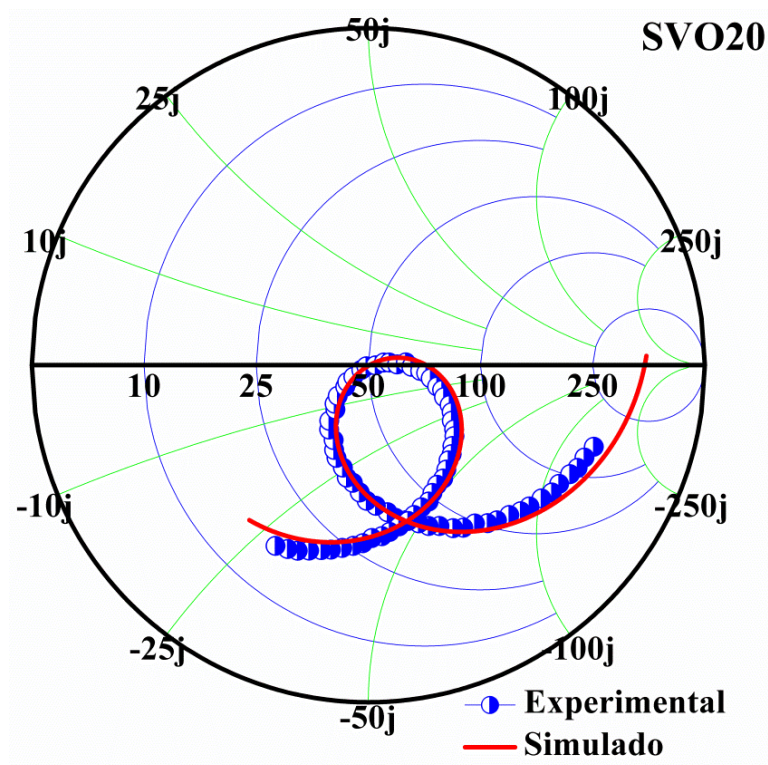
Fonte: Próprio Autor

Figura 69 - Carta de Smith do SVO10 com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.



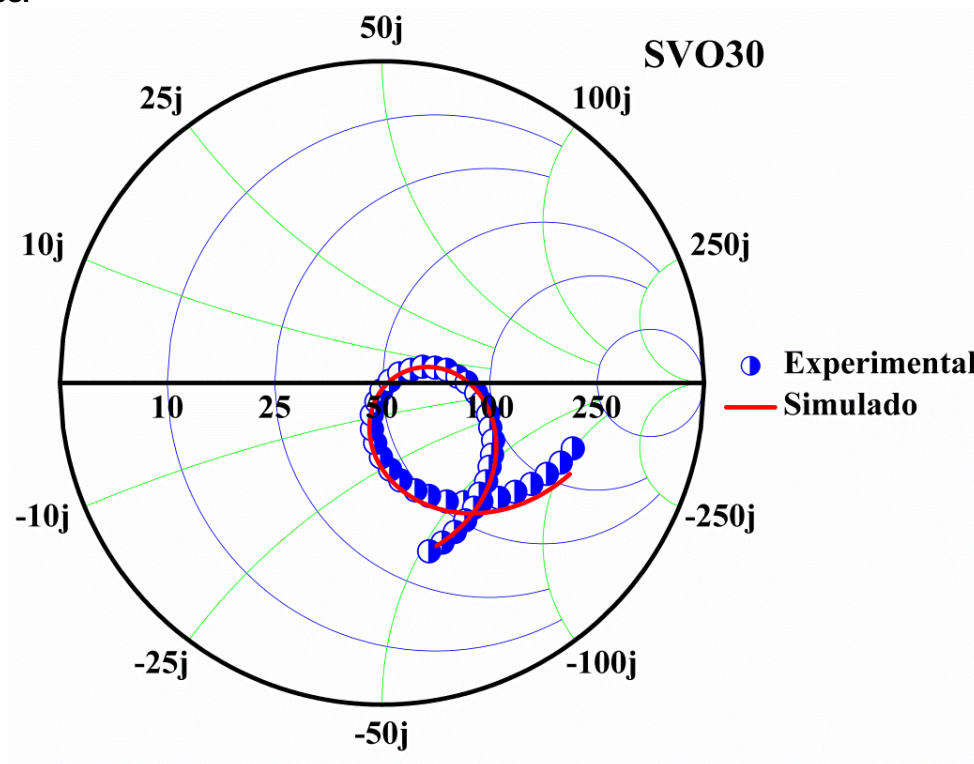
Fonte: Próprio Autor.

Figura 70 - Carta de Smith do SVO20 com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.



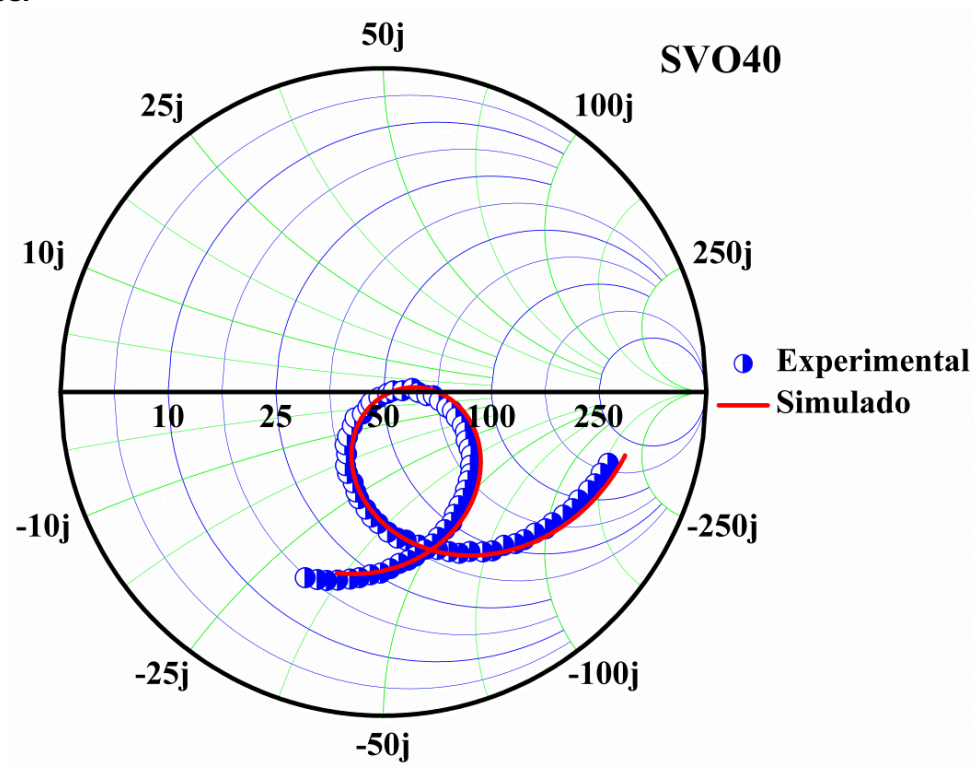
Fonte: Próprio Autor.

Figura 71 - Carta de Smith do SVO30 com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.



Fonte: Próprio Autor.

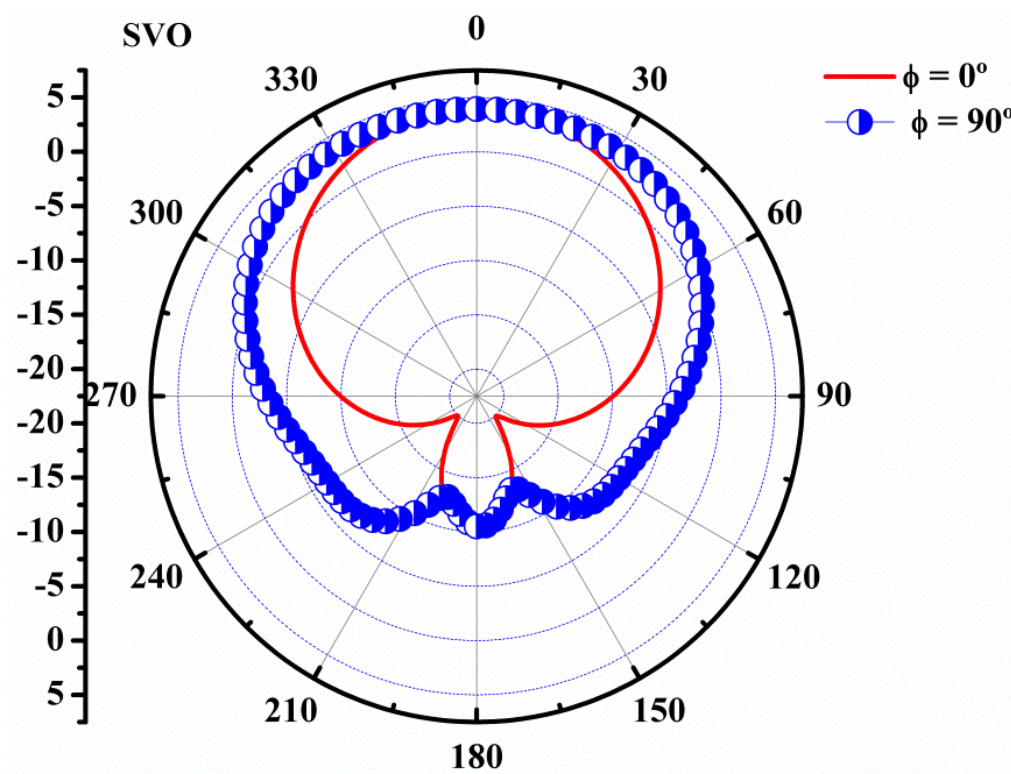
Figura 72 - Carta de Smith do SVO40 com impedância de entrada. Dados experimentais e simulados.



Fonte: Próprio Autor.

A variação da densidade de energia pela posição angular é determinada pelo tipo e modelo da antena, e pode ser graficamente representada pelo perfil de radiação. As Figuras 73 a 75 mostram os perfis de radiação dos componentes E_θ e E_ϕ , nos planos E e H, construídos a partir da simulação numérica do SVO (puro), SVO30 e SVO40, respectivamente. A simetria dos perfis dos campos está localizada no alimentador ($\phi = 0^\circ$). Nas três amostras analisadas das Figuras 73 a 75, os padrões de radiação nos planos verticais em $\phi = 0^\circ$, apresentam certa assimetria quando comparados os lóbulos da esquerda e da direita dos gráficos. Isso se dá ao fato do posicionamento da amostra que, no plano de radiação xz ($\phi = 0^\circ$), influenciará o lado esquerdo do gráfico, onde está posicionada no plano e onde provoca um deslocamento do campo por conta da sua permissividade. O plano vertical yz ($\phi = 90^\circ$) é menos influenciado por estar passando atrás das amostras.

Figura 73 - Padrões de radiação de campo dos planos verticais, onde $\phi=0^\circ$ e $\phi = 90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° , para a amostra SVO

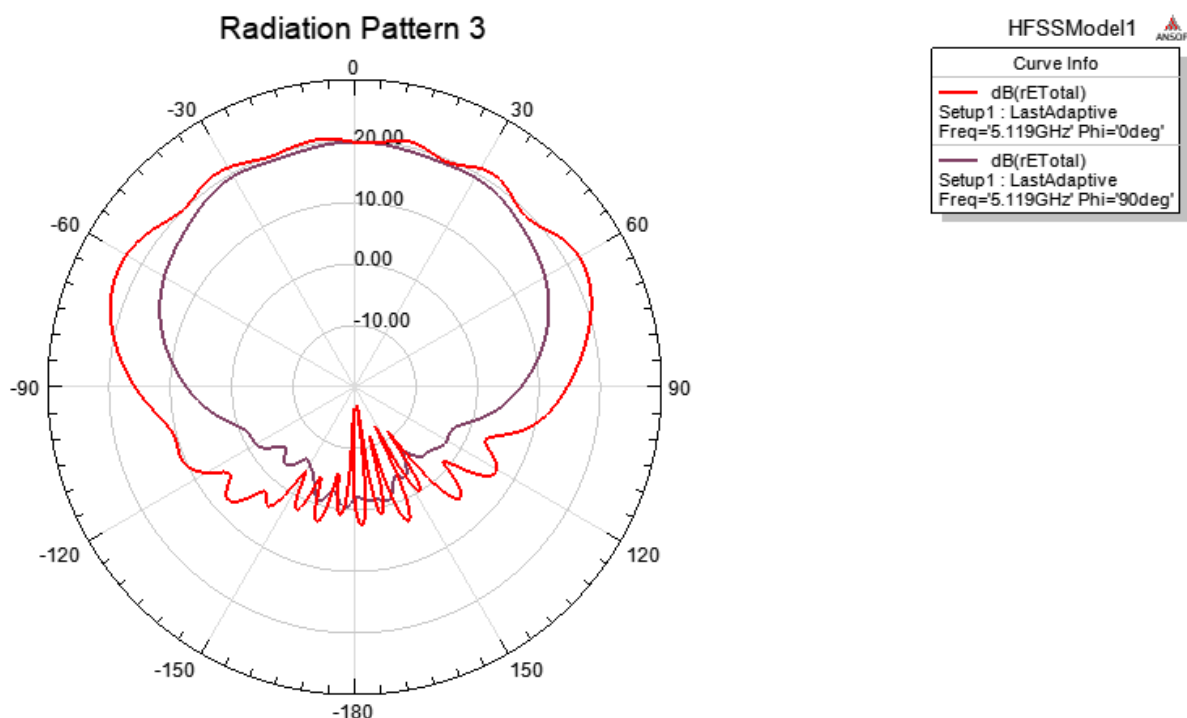


Fonte: Próprio Autor.

Para detalhar os resultados de forma mais precisa, são apresentados na Tabela 24 os valores da análise de campo distante calculados pelo HFSS, como ganho, diretividade, eficiência e potência radiada das amostras SVON.

Podem-se deduzir com base nos valores apresentados da tabela 22 que a permissividade influi bastante nos resultados da Tabela 24. É verificado que a frequência de ressonância, a largura de banda, o ganho e a eficiência, tende a diminuir com o aumento da permissividade. A diretividade evidencia que as amostras operam como antenas direcionais, já que estas apresentam diretividade maior do que as antenas do tipo dipolo de meia-onda, que tem diretividade próxima a 2 dB.

Figura 74 - Padrões de radiação de campo dos planos verticais, onde $\varphi=0^\circ$ e $\varphi = 90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° , para SVO30.



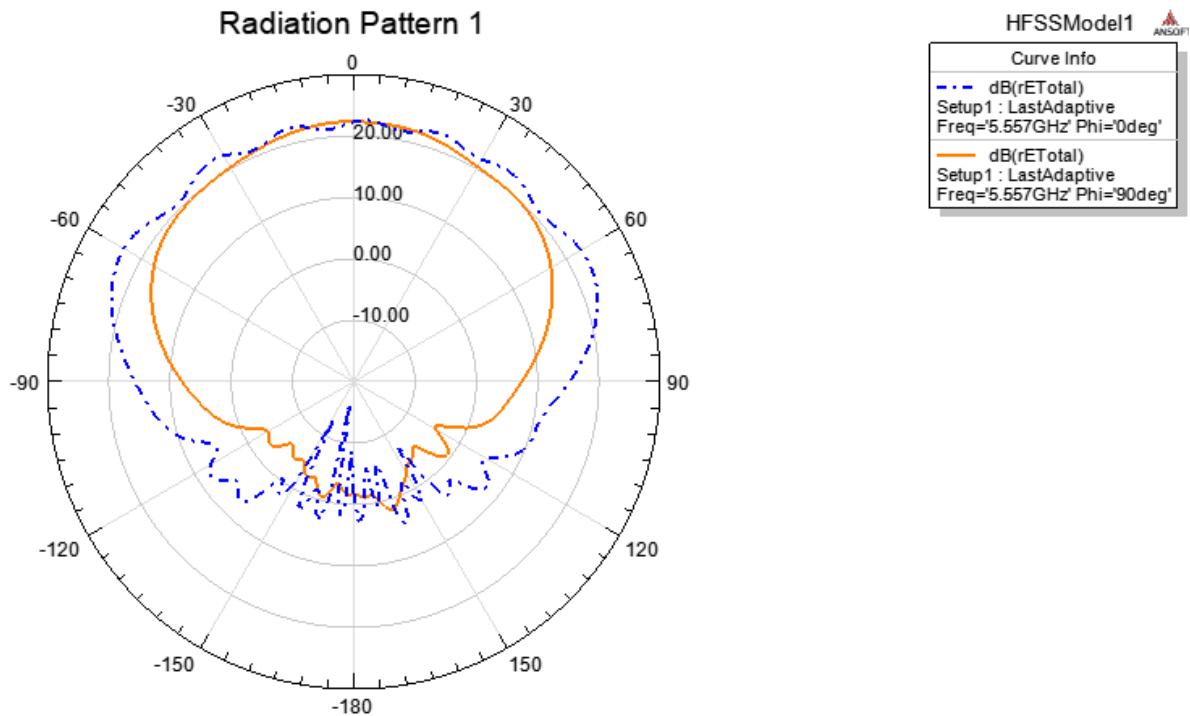
Fonte: Próprio Autor.

Tabela 24 - Ganho, diretividade, eficiência de radiação e potência radiada das amostras (ângulo $\theta=0^\circ$).

Amostras	$G(dB)$	$D(dB)$	$e_{cd}(\%)$	$P_{rad}(mW)$	$P_{ent}(mW)$
SVO	6,08	6,09	99,81	910,13	910,15
SVO10	5,75	6,014	94,14	980,43	910,01
SVO20	5,58	6,036	90,09	888,99	990,98
SVO30	5,48	6,41	80,65	806,36	999,83
SVO40	5,70	6,152	90,00	899,35	999,89

Fonte: Próprio Autor.

Figura 75 - Padrões de radiação de campo dos planos verticais, onde $\varphi=0^\circ$ e $\varphi=90^\circ$ são apresentados em função de θ variando de 0 a 360° , para SVO40.



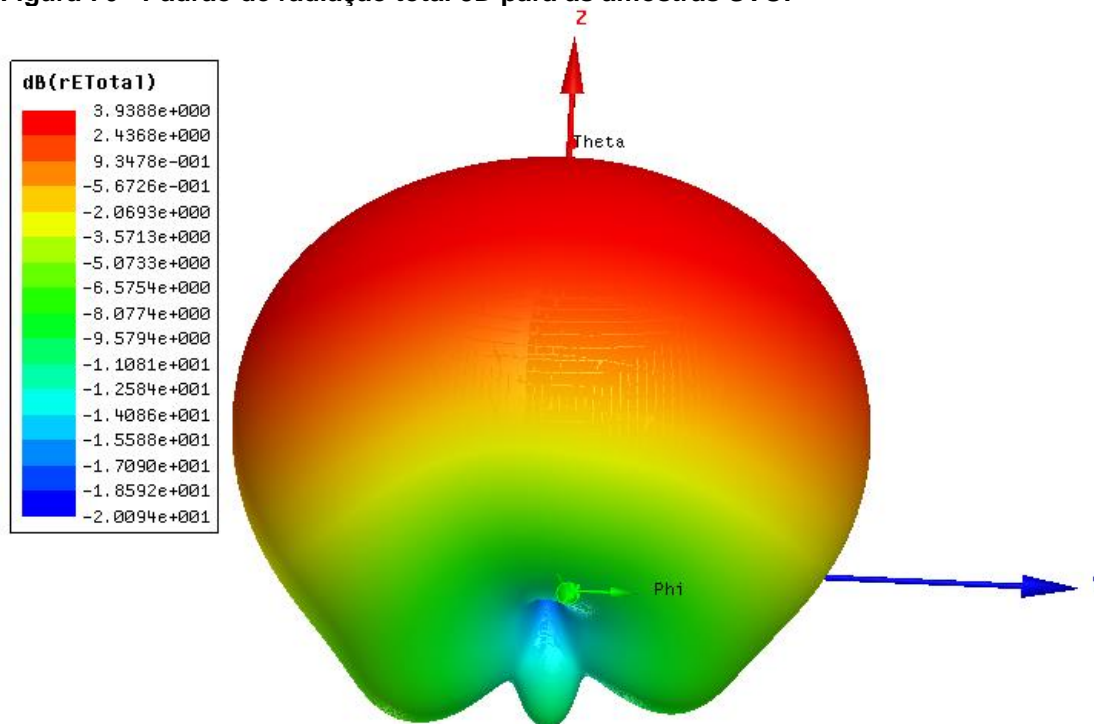
Fonte: Próprio Autor.

As Figuras 76 a 78 apresentam os padrões de radiação total em 3D das amostras SVO, SVO30 e SVO40. Estes gráficos mostram outra forma de averiguar o que foi apresentado nas Figuras 73 a 75, porém de forma mais completa, já que o gráfico 3D não é restrito aos ângulos mostrados anteriormente ($\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ ou $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$).

As amostras SVON aplicada em DRAs, visto os expressivos resultados das Tabelas 20 e 24, demonstraram que é possível de serem adotadas em algum projeto e/ou aplicação em micro-ondas. Essa confirmação está baseada em suas frequências de ressonância, ganho e diretividade próximos e/ou superiores a 80%. Podendo ser aplicadas por exemplo; em telefonia móvel e GPS, visto que estas aplicações se encontram próximas a suas faixas de frequências averiguadas. Neste estudo também fica o registro para trabalhos futuros, remodelar as peças de DRAs com objetivo de um rearranjo de dimensões e de composição para ampliar ainda mais a possibilidade de aplicações. Um exemplo destas possibilidades é a fabricação da amostra SVON de composição de 6,5% de Bi_2O_3 , que a partir da projeção e modelagem matemática, teria o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância zero ou bem próximo

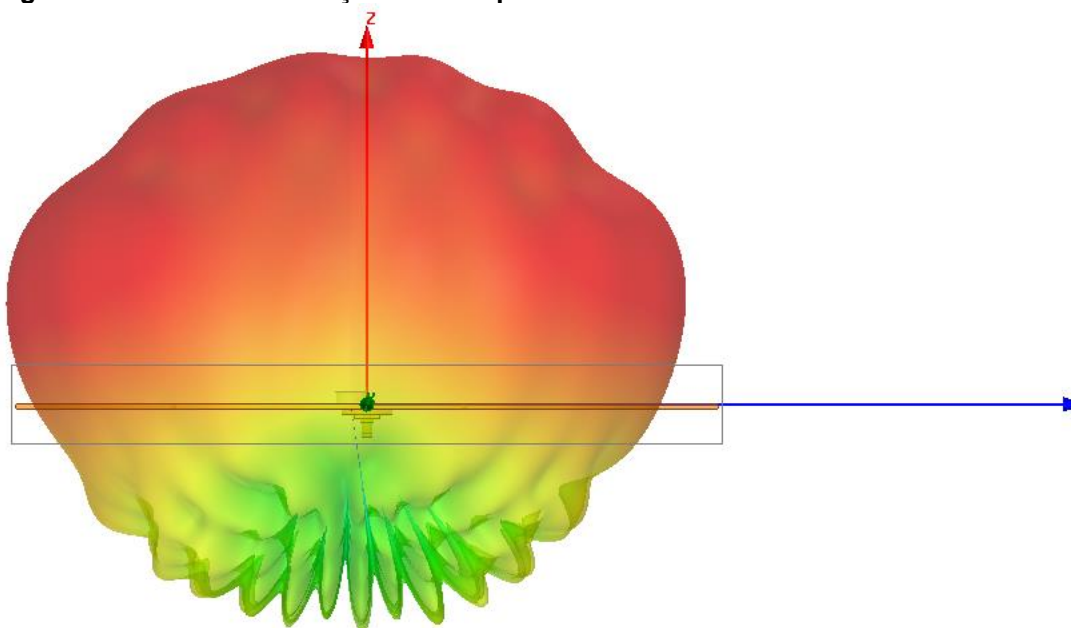
de zero. O que lhe daria condições a atuar, por exemplo; em “array” de antenas de comunicação em satélites.

Figura 76 - Padrão de radiação total 3D para as amostras SVO.



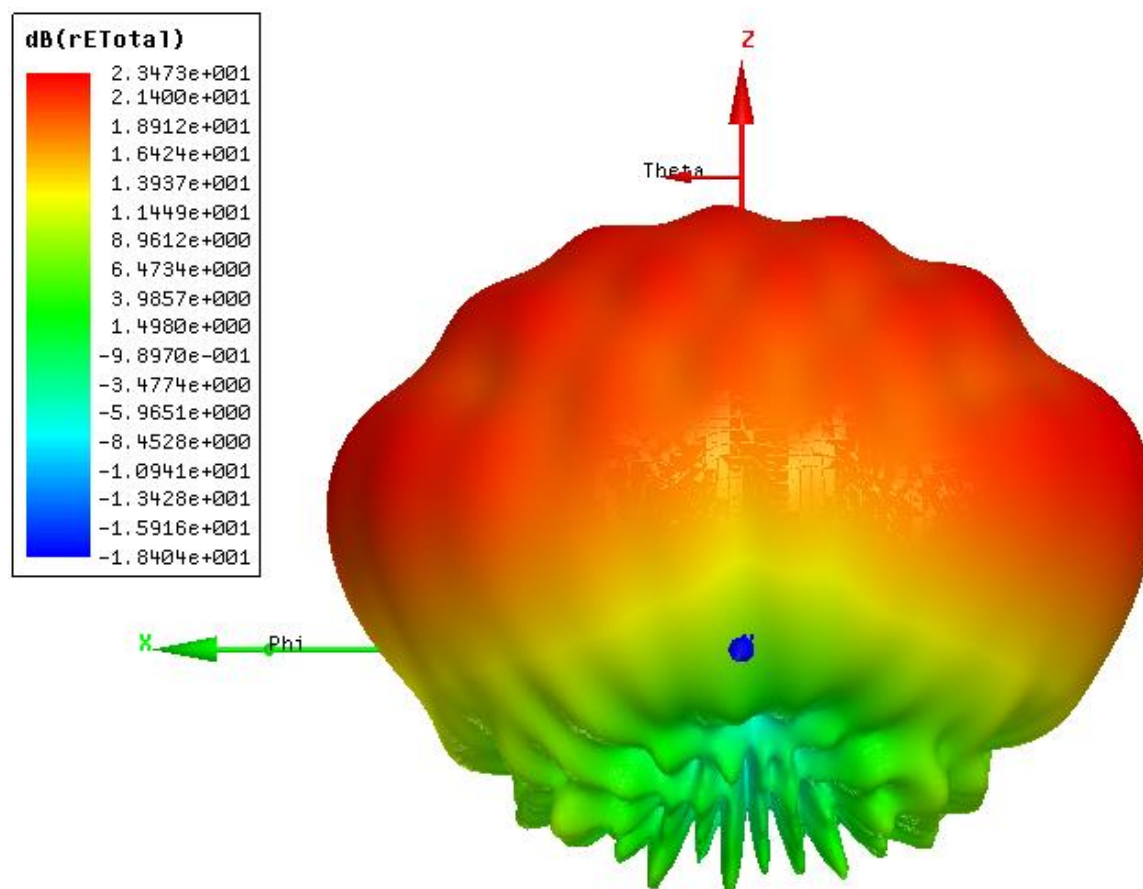
Fonte: Próprio Autor.

Figura 77 - Padrão de radiação total 3D para as amostras SVO30.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 78 - Padrão de radiação total 3D para as amostras SVO40.



Fonte: Próprio Autor.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho as propriedades estruturais, elétricas e dielétricas das cerâmicas SVON (N=0, 10, 20, 30 e 40% em peso de Bi_2O_3), foram investigadas com o objetivo de obtermos materiais cerâmicas com alta permissividade dielétrica, baixas perdas e ótima estabilidade térmica para uso em componentes de rádio frequência (RF) e micro-ondas (μW). Este trabalho descreve pela primeira vez na literatura científica a síntese do SVO por reação em estado sólido, confirmada por XRD, refinamento de Rietveld e espectroscopia Raman. O processo de sinterização (1050°C) demonstrou eficiência na densificação, enquanto a morfologia da superfície (MEV) mostrou uma cerâmica com grãos compactos, comprovando a cerâmica de fase densa e pura, como desejado para aplicações em RF e μW . As amostras SVON foram sinterizadas à temperatura de 900°C por 4 h e identificadas por difração de raios X e espectroscopia Raman. Com propriedades elétricas analisadas por espectroscopia de impedância (IS). A matriz cerâmica SVON (adicionadas de Bi_2O_3) foi projetada e desenvolvida integralmente a partir de suas matérias primas (óxidos) no laboratório de pesquisa LOCEM da UFC de forma pioneira relatada no escopo desse trabalho (tese).

Nas medidas elétricas feitas com o SVO em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), obtivemos constante dielétrica gigante na região de baixa frequência, esse estudo foi publicado na comunidade científica pelo periódico ECS, do inglês *J. Solid State Sci. Technol*, (BATISTA et al., 2017b). Nas amostras SVON também obtivemos altos valores para constante dielétrica, por exemplo, na medida SVO40 obtivemos $\epsilon' = 178,44$ para a frequência de 100 kHz. Também foram encontradas medidas satisfatórias quanto às perdas dielétricas para o SVO30 em 33,69 MHz com valor de $\tan \delta = 2,19 \times 10^{-4}$. A perda dielétrica das cerâmicas SVON é relativamente alta a baixa frequência por causa da condutividade, e aumentam significativamente para as amostras com maior porcentagem de adição de Bi_2O_3 .

As medidas das propriedades dielétricas das amostras obtidas com a frequência fixa de 100 kHz mostraram uma alta constante dielétrica na amostra SVO em 200°C com valor de $\epsilon' = 76,4$ e uma baixa perda dielétrica com valor de $\tan \delta = 5,4 \times 10^{-3}$, observamos que a perda dielétrica aumenta com a elevação da temperatura em baixas frequências. A estabilidade térmica capacitiva para o SVON pode ser obtida

com a adição em massa de Bi_2O_3 próxima de 2%, possibilitando obter um TCC ~ 0 ppm/ $^\circ\text{C}$, que é ideal para aplicações em dispositivos em RF.

O processo de relaxação termicamente excitado foi identificado pela condutividade e pelo espectro de impedância imaginária (Z''), com energia de ativação (E_a) de 0,85 eV na fase pura, com valores também calculados nas amostras adicionadas de Bi_2O_3 . Os estudos dielétricos da cerâmica SVO apresentaram uma constante dielétrica gigante na região de baixa frequência, não apenas à temperatura ambiente, mas também em uma ampla faixa de altas temperaturas. Assim, essas características tornam as cerâmicas SVO atrativas para aplicações tecnológicas, como filtros miniaturizados, sensores de temperatura e antenas. Também foi identificada a contribuição do limite de grão e contorno de grãos para a resistência total em circuito elétrico, que foi estimada por circuito equivalente com 2 elementos R-CPE paralelos e em série. Observou-se no estudo da resistência em função da temperatura que as cerâmicas SVON respondem como ótimos sensores de temperatura e indicados para possíveis aplicações em sensores de temperatura, como um novo termistor NTC em uma ampla faixa de temperatura.

Nas medidas realizadas em microondas na faixa de frequência de 4 - 6 GHz, obtivemos um alto fator de qualidade ($Q \times f = 1470,75$ GHz) para o SVO. Nas simulações feitas utilizando-se o software HFSS para o projeto de antenas ressoadoras dielétricas no monopolo (com fase majoritária de SVO), obtivemos uma perda de retorno abaixo de -10dB que é importante para o desenvolvimento de antenas e bons valores do coeficiente de onda estacionária de tensão (VSWR) com valores de VSWR < 2 , que é importante para muitas aplicações em comunicação. As antenas propostas foram projetadas para operar em microondas na faixa de frequência de banda S, sendo obtidos resultados com frequências variando de 4 GHz a 6 GHz.

Os resultados das amostras investigadas (cerâmicas avançadas SVON) são importantes para aplicabilidade e desenvolvimento futuro de projetos de circuitos eletrônicos como capacitores cerâmicos, sensores de temperatura e outros dispositivos de comunicação em rádio frequência, bem como para o desenvolvimento de antenas ressoadoras dielétricas e projetos em dispositivo na faixa de comunicação em microondas.

5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Pesquisar as propriedades dielétricas do SVO com dopantes, compostos e/ou outros aditivos, com o objetivo de obter alta permissividade dielétrica, baixas perdas, boa estabilidade térmica e baixo custo, com propriedades atraentes para indústria. De forma geral as perspectivas para o aperfeiçoamento da cerâmica ferroelétrica com fase majoritária SVO apresentado neste trabalho são vastas. Faz-se necessário a continuidade do estudo a fim de melhorar as propriedades estruturais e dielétricas e consequentemente expandir as inúmeras possibilidades de aplicações. Como por exemplo, nas aplicações em que o SVO pode ser um hospedeiro em estudos de luminescência e fotoluminescência com dopagens de terras raras para dispositivos como: LED, Laser e marcadores.

As possibilidades de melhorar os compostos podem ser reais seguindo as seguintes sugestões:

- a) O emprego de novas metodologias para obtenção do material cerâmico, como a síntese com pressão;
- b) O aprofundamento no estudo da caracterização estrutural, para o melhor entendimento da influência das fases em cada compósito;
- c) Estudo de micro deformação do material;
- d) Emprego de outras técnicas de caracterização de materiais como Infravermelho, análise térmica (DSC e DTA) e métodos de correntes estimuladas termicamente (TSDC/TSPC);
- e) Simulação numérica para os resultados obtidos em RF para melhor elucidar os modelos de relaxação dielétrica envolvidos na Espectroscopia de Impedância;
- f) Estudo das propriedades dielétricas dos compósitos em aplicações reais na faixa de rádio frequência em baixas temperaturas;
- g) Testar outras geometrias de DRA;
- h) Analisar a DRA em antenas de polarização circular;

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. F. L. et al. Experimental and numerical investigation of a ceramic dielectric resonator (DRA): $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO). **Physica B: Condensed Matter**, 2008.
- ANTONIO JEFFERSON, MANGUEIRA, S. **ESTUDO DE ANTENAS DIELÉTRICAS BASEADAS NA MATRIZ DO COMPÓSITO $(\text{BiNbO}_4)_x(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ PARA APLICAÇÕES EM COMUNICAÇÕES**. [s.l: s.n.].
- AXELSSON, A.-K. E N. M. ALFORD. Bismuth titanates candidates for high permittivity LTCC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 10-11, p. 1933- 1936., 2006.
- B. MOSSNER, S. K. S. 9R- Stapelvarianten vom Type $\text{Ba}_3(\text{B}, \text{B}')_2\text{O}_9$ -y mit B, B' = Mo, W, V, Ti. **J. Less-Common Met**, v. 114, p. 333–341, 1985.
- B. WULL, J. M. G. **Ferroelectric switching in BaTiO_3 ceramics**. URSS: Acad. Sci., 1946.
- BALANIS C. A. **Antenna theory: analysis and design**. 2nd ed. ed. New York: [s.n.].
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. [s.l: s.n.].
- Bases de Estruturas Cristalinas - ICSD**. Disponível em: <bdec.dotlib.com.br>.
- BATISTA, G. S. et al. Communication—Detection of Giant Dielectric Constant in Strontium Orthovanadate $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 6, n. 10, p. N213–N215, 2017a.
- BATISTA, G. S. et al. Communication—detection of giant dielectric constant in strontium orthovanadate $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 6, n. 10, 2017b.
- BELSEY, N. A. et al. Versailles Project on Advanced Materials and Standards Interlaboratory Study on Measuring the Thickness and Chemistry of Nanoparticle Coatings Using XPS and LEIS. **Journal of Physical Chemistry C**, 2016.
- BLEISCHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**. Fortaleza: [s.n.].
- BOBIC, J. et al. Correlation between Microstructure and Electrical Properties of Ferroelectric Relaxors. Em: **Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects, Volume I & II**. [s.l: s.n.].
- BONDARENKO A. S.; RAGOISHA G. A. **In Progress in Chemometrics Research, Pomerantsev A. L.** New York Nova Science Publishers, , 2005. Disponível em: <<http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>>
- BROWN, J. J. Phase Equilibria in the System $\text{SrO}-\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_5$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 10, p. 500–503, out. 1972.

BUIJSSE, B. et al. Electron spin-echo-detected excitation spectroscopy of manganese-doped Ba₃(VO₄)₂: Identification of tetrahedral Mn⁵⁺ as the active laser center. **Physical Review B**, v. 51, n. 10, p. 6215–6220, 1995.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. [s.l: s.n.].

CANN, D. P., C. A. RANDALL, ET AL. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores. **Solid State Communications**, v. v.100, n. n.7, p. 529–534, 1996.

CARILLO-CABRERA, W. AND VON SCHNERING, H. G. Z. Kristallogr. **Z. Kristallogr**, v. 205, p. 271–276, 1993.

CARRILLO-CABRERA, W.; VON SCHNERING, H. G. Crystal structure refinement of strontium tetraoxo-vanadate(V), Sr₃(VO₄)₂. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 205, n. 2, jan. 1993.

CHEN L.F.; ONG C.K.; NEO C.P.; VARADAN V.V.; VARADAN V.K. **Microwave Electronics: Measurements and Materials Characterisation**. England: [s.n.].

CHENG, Z.Y.; KATIYAR, S.; YAO, X.; GUO, A. Cheng, Z.Y.; Katiyar, S.; Yao, X.; Guo, A. Phys. Rev. B, v. 55, p. 8165, 1997. **Phys. Rev B**, v. 55, p. 8165, 1997.

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

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. United States: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-Propano. **J. Chem. Phys.**, v. 19, n. 12, p. 1484–1490, 1951.

DEBYE, P. **Polar Molecules**. Chemical C ed. New York: [s.n.].

DHAK, D., DHAK, P., PRAMANIK, P. Influence of substitution on dielectric and impedance spectroscopy of Sr_{1-x}Bi_{2+y}Nb₂O₉ ferroelectric ceramics synthesized by chemical route. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 3078–3092, 2008.

DORF R. C. **Electronics, Power Electronics, Optoelectronics. Microwaves, Electromagnetics, and Radar**. 3^a ed. ed. [s.l: s.n.].

DURIF, A. 1959, 12, 420–421. **Acta Crystallographica Section A**, v. 12, p. 420–421, 1959.

DUTTA, A.; SINHA, T.P.; SHANNIGRAHI, S. . Dielectric relaxation and electronic structure of Ca(Fe_{1/2}Sb_{1/2})O₃. **Phys. Rev. B.**, v. 76, 2007.

E. BARSOUKOV; JAMES R. MACDONALD. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. Em: [s.l: s.n.].

E.G. GONZALEZ, M. PARRAS, AND J. M. G. C. Electron microscope study of a new cation deficient perovskite-like oxide: $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$. **Chem. Mater**, v. 10, p. 1576–1581, 1998.

F. W. AIGER. **Modern Oxide Materials-Preparation, properties and device applications**. London: Academic Press. Inc., 1972.

FALCÃO, E. A. **Determinação das propriedades ópticas e térmicas de vidros teluretos e da cerâmica ferroelétrica PLZT em função da temperatura e do campo elétrico externo**. Tese (Doutorado em Física)—[s.l.] Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

FILHO, J. M. D. S. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E ELÉTRICAS DAS MATRIZES $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DE RÁDIO FREQUÊNCIA E MICRO-ONDAS**. [s.l.] UFC, 2017.

FILHO, J. M. S. et al. Impedance Spectroscopy Analysis of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ Ceramics with Different Additions of V_2O_5 for Microwave and Radio Frequency Applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 7, p. 4344–4352, jul. 2017.

FREIRE, F. N. A. **Síntese e estudo das propriedades estruturais e dielétricas de matrizes cerâmicas compósitas (CMC) baseadas em $(\text{Fe}_{1/4}\text{Cu}_{1/8}\text{Ti}_{3/8})_2\text{O}_3/\text{Fe}_{6/8}\text{Cr}_{3/8}\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3/\text{CaTiO}_3$ para uso em dispositivos eletrônicos**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará (UFC), 2008.

G. A. SMOLENSKII, A. I. A. Dielectric polarization of a number of complex compounds. **Sov. Phys. Solid State**, v. 1, p. 1429–1437., 1959.

G. TROLLIARD, N. TENEZE, P. BOULLAY, D. M. TEM study of cationdeficient-perovskite related AnBn-1O_{3n} compounds: the twin-shift option. **Solid State Chem.**, v. 177, p. 1188–1196, 2004.

GALASSI, C. Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties. Em: L. PARDO, J. R. (Ed.). Springer ed. [s.l.] Canopus Academic Publishing Limited, 2011. p. 1–37.

GAO, X., Z. ZHOU, ET AL. Effects of Excess Bi_2O_3 on the Ferroelectric Behavior of Nd-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, p. 1037–1040, 2005.

GEORGE, S. et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, 2009.

G.F. CARINI, H.U. ANDERSON, D. M. S. AND M. M.; NASMILLAH. Solid State Ionics. v. 49, p. 233, 1991.

GRZECHNIK, A.; MCMILLAN, P. F. High Pressure Behavior of $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 156–162, ago. 1997.

GUARANY, C. A. **Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2009.

GUO, H. et al. Effects of sintering temperature and Ca substitution on microwave dielectric properties of $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 7, p. 5342–5346, 2015.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, 1999.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*. v. 8, n. 4, p. 161, 1967.

HILL, R. J.; FLACK, H. D. The use of the Durbin–Watson d statistic in Rietveld analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 5, p. 356–361, 1 out. 1987.

I.A. SANTOSA; ET AL. Transição de Fase Difusa e Propriedades Dielétricas de Cerâmicas Ferroelétricas de $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 13–19, 2002.

J. F. NYE. **Physical Properties of Crystals**. Oxford: Oxford University Press, U.K., 1960.

J. LI, Y. LIU, Y. ZHANG, H. CAI, R. XIONG. Molecular ferroelectrics: Where electronics meet biology. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 20786– 20796., 2013.

J. PLOCHARSKI; W. WIECZORECK. J. Plochanski, W. Wieczoreck, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 979. **Solid State Ionics**, v. 979, p. 28–30, 1988.

JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics* (Academic, New York, 1971). **Google Scholar**, 1967.

J.H. KUO, H. U. A. AND D. M. S. J.H. Kuo, H.U. Anderson and D.M. Spafin, *J. Solid State Chem.* 83 (1989) 52. **Solid State Chem**, v. 83, n. 52, 1989.

JONSCHER, A. K. **Dielectric Relaxation in Solids**. London,: Chelsea Dielectrics Press, Ltd., 1983.

JUNQUEIRA, A. C. **Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos Perovskitas do tipo $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = metais de transição Fe, Cr, Mn e Co)**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2004.

K. MOMMA AND F. IZUMI. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J. Appl. Crystallogr**, v. 44, p. 1272–1276, [s.d.].

KAI CHANG. **RF and Microwave Wireless Systems**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2000.

KAJFEZ, D. AND AND P. G. **Dielectric Resonators**. 2nd Editio ed. [s.l.] Scitech Publishing English, 1998.

KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric Resonators**. 2.ed. ed. [s.l: s.n.].

KAO, K. **Dielectric Phenomena in Solids**. Elsevier A ed. [s.l: s.n.].

KAO, K. C. **Dielectric phenomenal in solids**. Elsevier ed. London: [s.n.].

KHATRI, P. et al. Structural and dielectric properties of Ba₃V₂O₈ ceramics. **Current Applied Physics**, v. 9, n. 2, p. 515–519, 2009.

KINGERY, W. D. Introduction to Ceramics. **Journal of The Electrochemical Society**, 1977.

KOOPS*, C. G. On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audio frequencies. **PHYSICAL REVIEW**, v. 83, n. 1, 1951.

KRUPKA, J. An accurate method for permittivity and loss tangent measurements of low loss dielectric using TE₀₁₁ dielectric resonators. Em: **Dielectric Materials, Measurements and Applications**. [s.l: s.n.]. p. 322–325.

KUMAR, A.; SINGH, B. P.; CHOUDHARY, R. N. P.; THAKUR, A. K. Characterization of electrical properties of Pb-modified BaSnO₃ using impedance spectroscopy, *Mater. Chem.Phys.*, v. 99, p. 150–159, [s.d.].

L. G. TEJUCA, J. L. G. F. **Properties and Applications of Perovskite-type oxides**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993.

LABIDI, O. et al. (MBi)₄₆V₈O_y-family type (M=Pb, Sr, Ca, Cd, Na_{0.5}Bi_{0.5}): Syntheses, crystal structures and conductivity properties. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 8, p. 1074–1082, ago. 2008.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos Laboratory Report LAUR 86-748**, 2004.

LIM, CHANG SUNG AND SHIM, K. B. MAS synthesis and characterization of Sr₃V₂O₈ nanoparticles. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. Vol. 13, n. No. 3, p. 291–295, [s.d.].

LONG S.A; MCALLISTER M.; SHEN L; The resonant cylindrical cavity antenna. **IEEE Antennas and Propagation**, v. 31, n. 3, p. 406–412, 1983.

LUCENA, P. R. DE. **Novo Enfoque no Estudo da Transição de Fase Composicional da Solução Sólida Ferroelétrica (Pb, Ca)TiO₃**. [s.l.] UFSCar, 2010.

LUK, K.M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**. England: Research Studies Press Ltd., 2003.

M. M. COSTA. **Laboratório de Caracterização de Novos Materiais (Lacanm)-UFMT**. Cuiaba: [s.n.].

MA, Q. et al. Photoluminescence properties and effect of Bi³⁺ dopant of Eu³⁺ and Dy³⁺ co-doped Sr₃V₂O₈. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 5, p. 426–430, maio 2012.

MACÍAS, J.; YAREMCHENKO, A. A.; FRADE, J. R. Redox transitions in strontium vanadates: Electrical conductivity and dimensional changes. **Journal of Alloys and Compounds**, 2014a.

MACÍAS, J.; YAREMCHENKO, A. A.; FRADE, J. R. Redox transitions in strontium vanadates: Electrical conductivity and dimensional changes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 601, p. 186–194, jul. 2014b.

MAHAJAN, S., O. P. THAKUR, ET AL. Ferroelectric relaxor behaviour and impedance spectroscopy of Bi₂O₃-doped barium zirconium titanate ceramics. **Applied Physics**, v. 42, n. 6, p. 065413, [s.d.].

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**,. Eighth ed. [s.l.] CRC Press, 2004.

MATLAB. The Language of Technical Computing. Using MATLAB Graphics version 8 Reading: The Mathworks Inc.,. , 2010. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/rand.html>>

MATTAUSCH, H. AND MUELLER-BUSCHBAUM, HK., Z. NATURFORSCH. B: Chem. Sci. **B: Chem. Sci.**, v. 27, p. 739–744, 1972.

MAXWELL, J. C. **Treatise Electricity and Magnetism**. Dover ed. New York: [s.n.].

MCMILLAN¹, A. G. AND P. F. High Pressure Behavior of Sr₃(VO₄)₂ and Ba₃(VO₄)₂. **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, v. JOURNAL OF, 1997.

MELO, D. S. **Pigmentos Pretos a Base de Cobaltitas de Lântanio**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2007.

MENDELSON, M. I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 8, p. 443–446, ago. 1969.

MIZUSAKI, J. et al. Nonstoichiometry of the perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xCo_{3-δ}. **Journal of Solid State Chemistry**, 1989.

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. Processing of Ceramics. Em: **Electroceramics**. [s.l: s.n.]. p. 95–134.

MUHAMMAD USMAN. **Studies of Ferroelectric and Multiferroic Behavior in [Ba(Zr,Ti)O₃]_{1-y}: [CoFe₂O₄]_y System**. [s.l.] Quaid-i-Azam University, 2015.

NAUMANN, R. **Introduction to the Physics and Chemistry of Materials**. 1st. ed. [s.l.] CRC Press, 2008.

NAVNEET SINGH, ASHISH AGARWAL, SUJATA SANGHI, P. S. No Title. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 5, p. 486–492, 2011.

NOGUCHI, Y.; MIYAYAMA, M. Large remanent polarization of vanadium-doped Bi₄Ti₃O₁₂. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 13, p. 1903–1905, 26 mar. 2001.

O Método Rietveld: Fundamentos Teóricos e Aplicação Usando o Programa FullProf. [s.l.] Universidade Federal do Pará, [s.d.].

OLIVEIRA, R. G. M. et al. Impedance spectroscopy study of Na₂Nb₄O₁₁ ceramic matrix by the addition of Bi₂O₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 584, p. 295–302, 2014.

ORLANDI, M. O. et al. Giant Dielectric Constant Materials and Their Applications. Em: **Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy**. Boston, MA: Springer US, 2012. p. 123–146.

PADMASREE, K. P.; KANCHAN, D. D.; KULKAMI, A. R. Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system $20\text{CdI}_2\text{--}80[\text{xAg}_2\text{O--y}(0.7\text{V}_2\text{O}_5\text{--}0.3\text{B}_2\text{O}_3)]$, where $1 \leq \text{x/y} \leq 3$. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 5–6, p. 475–482, 2006.

PARHI, P. et al. Synthesis and characterization of $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (M = Ca, Sr and Ba) by a solid-state metathesis approach. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 6, p. 885–890, nov. 2008.

PARK, C.H. AND BLUHM, K., Z. NATURFORSCH. B: Chem. Sci. **B: Chem. Sci.**, v. 51, p. 722–726, 1996.

PATI, B. et al. Dielectric response and pyroelectric properties of lead-free ferroelectric $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 05, n. 01, p. 1550006, mar. 2015.

PATI, B.; CHOUDHARY, R. N. P.; DAS, P. R. Phase transition and electrical properties of strontium orthovanadate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 218–226, dez. 2013.

PATI, B.; CHOUDHARY, R. N. P.; DAS, P. R. Pyroelectric Response and Conduction Mechanism in Highly Crystallized Ferroelectric $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 1, p. 313–319, jan. 2015.

PATIL, K. C. Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties. **Bulletin of Materials Science**, v. 16, n. 6, p. 533–541, dez. 1993.

PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. [s.l.] Norwood: Artech House, 2007.

PETOSA A.; ITTIPIBOON A.; ANTAR Y.M.M.; ROSCOE D.; CUHACI M. Recent Advances in dielectric-Resonator Antenna Technology. **IEEE Antennas and Propagation**, v. 40, n. 3, p. 35–48, 1998.

POZAR D. M. **Microwave Engineering**. 2. ed. New York: [s.n.].

PRASUN GANGULY, A.K. JHA, K. L. D. Complex impedance studies of tungsten–bronze structured $\text{Ba}_5\text{SmTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ ferroelectric ceramics. **Solid State Communications**, v. 146, p. 472–477, 2008.

QUINN, G. D. et al. Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Room Temperature. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, 1992.

R .H. MITCHELL. **Perovskite modern and ancient**. Canada: Alamaz Press Inc., 2002.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, mar. 1928.

RANI, S. et al. Influence of Bi_2O_3 on thermal, structural and dielectric properties of lithium zinc bismuth borate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 597, p. 110–118, 2014.

RAYMOND, O. et al. Frequency-temperature response of ferromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics obtained by different precursors. Part II. Impedance

spectroscopy characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 8, p. 084108, 15 abr. 2005.

REANE, I. M.; IDDLES, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. **Journal of the American Ceramic Society**, 2006.

S. BHAGAVANTAM. **Crystal Symmetry and Physical Properties**. New York: Academic Press, 1966.

S. CARTER, A. SELCUK, R.J. CHATER, J. KAJDA, J.A. KILNER, B. C. H. S. S. Carter, A. Selcuk, R.J. Chater, J. Kajda, J.A. Kilner and B.C.H. Steele, Solid State Ionics 53-56 (1992) 597. **Solid State Ionics**, v. 597, p. 53–56, 1992.

S. SEN, S. K. MISHRA, S.K. DAS, A. TARAFDAR, J. () 395–400. **Alloy. Compd.**, v. 453, p. 395–400, 2008.

SAHA, D. et al. Effect of bismuth substitution on crystal chemistry, photocatalysis and conductivity in Sr₃V₂O₈: a new structural type in palmierite class. **RSC Advances**, v. 2, n. 28, p. 10505, 2012.

SAHOO, S. et al. Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO₃ nano-ceramic prepared by high-energy ball milling. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 2, n. 3, p. 291–300, 2013.

SANCHO, E. O. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DA MATRIZ CERÂMICA SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) PARA USO EM DISPOSITIVOS DE RF E MICROONDAS**. [s.l.] UFC, 2013.

SANTOS, I. A. DOS. **Comportamento relaxor e transição de fase difusa em ferroelétricos com estrutura tungstênio bronze**. Doutorado em Ciências—[s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2001.

SANTOS, L. P. D. **Caracterização óptica e Estrutural de PbTiO₃ Nanoestruturado Obtido por Moagem Mecânica de Alta Energia**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2002.

SCHERRER, P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen. **Mathematisch-Physikalische Kl**, v. Nachr Ges, n. Germany, p. 98–100, 1918.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. [s.l: s.n.].

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, 1976.

SILVA JUNIOR, P. S. DA. **Estudo das transições de fase em cerâmicas ferroelétricas de PZT e PLZT através de espectroscopia mecânica**. Doutorado—[s.l.] Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2008.

SILVA, L. F. D. **Síntese e Caracterização do Composto SrTi_{1-x}FexO₃ nanoestruturado**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

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

SILVEIRA, L. G. **Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmicas multiferroicas por meio de espectroscopia dielétrica**. [s.l.] UEM, 2015.

SINCLAIR, D. C. Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy. **University of Aberdeen, Meston Walk, Aberdeen, U. K. AB9 2UE**, v. Departamen, [s.d.].

SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. 3a ed. ed. Portugal: [s.n.].

SOHN, R. S. T. M. et al. Studies of the structural and electrical properties of lithium ferrite (LiFe_5O_8). **Physica Scripta**, v. 82, n. 5, p. 055702, nov. 2010.

SOUZA, A. E. D. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**. [s.l.] Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Bauru, 2011.

STEPHENSON, G. B.; ELDER, K. R. Theory for equilibrium 180° stripe domains in PbTiO_3 films. **Journal of Applied Physics**, 2006.

SUESSE, P. AND BUERGER, M. J. Suesse, P. and Buerger, M.J. Em: **Z. Kristallogr.** [s.l: s.n.]. p. 161–174.

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

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 01, p. 67–70, 1 mar. 2006.

U. KÖNIG; T. D. M. S. E. B. G.; NÉNERT. The HighScore suite; Powder Diffraction. v. Volume 29, n. Supplement S2, p. pp S13-S18, [s.d.].

V. MARINOVA, V. SAINOV, S. H. LIN, AND K. Y. HSU, JPN. J. 41, 1860 s2002d. **Appl. Phys**, v. Part 1, n. 41, p. 1860, 2002.

V. RAGHAVAN. **Material Science & Engineering**. Fifth Edit ed. New Delhi: Prentice-Hall India, 2004.

VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. **Physical Review**, 1921.

VAN HASSEL, B. A. et al. Oxygen permeation modelling of perovskites. **Solid State Ionics**, 1993.

WANG, X. X. et al. Effect of excess Bi_2O_3 on the electrical properties and microstructure of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 80, n. 5, p. 1071–1075, 2005.

XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991.

YOON, S. J.; PARK, K. Synthesis and photoluminescent properties of white-emitting $\text{Sr}_{2.91}\text{V}_2\text{O}_8:0.06\text{Eu}^{3+}$ phosphors. **Optical Materials**, v. 36, n. 8, p. 1305–1310, jun. 2014.

YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications**. Springer ed. London: [s.n.].

Z. Ž. LAZAREVIĆ, Č. JOVALEKIĆ, D. L. SEKULIĆ, A. MILUTINOVIĆ, S. BALOŠ, M. SLANKAMENAC, N. Ž. ROMČEVIĆ. Mater. Res. Bull. **Mater. Res. Bull.**, v. 48, p. 4368–4378, 2013.

ZHANG, J. et al. Giant dielectric behavior in CaLaAlO_4 ceramics. **Materials Letters**, v. 168, p. 163–165, abr. 2016.

ZHURAVLEV, V. D. et al. Synthesis, crystal structure, and electronic properties of double orthovanadate $\text{Sr}_2\text{Bi}_{2/3}(\text{VO}_4)_2$. **Doklady Physical Chemistry**, v. 415, n. 1, p. 186–189, jul. 2007.

APÊNDICE

Produção bibliográfica

- 1) **BATISTA, G. S.**; OLIVEIRA, R. G. M. ; SILVA, M. A. S. ; COSTA, M. M. ; GOES, J. C. ; GOUVEIA, D. X. ; SOMBRA, A. S. B. .Communication-Detection of Giant Dielectric Constant in Strontium Orthovanadate $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$. ECS Journal of Solid State Science and Technology, v. 6, p. N213-N215, 2017.
- 2) OLIVEIRA, R. G. M. ; **BATISTA, G. S.** ; DE MORAIS, J. E. V. ; COSTA, M. M. ; SILVA, M. A. S. ; BEZERRA, J. W. O. ; SOMBRA, A. S. B. . Structural and dielectric behaviour analysis of TiO_2 addition on the ceramic matrix BiVO_4 . JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, v. 1, p. 1/0957-4522, 2018.
- 3) OLIVEIRA, R. G. M. ; FREITAS, D. B. ; **BATISTA, G. S.** ; DE MORAIS, J. E. V. ; MARTINS, V. C. ; COSTA, M. M. ; SILVA, M. A. S. ; GOUVÊA, D. X. ; SINGH, C. ; SOMBRA, A. S. B. . Dielectrical and structural studies of composite matrix BiVO_4 - CaTiO_3 and temperature effects by impedance spectroscopy. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, v. X, p. 1/0957-4522, 2018.
- 4) OLIVEIRA, R.G.M.; DE MORAIS, J.E.V. ; **BATISTA, G.S.** ; SILVA, M.A.S. ; GOES, J.C. ; SOMBRA, A.S.B. . Dielectric characterization of BiVO_4 - TiO_2 composites and applications in microwave range. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, v. 775, p. 889-895, 2019.

Artigo em processo de submissão

- Impedance Spectroscopy, Conduction Mechanism and Dielectrics Relaxation Analysis in Strontium Orthovanadate Ceramic Matrix ($\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$) with Additions of Bi_2O_3 .

PATENTES

- SOMBRA, A.S.B.; **BATISTA, G.S.**; OLIVEIRA, R. G. M. ; FREITAS, D.B. ; SILVA, M. A. S. . Grande estabilidade térmica para operação na região de microondas do compósito formado por $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) e BiVO_4 (BVO). 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020180769693, título: "Grande estabilidade térmica para operação na região de microondas do compósito formado por $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) e BiVO_4 (BVO)" , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 21/12/2018.

- SOMBRA, A. S. B.; **BATISTA, G.S.**; OLIVEIRA, R. G. M.; SILVA, M. A. S.. Síntese de um novo compósito das matrizes cerâmicas $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) e óxido de bismuto Bi_2O_3 com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero na região de micro-ondas. 2017 Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170120864, título: "Síntese de um novo compósito das matrizes cerâmicas $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (SVO) e óxido de bismuto Bi_2O_3 com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (T_f) próximo de zero na região de micro-ondas", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 07/06/2017.

- OLIVEIRA, R. G. M.; SILVA, M. A. S.; **BATISTA, G.S.**; SOMBRA, A. S. B.; Um novo Compósito de BiVO_4 (BVO) e titanato de cálcio (CaTiO_3) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero na região de micro-ondas. 2017, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170091767, título: "Um novo Compósito de BiVO_4 (BVO) e titanato de cálcio (CaTiO_3) com coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero na região de micro-ondas", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 02/05/2017.