



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

**JOSÉ SOUTO SARMENTO**

**MCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (M= Ba, Ca e Sr) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE**  
**MICROONDAS E RÁDIO FREQUÊNCIA.**

**FORTALEZA**  
**2023**

JOSÉ SOUTO SARMENTO

MCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (M= Ba, Ca e Sr) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE  
MICROONDAS E RÁDIO FREQUÊNCIA.

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

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientador: Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva.

FORTALEZA  
2023

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)

---

S255m Sarmento, José Souto.  
MCuSi4O10 (M= Ba, Ca e Sr) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE MICROONDAS E  
RÁDIO FREQUÊNCIA. / José Souto Sarmento. – 2023.  
85 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientação: Prof. Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva.

1. Eletrocerâmicas. 2. CaCuSi4O10. 3. SrCuSi4O10. 4. BaCuSi4O10. 5. Silicatos de cobre; DRA;  
Microondas. I. Título.

CDD 620.11

---

JOSÉ SOUTO SARMENTO

MCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (M= Ba, Ca e Sr) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE MICRO-  
ONDAS E RÁDIO FREQUÊNCIA.

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

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.

Coorientador: Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva

Aprovado em 23/03/2023

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine (Orientador)

Universidade Federal do Ceará – UFC.

---

Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra (Membro)

Universidade Federal do Ceará – UFC.

---

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Membro)

Universidade Federal do Ceará – UFC.

---

Prof. Dr. Davino Machado Andrade Neto (Membro)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE.

---

Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos (Membro)

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – UNILAB.

Dedico esse trabalho a minha esposa LÍlian,  
meu filho Guilherme, meu pai Damião e minha  
mãe Rita (in memoriam).

## AGRADECIMENTOS

As leis da natureza, por tudo conspirar para que esse momento acontecesse.

Ao Prof. Pierre Basílio Almeida Fechine, pela excelente orientação e contribuição a meu conhecimento.

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

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais na pessoa do Coordenador Walney Silva Araújo.

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

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

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

Agraço a minha esposa Antônia Lílian Alves de Lima, por sua compreensão, apoio e carinho e a meu filho Guilherme por mesmo sem saber me incentivar (amo vocês).

A meus pais Damião Gomes Sarmento e Rita Souto Sarmento (em memória) por incentivo e educação no decorrer de toda minha vida.

Aos meus amigos de Denis, Eduardo e Lindberg pela contribuição e companheirismo.

Aos pais da minha esposa Maria Vilanir e José Afonso de Lima.

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

Ao meu amigo Daniel Paiva pelas conversas em viagens e me mostrar com exemplo que era possível.

A minha amiga Elayne Valério Carvalho que me deu forças e me apoiou para que eu entrasse no Doutorado.

Minha maior admiração pela Física, vem do fato de que ela me apresenta a natureza em sua maior intimidade, me fazendo ver além dos limites dos meus próprios olhos.

(José Souto Sarmiento)

## RESUMO

As eletrocerâmicas do tipo  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ) foram preparados por reação de estado sólido a  $1150^\circ\text{C}$  ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ , CCSO),  $1100^\circ\text{C}$  ( $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ , SCSO) e  $1150^\circ\text{C}$  ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ , BCSO). A estrutura e as propriedades dielétricas das amostras foram estudadas por difração de raios-X em pó (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Impedância (EI) e medidas com Ressonadores Dielétricos. As eletrocerâmicas apresentaram processos termo-ativados com energias de ativação ( $E_a$ ) variando de 0,65 a 1,66 eV. Através da EI foi proposto um circuito equivalente composto por um resistor e um CPE em paralelos (R/CPE) conectados em série, o que está associado às contribuições elétricas de grãos e contorno de grãos. As propriedades dielétricas em micro-ondas apresentaram valores de permissividades elétricas ( $\epsilon_r$ ) de 3,47, 5,04 e 5,40 e fator de qualidade ( $Q \times f$ ) 11350,00, 11438,60 e 28983,00 GHz para CCSO, SCSO e BCSO, respectivamente. Todas as amostras tiveram grande potencial para aplicações em micro-ondas, especialmente a CCSO e BCSO, devido aos valores do coeficiente de temperatura na frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximos de zero (-2,24 e -7,41 ppm. $^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente). Os resultados preliminares indicam que as eletrocerâmicas  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  são satisfatórios para uso como antenas comerciais para aplicações nas bandas C e X.

**Palavras-chave:** Eletrocerâmicas;  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ;  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ ;  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ; Silicatos de cobre; DRA; Micro-ondas.



## ABSTRACT

A series of  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$ ) electroceramics have been prepared by solid-state reaction and sintered at 1150 ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ , CCSO), 1100 ( $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ , SCSO) and 1150 °C ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ , BCSO). The structure and dielectric properties of the samples were studied by powder X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM), impedance spectroscopy (IS) at radiofrequency (RF) and dielectric resonator antenna (DRA) at microwaves. The electroceramics presented thermo-activated processes with activation energies ( $E_a$ ) ranging from 0.65 to 1.66 eV. In addition, fitting plots showed the equivalent circuit consisting of two parallel (R/CPE) connected in series, which is associated with the grain and grain boundary electrical contributions. The dielectric properties in microwaves showed values of electrical permittivities ( $\epsilon_r$ ) of 3.47, 5.04 and 5.40 and quality factor ( $Q \times f$ ) 11350.00, 11438.60 and 28983.00 GHz for CCSO, SCSO and BCSO, respectively. All the samples have a great potential for microwave applications, especially the CCSO and BCSO based-DRA, due to the near-zero temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ) values (-2.24 and -7.41 ppm.°C<sup>-1</sup>, respectively). The preliminary results indicate that  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  electroceramics are satisfactory for use as a commercial antenna for C- and X-band applications.

**Keywords:** Electroceramic;  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ;  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ ;  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ; Copper silicates; DRA; Microwave.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do CCSO, SCSO e BCSO em ângulos diferentes. ....	18
Figura 2 – Busto da rainha Nefertiti do Egito pintada com Azul Han ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) e Azul Egípcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) .....	20
Figura 3 – Representação da polarização de um átomo ou molécula na presença de um campo elétrico externo.....	25
Figura 4 – Campo externo E produzindo uma polarização P em um dielétrico .....	28
Figura 5 – Variação da susceptibilidade elétrica de um dielétrico com a frequência angular. .30	
Figura 6 – Capacitor de placas paralelas preenchido por dielétrico .....	31
Figura 7 - Circuito capacitor resistor alimentado por uma fonte de CA.....	34
Figura 8 - Componentes da corrente, capacitiva e perdas.....	35
Figura 9 – Circuito mostrando a associação capacitor/resistor em paralelo (a) e em série (b).36	
Figura 10 – Modelo de uma associação em série de uma resistência, indutância e capacitor real. ....	37
Figura 11 – Variação dos tipos de polarização com o tempo sob a influência do campo elétrico. ....	39
Figura 12 – Gráficos de Nyquist (a), Bode (b) Fase com a frequência (c) Impedância Real e Imaginária com a frequência.....	43
Figura 13 – Circuito de Randles associando resistores e capacitores .....	44
Figura 14 – Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b) para o circuito de Randles .....	45
Figura 15 – Gráfico de Nyquist para o circuito equivalente CPE em paralelo com um resistor R e a equação característica da impedância do CPE .....	46
Figura 16 – Exemplos de circuitos equivalentes e seus respectivos gráficos de Nyquist.....	47
Figura 17 – Formas variadas da geometria das ARD .....	48
Figura 18 - Arranjo experimental de excitação de uma antena cilíndrica .....	49
Figura 19 – Modo $HE_{11\delta}$ gerado na ARD .....	50
Figura 20 – Distribuição dos campos elétricos E e magnéticos H na ARD cilíndrica excitada lateralmente formando o modo HE.....	51
Figura 21 - Equipamento utilizado para medidas dielétricas pelo método de Hakki e Coleman .....	52
Figura 22 - Perda de Retorno com a Frequência.....	54
Figura 23 – Representação do arranjo montado para medição do Coeficiente de Temperatura na Frequência Ressonante.....	55

Figura 24 – Estrutura cristalina unitária de $M_{Cu}Si_4O_{10}$ ( $M = Ca^{2+}, Ba^{2+}, e Sr^{2+}$ ).....	61
Figura 25 – Refinamento Rietveld de DRX para as amostras (a) CCSO, (b) SCSO, (c) BCSO, (d) (202) mudança de pico de todas as amostras .....	62
Figura 26 – Espectro Raman a temperatura ambiente .....	65
Figura 27 - Mapa composicional EDS/MEV e micrografias com ampliação de 5000x ( <i>inset</i> ) de (a) CCSO, (b) SCSO, (c) e CBSO, e espectro EDS com composição elementar de (d) CCSO, (e) SCSO e (f) BCSO. ....	68
Figura 28 - Espectros normalizados de $Z''$ em função da frequência em várias temperaturas, para as (a) amostras de CCSO, (b) SCSO e (c) BCSO. Plots do gráfico de Arrhenius da $E_a$ para as fases (d) CCSO, (e) amostras de SCSO e (f) BCSO .....	70
Figura 29 - Variação do TCC em função da frequência.....	71
Figura 30 - Diagramas de Nyquist das fases a) CCSO, b) SCSO, c) BCSO e d) circuito equivalente utilizado para representar as contribuições elétricas de grão e contorno de grão. ....	73
Figura 31 – (a) Esquema de configuração utilizado para medição de DRA e (b) valores experimentais de $S_{11}$ com a frequência para CCSO, SCSO, BCSO DRAs.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Elementos de circuito, seus parâmetros e unidades .....	47
Tabela 2 – Parâmetros estruturais refinados obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de BCSO a 1050 °C, SCSO a 1000 °C e CCSO a 1050 °C.....	63
Tabela 3 – Tabela com a tentativa de atribuição dos principais modos Raman para as amostras. ....	66
Tabela 4 - Parâmetros obtidos na simulação do circuito equivalente para as amostras de CCSO, SCSO e BCSO. ....	74
Tabela 5 - Propriedades dielétricas obtidas a partir da faixa de Micro-ondas pelo método Hakki-Coleman. A altura e o diâmetro são representados por $H$ e $D$ , respectivamente. ....	75
Tabela 6 – Valores de Perda de retorno frequência de ressonância e largura de banda das antenas de CCSO, SCSO e BCSO. ....	79

## LISTA DE SÍMBOLOS

$h$	Altura do Ressorador
$A$	Área de um capacitor de placas planas paralelas
$E$	Campo elétrico aplicado
$Q$	Carga elétrica
$\tau_f$	Coeficiente de temperatura da frequência de ressonância
$\lambda$	de onda
$\sigma_{ac}$	Condutividade AC
$\sigma_{dc}$	Condutividade DC
$k$	Constante de Boltzmann
$\tau$	Constante de tempo
$I$	Corrente elétrica
$D$	Densidade de fluxo elétrico
$D_0$	Densidade de fluxo elétrico, no vácuo
$h$	Distância entre as placas de um capacitor
$E_a$	Energia de ativação
$Q$	Fator de qualidade
$\omega$	Frequência angular
$f_0$	Frequência de ressonância
$M$	Função <i>modulus</i>
$M'$	Função <i>modulus</i> (parte imaginária)
$M''$	Função <i>modulus</i> (parte real)
$Y$	Imitância
$Y''$	Imitância (parte imaginária)
$Y'$	Imitância (parte real)
$Z$	Impedância
$Z''$	Impedância (parte imaginária)
$Z'$	Impedância (parte real)
$L$	Indutância
$\Delta f_0$	Largura de banda

$S_{11}$	de Reflexão
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica absoluta
$\epsilon_r$	Permissividade elétrica relativa
$\epsilon_r''$	Permissividade elétrica relativa (parte imaginária)
$\epsilon_r'$	Permissividade elétrica relativa (parte real)
$P$	Potência Dissipada
$a$	Raio do Ressonador
$R$	Resistência elétrica
$\rho$	Resistividade
$\tan\delta$	Tangente de perda dielétrica
$T$	Temperatura
$U$	Tensão elétrica
$c$	Velocidade da luz
$\vec{P}$	Vetor polarização elétrica
$V$	Volume do capacitor
$\omega$	Frequência angular
$\chi$	Susceptibilidade elétrica

## LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente alternada ( <i>alternate current</i> )
BW	Largura de Banda ( <i>Bandwidth</i> )
DC	Corrente Contínua ( <i>direct current</i> )
DR	Ressorador Dielétrico ( <i>Dielectric Resonator</i> )
ARD	Antena Ressoradora Dielétrica ( <i>Dielectric Resonator Antenna</i> )
ICSD	<i>Inorganic crystal structure database</i>
LTCC	<i>Low Temperature Co-fired Ceramic</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	Micro-ondas
PVA	Álcool Polivinílico
RD	Ressorador Dielétrico ( <i>Dielectric Resonator</i> )
RF	Rádio-Frequência
Rwp	Erro residual ponderado ( <i>weighted residual error</i> )
S	Fator de qualidade do ajuste
TE	Modo transversal elétrico
TM	Modo transversal magnético
HEM	Modo Elétrico Híbrido

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS .....	19
2.1	Objetivo geral.....	22
2.2	Objetivos específicos .....	22
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	23
3.1	Apresentação das equações de Maxwell.....	23
3.2	Propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos.....	25
3.2.1	Permissividade elétricas .....	25
3.3	Polarização em dielétricos .....	27
3.4	Capacitores e constantes dielétricas.....	30
3.5	Processos de relaxação dielétrica.....	38
3.6	Técnica de Espectroscopia de Impedância.....	40
3.7	Circuitos Equivalentes e Diagramas de Nyquist e Bode.....	42
3.7.1	<i>Circuito de Randles</i> .....	43
3.7.2	<i>Circuito Resistor CPE</i> .....	45
3.8	Antenas Ressonadoras Dielétricas .....	48
3.9	Coefficiente de temperatura na frequência ressonante ( $\tau f$ ) .....	55
3.10	Estabilidade térmica em RF usando o Coeficiente de Temperatura da Capacitância - TCC e Energia de Ativação - Ea.....	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	60
5.1	Análise de Difração de Raios-X – DRX .....	60
5.2	Espectroscopia Raman .....	65
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	67
5.4	Análise de espectroscopia de impedância.....	69
5.5	Caracterização das propriedades dielétricas na região de Micro-ondas .....	75
5.6	Análise das antenas de ressonadoras dielétricas .....	77
6	CONCLUSÃO .....	80
	REFERÊNCIAS.....	81



## 1 INTRODUÇÃO

Com a necessidade de conexões mais estáveis e rápidas, com menor tempo de latência para facilitar o advento da internet das coisas, está sendo implantada a tecnologia 5G no Brasil. Essa tecnologia permite uma maior velocidade de conexão e antenas de tamanhos reduzidos, porém com menor alcance, por esse motivo uma maior quantidade de antenas deve ser implantada. Redes 5G, também conhecidas como comunicações além de 2020 sistemas de comunicações, representam a próxima grande fase do setor de telecomunicações indústria trazendo uma grande revolução no setor (YOUSAF et al., 2017).

Como trata-se de uma área em expansão, justifica o desenvolvimento de dispositivos como Antenas Ressonadores Dielétricas (DRA) para aplicação em emissão e recepção de Micro-ondas (MW) e Radio Frequência (RF). Dessa forma, a produção de materiais para esse fim se faz necessário para o crescimento e aperfeiçoamento. Esse é um campo dominado pela pesquisa em materiais cerâmicos sobretudo as cerâmicas ferrimagnéticas, de fase estrutural do tipo granada.

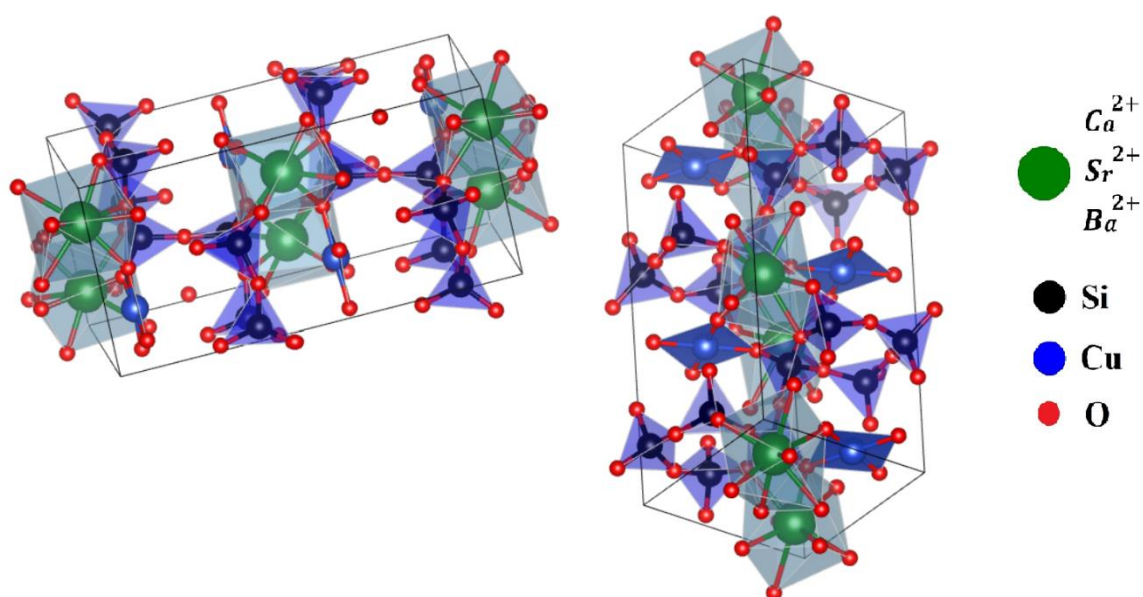
O presente trabalho teve como objetivo o estudo da eletrocerâmica  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  (onde  $M = \text{Ba}, \text{Ca}$  ou  $\text{Sr}$ ) para aplicação em MW e RF, verificando a estabilidade térmica e características dielétricas.

Desses materiais apenas a amostra de  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$  já se tem na literatura valores de propriedades elétricas em temperatura ambiente e também com adição de compostos (MANU; ANJANA; SEBASTIAN, 2011a), já as demais  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  e  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$  não foram encontradas propriedades dielétricas, sendo apenas utilizados em pigmentação em artefatos arqueológicos (GARCÍA-FERNÁNDEZ; MORENO; ARAMBURU, 2015). A inovação desse trabalho é encontrar essas propriedades dielétricas com variação de temperatura tanto para a fase de  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$  (SCSO) como para as demais  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  (CCSO) e  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$  (BCSO). Para obtenção dos óxidos em questão foi utilizado a rota do estado sólido. Estes materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após essa etapa, foi feita uma investigação das propriedades dielétricas em rádio frequência (RF) com variação de temperatura, usando a técnica de espectroscopia de impedância.

Os óxidos do tipo  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  já atraíram interesse científico na indústria de pigmentos e corantes, devido sua tonalidade de azul (BERKE, 2002). Os minerais que possuem esse tipo de estrutura são comumente chamados de effenbergerite ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ , BCSO), cuprorivaite

( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ , CCSO) e wesselsite ( $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ , SCSO). Nesses óxidos o íon  $\text{Cu}^{2+}$  na estrutura é o cromóforo responsável pela cor azul dos materiais. Estes óxidos são também classificados por alguns autores na literatura como cerâmica co-sinterizada a baixas temperaturas (LTCC) (ou *low temperature co-fired ceramics*). (S. K. BARBAR. K. R. PATEL. SUDHISH KUMAR., 2016). Estas cerâmicas pertencem ao grupo gillespite com estrutura tetragonal e grupo espacial  $P4/ncc$ . A estrutura cristalina para cada fase está apresentada na Figura 1.

**Figura 1** – Estrutura do CCSO, SCSO e BCSO em ângulos diferentes.



**Fonte:** Próprio autor

Analisando a Figura 1 pode-se observar que os tetraedros em azul contém em seu centro átomos de silício, que se interligam com os planos que são formados pelos átomos de oxigênio intercalando suas ligações com o Ba, Ca e Sr. O cobre faz uma ligação coplanar com quatro oxigênios e um desses oxigênios interligam no mesmo plano os átomos de Ba, Ca e Sr para cada fase. Essa ligação planar do cobre com os quatro oxigênios é o cromóforo responsável pela coloração azul dessas cerâmicas.

## 2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Os materiais cerâmicos vêm sendo utilizados nas mais diversas áreas, desde as cerâmicas tradicionais, onde sua matéria prima é a argila, usada na produção de azulejos, porcelanas, tijolos, telhas a cerâmicas avançadas, que são materiais mais refinados como vidros e cerâmicas de altas temperaturas (CALLISTER JR., 2016). Com o crescimento do estudo das eletrocerâmicas e o conhecimento das propriedades elétricas e magnéticas de diversos óxidos cerâmicos, a busca por novos materiais para aplicação em telecomunicações vem crescendo nas últimas décadas.

É notório que com o avanço da tecnologia, muitos equipamentos são criados e se apresentam como uma revolução, logo em seguida são esquecidos pela descoberta de um novo material que faz o mesmo trabalho, porém, com melhor performance. Essa busca constante de materiais mais eficientes e baratos é uma exigência do mercado que conta com consumidores e empresas bem mais exigentes, sobretudo do que diz respeito à tecnologia.

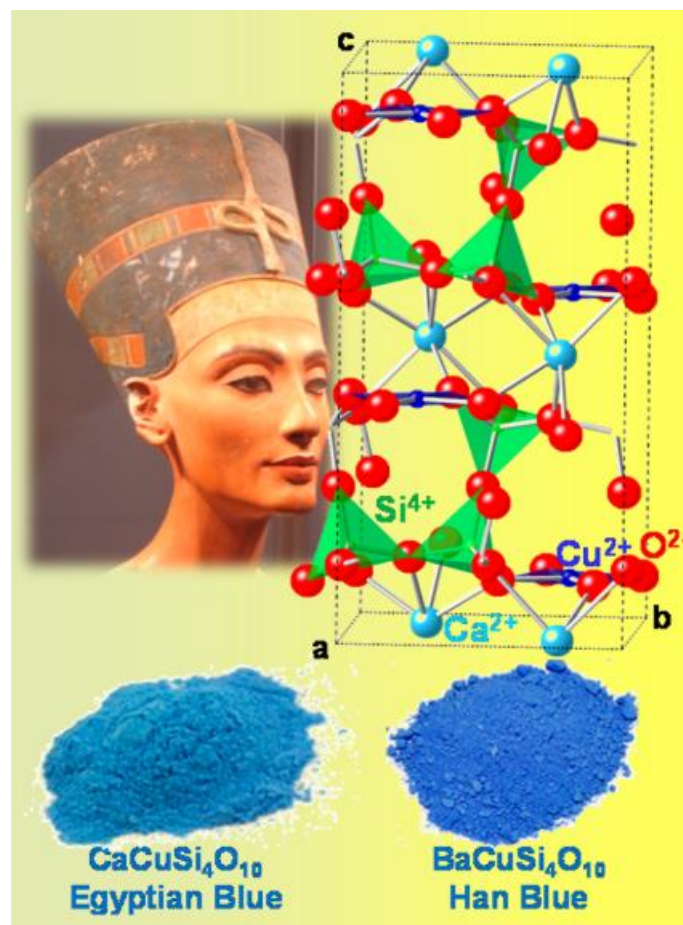
Neste sentido, é importante que os novos materiais além de reduzirem o custo de produção, tenham uma melhoria em sua atuação, ou tenha no mínimo uma redução em seu custo de produção, mesmo que mantenha a qualidade de operação que tinha anteriormente. Por esse motivo, cresce a procura por dispositivos de Micro-ondas, com maior faixa de frequência, com larguras de banda superiores a 100 GHz (PARDAVI, 2000). Com essa ampla faixa, fica bem mais fácil transportar informações, até mais que as ondas de rádio. Portanto, esse tipo de tecnologia torna-se cada vez mais utilizada em telecomunicações (SHIREY, 2002).

A alta resistividade elétrica e seu comportamento magnético faz das cerâmicas um tipo de material de importância significativa nessa tecnologia. Esses materiais permitem ser aplicados em faixa de Micro-ondas devido ao não desenvolvimento de correntes parasitas, que nos metais ferromagnéticos são responsáveis pelo aquecimento e perda de energia (SERGIO M. REZENDE, 2015). Uma aplicação que vem crescendo é a atuação de eletrocerâmicas na produção de Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA). Esse tipo de antena foi introduzido por Long Mcallidea e Shen (1983), sendo aplicadas em Micro-ondas na faixa (300MHz - 30GHz) (SEBASTIAN, M. T., JANTUNEN, 2008).

Neste contexto, tenta-se utilizar os óxidos do tipo  $MCuSi_4O_{10}$  com ( $M = Ca, Sr$  e  $Ba$ ) na aplicação em Micro-ondas e Rádio Frequência. As aplicações dos silicatos, Azul Han ( $BaCuSi_4O_{10}$ ) e Azul Egípcio ( $CaCuSi_4O_{10}$ ) são bastante antigas, como pode ser observada na

Figura 2, a pintura feita na coroa do busto da rainha Nefertiti (FERNÁNDEZ; MORENO; ARAMBURU, 2015) no Egito com Azul Egípcio e o Azul Han no período do novo império.

**Figura 2** – Busto da rainha Nefertiti do Egito pintada com Azul Han ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) e Azul Egípcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ )



**Fonte:** (GARCÍA-FERNÁNDEZ; MORENO; ARAMBURU, 2015), (Adaptado)

Como pode ser observado algumas das fases de estudo desse trabalho já foram utilizadas para pigmentação em pinturas antigas, mas não em tecnologia de telecomunicação. A fabricação desses pigmentos azuis sintéticos, teve início na cultura Egípcia a 3600 anos a.C. O Azul Egípcio é obtido pela calcinação de uma mistura de sílica, óxidos de cobre e sais de cálcio (FERREIRA, F. A., 2016). Alguns desses minerais são provenientes do campo Kalahari Manganese, África do Sul, bem conhecido pela ocorrência de grande quantidade de espécies minerais (B. RIECK, 2015).

O comportamento dielétrico do wesselsite ( $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ ), sinterizado a  $1100\text{ }^\circ\text{C} / 6\text{ h}$  apresenta permissividade relativa  $\epsilon_r = 4,0$  e tangente de perda dielétrica  $\text{tg } \delta = 1,1 \times 10^{-3}$  a 5

GHz, com o uso de vidro de lítio magnésio e zinco borosilicato (LMZBS sigla do inglês) e reduzindo a temperatura de sinterização para 900 °C esse compósito apresentou uma permissividade dielétrica  $\epsilon_r = 5,0$  mas uma  $\text{tg } \delta = 1,9 \times 10^{-3}$  a 5 GHz (K.M. MANU. et al, 2011).

O Azul Egípcio possui boa emissão de ondas na faixa de 800 - 1100 nm e possui aplicações potenciais como um marcador luminescente no campo biomédico, em telecomunicações digitais, como amplificador óptico e em tecnologia laser (ACCORSI, G., VERRI, G., BOLOGNESI, M., ARMAROLI, N., CLEMENTI, C., MILIANI, C., ROMANI, 2009).

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

## 2.1 Objetivo geral

Estudar as características dielétricas dos óxidos do tipo  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ , ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$  e  $\text{Sr}$ ) para aplicações em Antenas Ressonadoras Dielétricas (DRA) que operem na faixa de Micro-ondas e suas propriedades em Rádiofrequência.

## 2.2 Objetivos específicos

Sintetizar os óxidos do tipo  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$  e  $\text{Ba}$ ) e realizar a caracterização estrutural das fases obtidas;

Estudar as propriedades dielétricas em função da temperatura na região de Rádio Frequência;

Investigar as propriedades elétricas das eletrocerâmicas na região das Micro-ondas, assim como o seu desempenho frente a temperatura;

Através dos resultados obtidos, verificar futuras aplicações para as eletrocerâmicas.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Apresentação das equações de Maxwell

Os fenômenos elétricos se iniciam com a descoberta do comportamento das cargas elétricas, fenômenos como atração e repulsão deram início ao estudo que evoluiu e hoje rege todo o eletromagnetismo. Para chegarmos ao nível que nos encontramos hoje, agradecemos a contribuição de nomes como Faraday, Ampere, Gauss, Maxwell e Hertz esse nomes foram essenciais para a evolução da teoria do Eletromagnetismo que conhecemos hoje.

Todo comportamento dos campos elétricos e magnéticos no espaço e no tempo são explicados pelas quatro equações de Maxwell (SERGIO M. REZENDE, 2015). Em sua obra, Maxwell reuniu as contribuições desses cientistas e elaborou quatro equações que hoje leva seu nome, e são chamadas as quatro equações de Maxwell e podem ser observadas abaixo na forma diferencial.

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \text{ (Lei de Ampere e Maxwell)} \quad (1)$$

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

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \text{ (Lei de Gauss para campos magnéticos)} \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho \text{ (Lei de Gauss para campos elétricos)} \quad (4)$$

As iniciais dessas equações representam os seguintes entes físicos:

$\vec{E}$  representa o vetor campo elétrico;

$\vec{D}$  representa a densidade de fluxo elétrico ou deslocamento elétrico ou  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$  onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do vácuo;

$\vec{H}$  representa o campo magnético;

$\vec{B}$  representa a densidade de fluxo magnético ou indução magnética ou  $\vec{B} = \mu\vec{H}$  sendo  $\mu$  a permeabilidade magnética do vácuo;

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

$\rho$  representa a densidade de carga livre uma grandeza escalar.

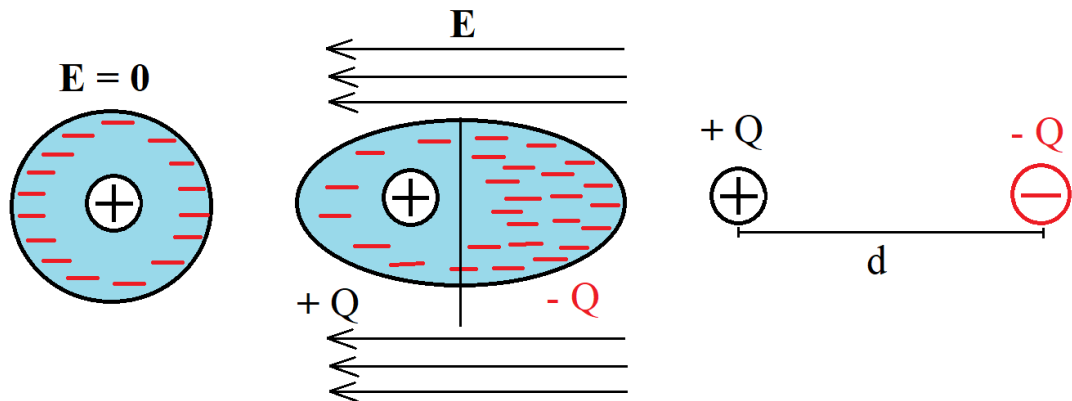
Com essas equações foi possível escrever novas aplicações voltadas ao eletromagnetismo. Com isso, o comportamento elétrico dos materiais dielétricos é com a aplicação dessas equações.

Os materiais dielétricos são bastante conhecidos por suas propriedades isolantes, isso se dá devido a um grande *gap* de energia entre as bandas de valência e condução onde não reside elétrons livres (SERGIO M. REZENDE, 2015). Com essas propriedades a aplicação dos dielétricos na eletricidade e eletrônica são cada vez mais comuns e vão desde isolantes em postes de alta tensão aos preenchimentos entre as placas de capacitores para aumentar sua capacidade de armazenamento de cargas elétricas, ou seja, o aumento de sua capacitância, suportando campos elétricos cada vez mais intensos sem que ocorra quebra de rigidez dielétrica.

Muito embora não tenha movimento de cargas elétricas livres no interior do dielétrico, estas estão presas por forças finitas (MATTHEW N. O. SADIKU, 2012). Assim os efeitos macroscópicos exercidos por um campo elétrico externo são explicados através de uma nuvem eletrônica (ou carga negativa) e o núcleo de átomo (ou uma carga positiva) (MATTHEW N. O. SADIKU, 2012),(SERGIO M. REZENDE, 2015). Essa nuvem eletrônica é deformada por um campo elétrico externo como mostra a Figura 3.



**Figura 3** – Representação da polarização de um átomo ou molécula na presença de um campo elétrico externo.



**Fonte:** Próprio autor

A deformação da nuvem devido a força elétrica, forma dipolos elétricos microscópico que dão origem a um momento de dipolo dado pela Equação 05.

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (5)$$

Na Equação 05,  $\vec{p}$  é o momento de dipolo,  $q$  é a carga induzida no processo e  $\vec{d}$  a distância entre as cargas.

## 3.2 Propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos

### 3.2.1 Permissividade elétricas

Os dielétricos ou isolantes são materiais que possibilitam a polarização na presença de um campo elétrico externo  $E$ , esses materiais cerâmicos como vidros, óxidos e nitretos, por exemplo, tem uma grande aplicação na eletrônica e tecnologia em geral, com uso em capacitores e Antenas Ressoradoras Dielétricas (DRA). A aplicação de materiais cerâmicos em capacitores e antenas ressoadoras dielétricas torna-os bem mais eficientes, aumentando a capacidade de acumular cargas no caso de capacitores e de emissão e recepção de ondas eletromagnéticas de alta frequência no caso das antenas (DRA).

Existem ainda materiais cerâmicos que apresentam polarização elétrica espontânea, ou seja, os momentos de dipolo ficam alinhados, mesmo não estando na presença de um campo

elétrico (OLIVEIRA, 2012), esses materiais são chamados pirelétricos. Um subgrupo desses materiais são os ferroelétricos, cujas características principais é a inversão de polarização na presença de um campo elétrico externo.

Cavendish em 1773 e Faraday, independentemente, em 1837, descobriram que a capacitância de um capacitor aumenta quando se coloca um isolante entre suas placas (H.MOYSÉS NUSSENZVEIG, 2009). Assim com o espaço entre as placas totalmente preenchido por um isolante, a capacitância aumenta por um fator  $k$ , onde  $k$ , depende apenas da natureza do material isolante. Esse comportamento é apresentado pela Equação 06.

$$C = kC_0 \quad (6)$$

Onde  $C_0$  refere-se a capacitância no vácuo e  $C$  representa a capacitância entre as placas do capacitor após ser introduzido o isolante (ou dielétrico).

Isso implica que para o vácuo (sem dielétrico) o valor é igual a um ( $k = 1$ ), pode-se concluir que a constante dielétrica é a capacidade que um material dispõe para armazenar cargas em relação ao vácuo. Logo por definição tem-se que essa constante deve ser uma relação entre a constante de permissividade eletrostática do vácuo  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} F/m$  e a constante dielétrica do material  $\epsilon$ . Assim temos por definição uma constante relativa  $\epsilon'_r$  dada pela Equação 07.

$$k = \epsilon'_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (7)$$

O que para  $k = 1$  da Equação 7 tem-se  $\epsilon = \epsilon_0$ . A partir desse momento chamaremos  $k$  de  $\epsilon'_r$  (constante dielétrica relativa).

Baseando-se na permissividade elétrica  $\epsilon$  (constante que mede a capacidade de polarização de um dielétrico) é possível prever o comportamento de um material quanto a sua polarização. O mesmo é válido quanto ao fator de perda dielétrica (medida de energia dissipada pelo dielétrico) caso em que a polarização existente em um isolante traz consigo uma elevação na temperatura do material.

Assim como a presença do dielétrico modifica os valores da capacitância de um capacitor, os valores de tensão  $U$ , carga  $Q$  e do campo elétrico  $E$  são modificados potencializando as características do capacitor.

### 3.3 Polarização em dielétricos

O vetor polarização  $\vec{P}$  é a grandeza que representa macroscopicamente o estado de um dielétrico. A polarização é definida como sendo o dipolo por unidade de volume (REZENDE, 2015), representada pela Equação 08.

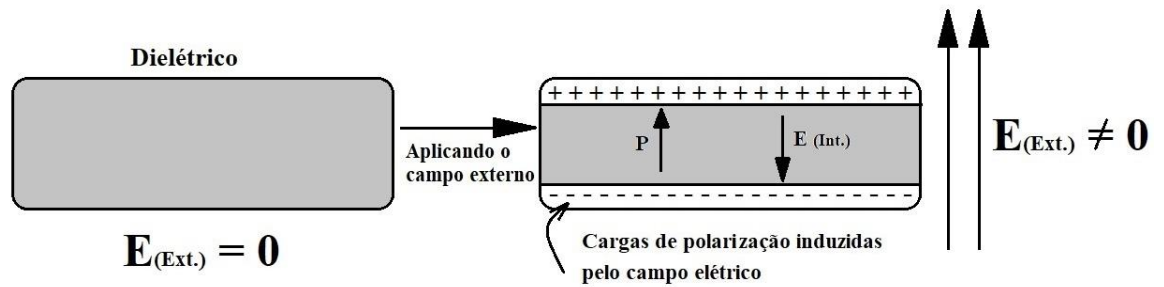
$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (8)$$

Assim como no eletromagnetismo,  $V$  é escolhido de tal forma que seja suficientemente pequeno comparado ao tamanho da amostra, mas grande o suficiente para garantir uma boa média. O somatório é feito sobre todos os sítios  $i$  nos quais há dipolos microscópicos, no interior de um volume  $V$  (SERGIO M. REZENDE, 2015).

As moléculas apolares só manifestam o momento de dipolo na presença do campo elétrico externo  $E$ , ou seja, não apresentam momento de dipolo permanentes. Mas no caso das moléculas polares como água, dióxido de enxofre e ácidos clorídricos são exemplos de moléculas polares (MATTHEW N. O. SADIKU, 2012). Neste caso quando se aplica um campo elétrico externo  $E$  o dipolo permanente se alinha ao campo.

Quando se submete um dielétrico a um campo elétrico externo  $E$ , ocorre um processo a polarização devido ao alinhamento dos dipolos elétricos criados pela deformação da nuvem eletrônica como foi visto anteriormente. Essa polarização é devido ao alinhamento dos dipolos elétricos no dielétrico, como mostra a Figura 4.

**Figura 4** – Campo externo E produzindo uma polarização P em um dielétrico



Fonte: Próprio autor

A polarização  $P$  se relaciona com campo elétrico  $E$ , e o vetor densidade de fluxo elétrico  $D$  como mostra a Equação 09. Devido a polarização é observado um aumento na densidade superficial de carga como observado na Figura 04.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (9)$$

O efeito líquido do dielétrico sobre  $E$ , é um aumento de  $D$  por um fator  $P$ , observa-se que sem a polarização ( $P = 0$ ) a Equação 09 se torna  $D = \varepsilon E$ .

Na Equação 09,  $P$  é a contribuição de densidade devido a polarização do dielétrico sendo  $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$  onde  $\varepsilon$  é a permissividade do material dielétrico e substituindo e isolando  $P$  em 09 temos as Equações 10 e 12.

$$\varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (10)$$

$$\vec{P} = \varepsilon \vec{E} - \varepsilon_0 \vec{E} \quad (11)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1 \right) \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (12)$$

Como vimos na Equação 07  $\varepsilon_r$  é a permissividade relativa, e é dada pela Equação 13.

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \rightarrow \varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (13)$$

A polarização  $P$  também pode ser entendida como o momento de dipolo total por unidade de volume do material dielétrico, ou como um campo de polarização dentro do

dielétrico (CALLISTER JR., 2016). Por esse motivo o campo elétrico dentro do dielétrico é atenuado diminuindo assim a chance de ruptura de rigidez dielétrica.

A resposta de um dielétrico a um campo elétrico pode ser expressa pela susceptibilidade elétrica  $\chi$ , ou pela permissividade elétrica  $\varepsilon$  do material dielétrico em questão. Isso ocorre devido a polarização  $\vec{P}$  causada pelo campo elétrico  $\vec{E}$  ambos na mesma direção, a susceptibilidade elétrica, o vetor densidade de fluxo elétrico e a permissividade se relacionam-se de acordo coma a Equação 14 e 15.

$$\chi = \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0 \vec{E}} \quad (14)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{\vec{D}}{\vec{E}} \quad (15)$$

Assim relacionando as equações  $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  e  $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$  pode-se facilmente chegar na Equação 16

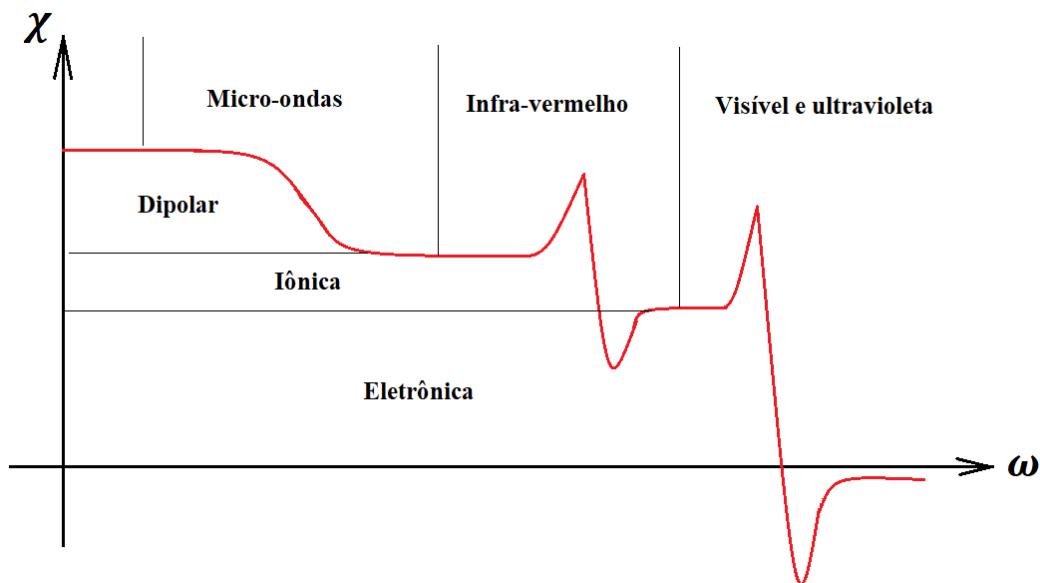
$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi \quad (16)$$

Onde  $\varepsilon$  é a permissividade do material dielétrico em estudo. Para campos alternados com frequências angulares  $\omega$  a resposta dielétrica da susceptibilidade varia com a frequência de acordo com a Figura 5. E seu comportamento pode também ser explicado pela Equação 17.

$$\chi_{ion}(\omega) = \frac{\frac{Nq^2}{m_r \varepsilon_0}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (17)$$

Na Equação 17  $m_r = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  é a massa reduzida dos íons com massas  $M_1$  e  $M_2$ ,  $N$  é o número de células unitárias por unidade de volume,  $\omega_0$  é a frequência angular do modo óptico com  $k = 0$  e  $\Gamma$  é a taxa de amortecimento (SERGIO M. REZENDE, 2015).

**Figura 5** – Variação da susceptibilidade elétrica de um dielétrico com a frequência angular.



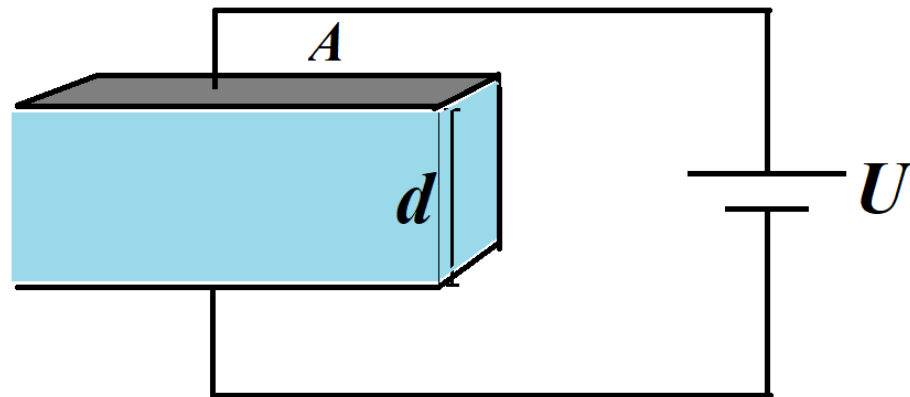
Fonte: (SERGIO M. REZENDE, 2015) (Adaptado)

Na Figura 05 estão representados os comportamentos da susceptibilidade elétrica para várias faixas de frequência, Micro-ondas, Infravermelho, visível e Ultravioleta, uma das contribuições iônicas mais importantes de  $\chi$  é a do infravermelho, pois nesta região estão localizadas as frequências dos modos ópticos de vibração da rede cristalina. A amplitude dessa contribuição do infravermelho é menor que a contribuição dos elétrons no visível devido a massa dos íons serem maiores que as massas dos elétrons (SERGIO M. REZENDE, 2015).

### 3.4 Capacitores e constantes dielétricas

Os capacitores também chamados de condensadores, são dispositivos eletrônicos capazes de armazenar cargas elétricas, chegando a acumular grandes diferenças de potencial. Uma vez carregado, esse dispositivo mesmo sem estar conectado à rede ou diferença de potencial, pode manter um campo elétrico “armazenado” entre suas armaduras (placas paralelas condutoras). A aplicação dos capacitores é bastante ampla, desde a aplicação em circuitos elétricos com bloqueios, acoplamento, desacoplamento e separação AC-DC, assim como no uso em motores elétricos e na medicina, na aplicação dos desfibriladores. Um capacitor de placas paralelas de área  $A$  e separadas por uma distância  $d$ , com seu interior preenchido por um material dielétrico é mostrado na Figura 6.

**Figura 6** – Capacitor de placas paralelas preenchido por dielétrico



**Fonte:** Próprio autor

Quando carregado por uma carga  $Q$  gera entre suas placas uma diferença de potencial (DDP)  $U$ , dá origem um campo elétrico  $E$ , dessa forma a relação entre o campo  $E$ , a distância  $d$  e a DDP é dada pela Equação 18, onde  $d$  é a distância entre as placas do capacitor.

$$U = \vec{E} \cdot d \quad (18)$$

Com a aplicação cada vez mais efetiva, bem como a procura por sistemas com diferenças de potencias cada vez maiores, surge a necessidade de se obter capacitores cada vez mais eficientes, isso gerou um problema que era limitado pela quebra de rigidez dielétrica do material entre as placas do capacitor, sendo necessário o preenchimento entre as placas com material dielétrico com constantes de permissividades altas, para garantir que não ocorra descargas do capacitor, essa inserção de materiais dielétricos entre as placas aumenta de forma significativa a capacitância do capacitor. A capacitância de um capacitor é a grandeza que mede o acúmulo de cargas do mesmo (MOULSON, A. J., HERBERT, 2003) essa medida é dada pela Equação 19.

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{h} \quad (19)$$

Nesta equação  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica relativa,  $A$  é a área de suas placas e  $h$  a distância entre suas placas.

Com a aplicação cada vez mais efetiva, bem como a procura por sistemas com diferenças de potencias cada vez maiores, surge a necessidade de se obter capacitores cada vez

mais eficientes. Mas a capacidade do capacitor é limitada devido sua resistência finita  $R_L$  dada pela Equação 20.

$$R_L = \rho \frac{d}{A} \quad (20)$$

Na Equação 20  $\rho$  é a resistividade do dielétrico entre as placas do capacitor  $d$  é a distância entre as placas e  $A$  é a área das placas.

O processo de carga de um capacitor depende do tempo, assim tratando o capacitor com seu dielétrico como um volume e levando em consideração a conservação de carga que afirma que a taxa de carga que sai do volume é igual a corrente líquida que entra nesse volume (MATTHEW N. O. SADIKU, 2012), assim temos a Equação 21.

$$I_{(saida)} = \oint \vec{j} d\vec{s} = -\frac{dQ_{(entrada)}}{dt} \quad (21)$$

Usando o teorema da divergência na Equação 21 é possível chegar à Equação 22

$$\nabla \cdot \vec{j} = -\frac{\partial \rho_v}{\partial t} \quad (22)$$

Onde  $\rho_v$  é a densidade volumétrica de carga, no caso de correntes estacionárias  $\nabla \cdot \vec{j} = 0$  pois não há variação de cargas no volume. Com as Equações 19 e 20 junto com a lei de Ohm dada por  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$  e resolvendo a equação diferencial gerada pela sua comparação podemos chegar à Equação 23.

$$\rho_v = \rho_{v0} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (23)$$

Na Equação 17,  $\rho_v$  e  $\rho_{v0}$  é são as densidades volumétricas de carga iniciais e finais e  $\tau$  constante de tempo em segundos, que vale  $\tau = \epsilon/\sigma = R_L C$  (sendo  $R_L$  a resistência e  $C$  a capacitância do capacitor) essa constante também é conhecida como tempo de relaxação ou tempo de rearranjo do dielétrico (MATTHEW N. O. SADIKU, 2012). Em seções posteriores será retomado o estudo sobre a constante de tempo devido sua grande importância no estudo da



relaxação dielétrica. A Equação 23 também faz parte do estudo de carga e descarga de um capacitor. Com o uso da Equação 23 pode-se escrever a Equação 24.

$$Q(t) = Q_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (24)$$

Essa equação evidencia que um capacitor descarrega através de sua própria resistência (MOULSON, A. J., HERBERT, 2003).

A capacitância de um capacitor é dada pela Equação 25

$$C = \varepsilon \frac{A}{h} \quad (25)$$

Onde A é a área de suas placas, h a distância entre as placas e  $\varepsilon$  a permissividade do dielétrico entre suas placas. Assim comparando a Equação 20 com a Equação 25 é possível mostrar a seguinte relação apresentada na Equação 26.

$$\tau = R_L C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \rho \quad (26)$$

Assim verifica-se que a constante de tempo depende apenas das propriedades elétricas do dielétrico (MOULSON, A. J., HERBERT, 2003).

Um campo elétrico externo pode polarizar um dielétrico, porém esses campos podem ser gerados por dois tipos de correntes; correntes contínuas (CC) ou correntes alternadas (CA). A diferença é que um campo gerado por CC não inverte seu sentido com o tempo, dessa forma o alinhamento dos dipolos atômicos ou moleculares permanecem na mesma direção sem alteração.

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

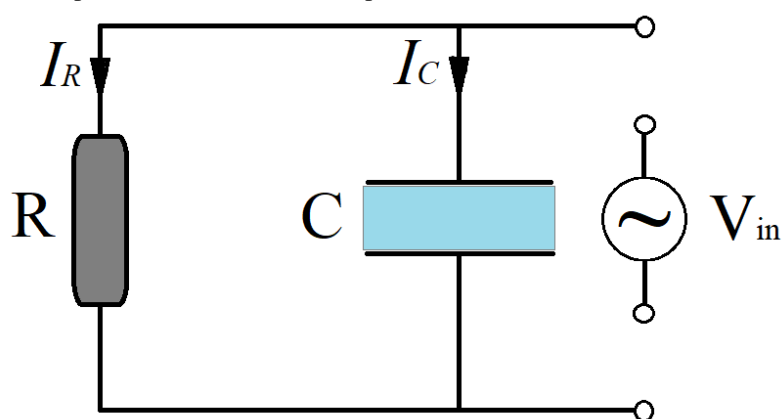
Para cada tipo de polarização existe um tempo mínimo de reorientação, o qual depende da facilidade com que os dipolos específicos são capazes de se realinhar (CALLISTER JR., 2016). O inverso desse tempo mínimo chama-se frequência de relaxação dos dipolos. Se o campo tiver uma frequência que exceda essa frequência de relaxação o dipolo não consegue

manter sua mudança na direção da orientação, assim não conseguirá contribuir para constante dielétrica.

A absorção de energia elétrica por um material dielétrico que está sujeito a um campo elétrico alternado é denominada perda dielétrica (CALLISTER JR., 2016).

Para estimarmos essa perda dielétrica iremos comparar com um capacitor C ligado em paralelo com um resistor R como destaca a Figura 7.

**Figura 7** - Circuito capacitor resistor alimentado por uma fonte de CA.



**Fonte:** Próprio autor

A corrente do resistor deve fazer o papel da corrente de perda devido ao movimento do dipolo no dielétrico. Esse movimento dos dipolos dado pela CA no capacitor, gera um conceito de constante dielétrica complexa  $\epsilon_r^*$  dada pela Equação 27.

$$\epsilon^* = (\epsilon_r' - j\epsilon_r'')\epsilon_0 \quad (27)$$

Rearrumando 27 temos a Equação 28

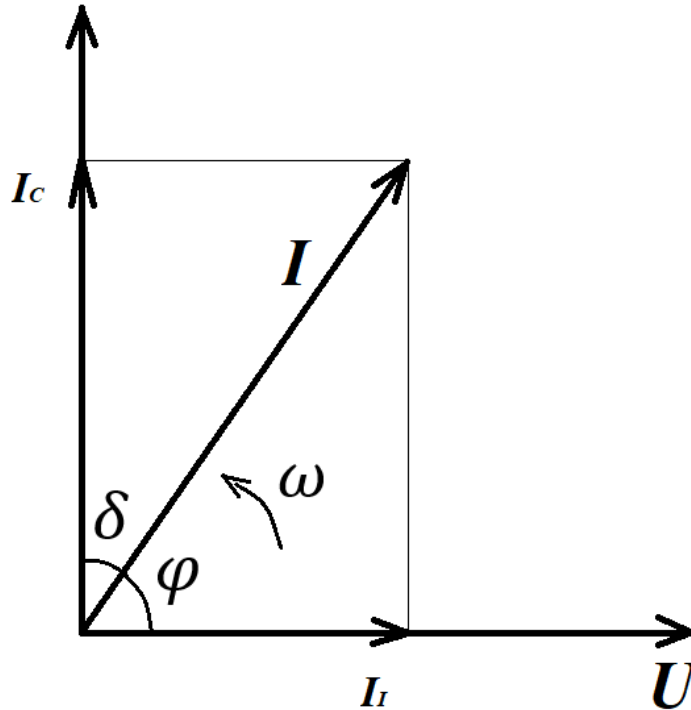
$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (28)$$

Nesta equação  $\epsilon_r'$  é a permissividade real do dielétrico e  $\epsilon_r''$  é a parte imaginária e  $j$  é o vetor denominado densidade de corrente elétrica.

Desse modo a corrente total que chega no capacitor é composta por duas componentes, a de perda (representada pela corrente do resistor) que na realidade é provocada pela

modificação no sentido dos dipolos elétricos do dielétrico, e a do capacitor, como mostra a Figura 8.

**Figura 8** - Componentes da corrente, capacitiva e perdas



**Fonte:** Próprio autor

Para uma corrente CA a carga no capacitor pode ser dado pela Equação 29.

$$Q = CV_0 e^{i\omega t} \quad (29)$$

Derivando a carga em função do tempo, encontramos a corrente elétrica dada pela Equação 30.

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega CV_0 = i\omega C_0 \epsilon_0 \epsilon_r' V \quad (30)$$

Essa corrente terá como componente vetorial as correntes  $I_C$  e  $I_R$  como pode ser observado na Figura 8, a relação ente essas duas componentes é a tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) como destaca a Equação 31.

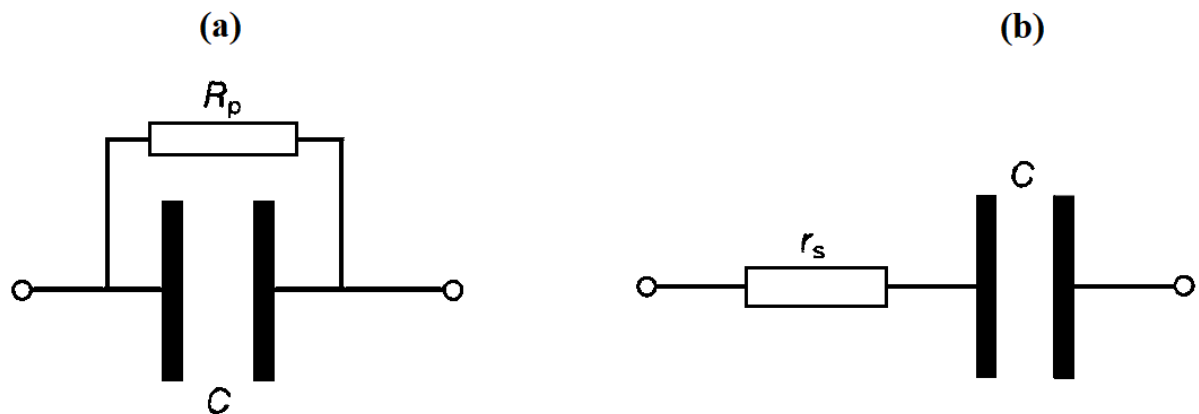
$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (31)$$

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

Bons dispositivos aplicados em Micro-ondas com elevada velocidade de processamento, devem conter baixa permissividade relativa ( $\varepsilon_r$ ), para aumentar a velocidade do sinal, baixa perda dielétrica ( $\text{tg } \delta$ ) para a seletividade, alta condutividade térmica para dissipar o calor (MANU, K. M.; ANJANA, P. S.; SEBASTIAN, 2011).

Na prática não existem capacitores ideais, ou seja, que não dissipem algum tipo de energia, assim para representar a perda de energia de um capacitor será idealizado uma resistência em série e em paralelo que representará a perda de energia do capacitor em questão como mostra a Figura 9.

**Figura 9** – Circuito mostrando a associação capacitor/resistor em paralelo (a) e em série (b).



Fonte: (MOULSON, 2003)

Assim a relação entre capacitância e resistência elétrica nas associações acima estão representadas nas Equações 32 e 33 (MOULSON, A. J., HERBERT, 2003).

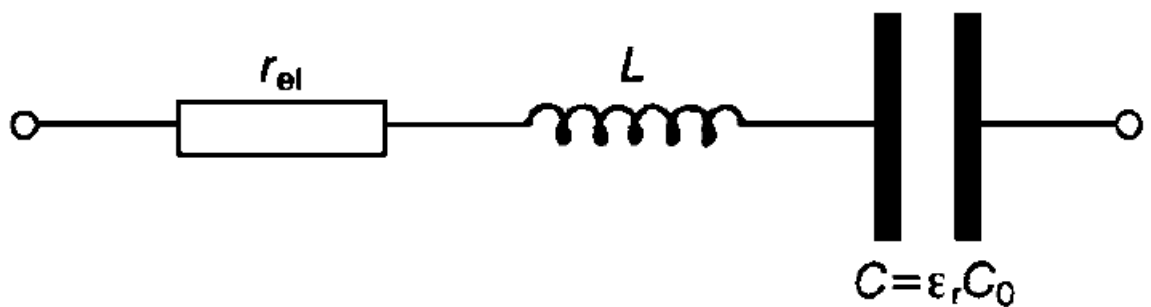
$$R_p = \frac{1}{\omega C \tan \delta} \quad (32)$$

$$r_s = \frac{\tan \delta}{\omega C} \quad (33)$$

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

Também pode-se associar um capacitor real a uma indutância  $L$  e um resistor  $R$  como mostra a Figura 10.

**Figura 10** – Modelo de uma associação em série de uma resistência, indutância e capacitor real.



**Fonte:** (MOULSON, 2003)

No circuito da Figura 10 verificamos uma relação entre as grandezas, resistência, indutância e capacitância que segundo (MOULSON, A. J., HERBERT, 2003) é dada pela Equação 34

$$Z = r_{el} + j\omega L - \frac{j}{\omega C^*} \quad (34)$$

$$= r_{el} + j \left\{ \omega L - \frac{1}{\omega C_0 (\epsilon_r' - j\epsilon_r'')} \right\} \quad (35)$$

$$= r_{el} + j \left\{ \omega L - \frac{1 + j \tan \delta}{\omega C' (1 - \tan^2 \delta)} \right\} \quad (36)$$

Verificando a Equação 36 encontramos a grandeza impedância em relação tangente de perda dielétrica, capacitância real e de acordo com (MOULSON, A. J., HERBERT, 2003) tomando a  $\tan \delta^2 \ll 1$  obtemos a Equação 37:

$$Z \approx r_{el} + \frac{\tan \delta}{\omega C'} + j \left( \omega L + \frac{1}{\omega C'} \right) \quad (37)$$

Com a equação acima verificamos que para frequências muito grandes a impedância se torna puramente indutiva pois o fator predominante na equação se torna  $(\omega L)$  (MOULSON, A. J., HERBERT, 2003). Isso coloca um limite superior, limitando as aplicações dos capacitores com a frequência de operação já que  $\omega = 2\pi f$ .

Um ponto importante no estudo desses dispositivos é a condutividade em AC essa condutividade depende de fatores como  $\omega$ , e das propriedades dielétricas dos materiais dielétricos em questão de acordo com (MOULSON, A. J., HERBERT, 2003), a condutividade em AC,  $\sigma_{AC}$  é dada pela Equação 38.

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \tan \delta \quad (38)$$

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

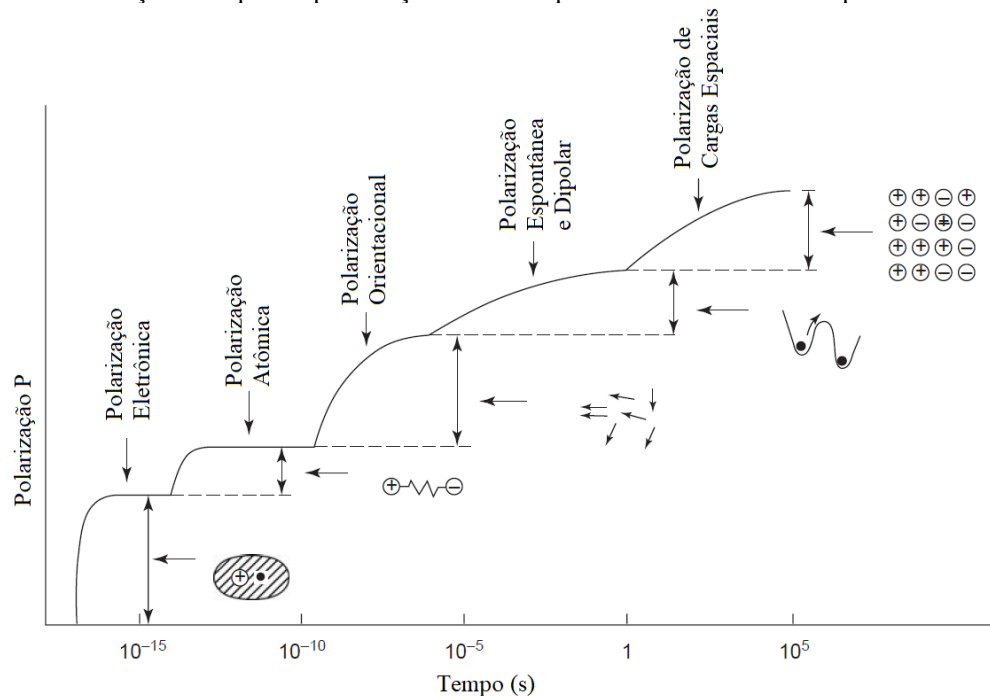
### 3.5 Processos de relaxação dielétrica

O processo de relaxação dielétrica se dá quando um dielétrico é submetido a um campo elétrico externo e alternado, de modo que as orientações de seus dipolos elétricos mudam de orientação com o tempo, em um período T e uma frequência angular  $\omega$ , com isso os momentos de dipolos elétricos tendem a se rearranjar para acompanhar o campo elétrico, com isso existe uma constante de tempo chamado tempo de relaxação ou tempo de rearranjo (MATTHEW N. O. SADIKU, 2012). Neste processo de rearranjo, alguns dipolos não conseguem mais acompanhar o campo alternado ficando em defasagem em relação ao campo alternado, gerando dissipação de energia, que é chamado perdas de elétricas.

Outro ponto importante é a frequência de ressonância que é a frequência mínima para a qual os dipolos elétricos do dielétrico iniciam seu movimento angular para tentar “acompanhar” o campo elétrico oscilante. Essas perdas dielétricas estão relacionadas pelas características de dielétricas dos materiais dielétricos como tangente de perda  $\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$  onde essa depende das constantes dielétricas relativas, reais e imaginárias.

Outros fatores estruturais dos materiais também influenciam, tais como deslocamentos de elétrons e íons, reorientação dipolares, bem como defeitos na estrutura dos materiais. O aumento da temperatura também interfere, diminuindo a polarização devido a diminuição da quantidade de cargas por unidade de volume. A temperatura também intensifica a polarização vibracional, ocorrida quando o campo elétrico faz com que as moléculas poliátômicas sejam deslocadas (KAO, 2004). A Figura 11 mostra todos os tipos de polarização.

**Figura 11** – Variação dos tipos de polarização com o tempo sob a influência do campo elétrico.



**Fonte:** (KAO, 2004)

A Figura 11 mostra os tipos de polarização que podem ocorrer em um dielétrico com o tempo, como pode ser observado os valores de polarização crescem com o tempo, chama atenção a polarização eletrônica com um rol de polarização maior e com intervalos de tempo menores. Esse tipo de polarização ocorre quando o campo elétrico externo distorce a nuvem eletrônica formando dipolos elétricos, esses dipolos são desfeitos quando o campo elétrico

essa, ou mudam de sentido quando o campo elétrico também muda de sentido. Esse tipo de polarização é bastante afetado pela temperatura. Existem vários modelos que representam a polarização, no tópico seguinte iremos listar alguns desses modelos como o de Debye e o de Cole-Cole por exemplo.

### 3.6 Técnica de Espectroscopia de Impedância

Uma ferramenta muito importante no estudo de materiais dielétricos com aplicação em eletrônica é a Espectroscopia de Impedância (EI), essa técnica envolve medidas elétricas complexas. A espectroscopia de impedância trabalha com grandezas de impedância em Corrente Alternada AC.

Uma medida bastante conhecida é a corrente (I) e tensão elétrica (V), em corrente contínua DC, que relacionando as duas temos uma outra medida bastante importante que é a resistência elétrica (R) dada pela lei de Ohm na Equação 39.

$$R = \frac{V}{I} \quad (39)$$

Porém para circuitos em corrente alternada (AC) os valores de tensão e correntes são dependentes da frequência angular  $\omega$  onde podemos reinscrever a Equação 40 da forma:

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

Assim Z é chamado de impedância e toma uma conotação diferente, pois pode ser expresso por grandezas complexas pois tanto a corrente quanto a tensão em AC dependem do tempo através da Equação 41.

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \theta)}} = \left(\frac{V_0}{I_0}\right) e^{-j\theta} = Z' + jZ'' \quad (41)$$



Na equação acima  $V_0$  e  $I_0$  são as amplitudes da tensão e da corrente respectivamente,  $\theta$  é a diferença de fase entre  $V^*(t)$  e  $I^*(t)$  e  $j = \sqrt{-1}$ . Assim como  $Z^*$  é um complexo ele será composto das duas grandezas, uma real  $Z'$  e uma imaginária  $Z''$ . Assim de acordo com o diagrama dos números complexos e reais o ângulo de fase pode ser dado pela Equação 42.

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (42)$$

Outras grandezas já definidas anteriormente, não de forma complexas, mas muito importantes na espectroscopia de impedância são a Capacitância  $C^*$ , o Módulo elétrico  $M^*$  e a tangente de perda  $\tan \delta$ . Cada uma dessas grandezas serão definidas na sequência. Iniciaremos pela Capacitância definida pelas Equações 43, 44 e 45 a seguir.

$$C^* = C' + jC'' \quad (43)$$

$$C' = \varepsilon' \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (44)$$

$$C'' = \varepsilon'' \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (45)$$

Como pode ser observado nas Equações 43, 44 e 45 as capacitâncias reais e imaginárias dependem tanto das permissividades real  $\varepsilon'$  e imaginária  $\varepsilon''$  que representam uma dependência das propriedades dielétricas do material, bem como uma dependência estrutural, que são representados pela área  $A$  e espessura  $d$ .

O Módulo elétrico é definido como sendo o inverso da permissividade complexa (BARSOUKOV, E., MACDONALD, 2005) dada pelas Equações 46, 47 e 48.

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' + jM'' \quad (46)$$

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (47)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (48)$$

Analisando as equações acima é possível verificar que os módulos elétricos dependem fortemente das características dielétricas do material, sendo que quanto maior a permissividade imaginária menor o módulo elétrico se torna. Isso justifica a importância de se usar os modos no processo de relaxação dielétrica, pois podemos estimar as perdas dielétricas com os modos.

As perdas dielétricas podem ser calculadas através da tangente de perda dielétrica definida pela Equação 49.

$$\operatorname{tg} \delta = \left( \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right) \quad (49)$$

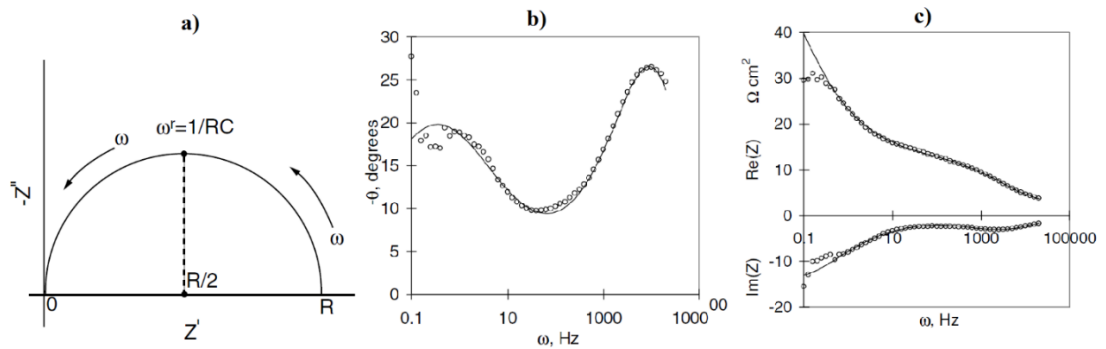
Essa tangente de perda está relacionada com a energia dissipada pelo dielétrico em cada ciclo, como se pode observar na Equação 49 quanto maior for a permissividade real menor a perda por dissipação de energia no dielétrico, caso contrário essa perda aumenta.

### 3.7 Circuitos Equivalentes e Diagramas de Nyquist e Bode

Os circuitos equivalentes são modelos matemáticos que relacionam comportamento dos materiais dielétricos com equipamentos eletrônicos ideais, na tentativa de entender o comportamento dielétrico associado ao material em estudo. Na literatura encontramos vários tipos desses circuitos equivalente e seus gráficos associados, mas neste trabalho iremos nos deter a dois tipos de circuitos mais comuns, que são a associação de resistores com capacitores e a associação de resistores com Elemento de Fase Constante – CPE sigla derivado do inglês (Constant Phase Element).

Os resultados experimentais dos materiais dielétricos são comparados com esses circuitos equivalentes usando basicamente dois gráficos conhecidos na literatura, que são os gráficos de Nyquist e Bode, que são mostrados na Figura 12. Onde o gráfico de Nyquist relaciona impedância real e imaginária e o gráfico de Bode relaciona impedância com frequência ou fase com a frequência.

**Figura 12** – Gráficos de Nyquist (a), Bode (b) Fase com a frequência (c) Impedância Real e Imaginária com a frequência



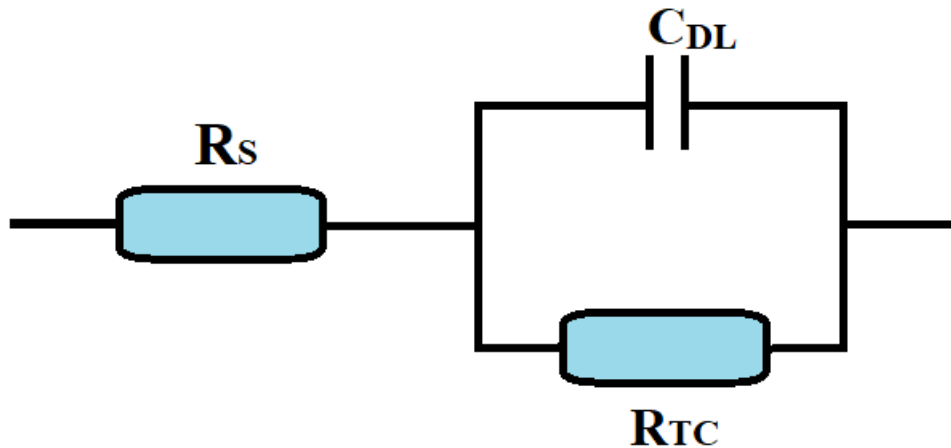
**Fonte:** (BARSOUKOV, E., MACDONALD, 2005)

Como pode ser observado na Figura 12 (a) a gráfico de Nyquist o eixo x de o eixo y devem ter o memo tamanho para ter uma interpretação assertiva dos resultados, pois isso é importante para verificar um “achatamento” na curva ou abaixamento no centro da semicircunferência. A partir da plotagem e comparação dos resultados nestes gráficos, podemos determinar vários parâmetros dos materiais, como resistência a transferência de carga impedância com frequência no infinito etc. Assim para cada circuito equivalente apresentado iremos mostrar o comportamento nos gráficos de Nyquist e Bode

### 3.7.1 Circuito de Randles

O modelo mais simples comum de uma interface eletroquímica é o circuito de Randles (YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, 2010). Esse circuito relaciona resistores e capacitores associados da forma com que a Figura 13 apresenta.

**Figura 13** – Circuito de Randles associando resistores e capacitores



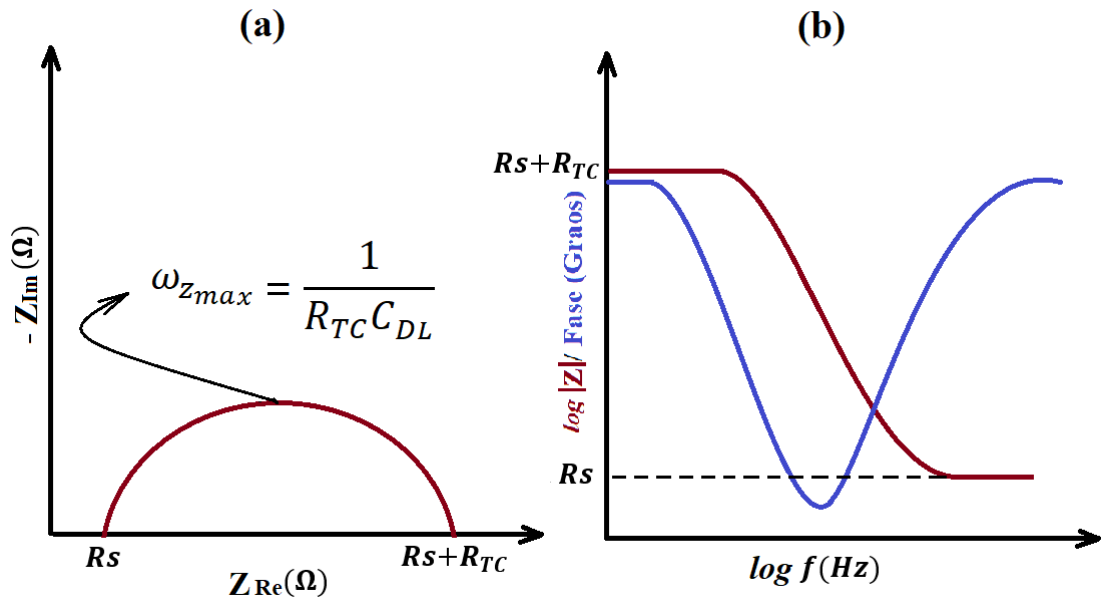
**Fonte:** Próprio autor

Como visto na Figura 13, temos uma associação de um resistor  $R_s$  representando a resistência da solução, associado em série com uma associação em paralelo de um capacitor  $C_{dl}$  (capacitância de dupla face) com um segundo resistor  $R_{TC}$  (resistência a transferência de carga). A equação desse circuito equivalente está representada abaixo pela Equação 50.

$$Z = R_s + \frac{R_{TC}}{1 + (R_{TC}\omega C)^2} - j \frac{R_{TC}^2 \omega C}{1 + (R_{TC}\omega C)^2} \quad (50)$$

Analisando a Equação 50 em termos da frequência angular  $\omega$ , verificamos que para frequência tendendo ao infinito  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $Z$  se iguala  $R_s$ ,  $Z = R_s$  isso indica uma impedância capacitiva. Já para baixas frequências  $\omega = 0$   $Z = R_s + R_{TC}$  pois a parte imaginária se anula. Esse comportamento é observado no diagrama de Bode na Figura 14 (b). Um resultado bastante expressivo é a construção do diagrama de Nyquist na Figura 14 (a) onde é possível comparara esses resultados com o gráfico de Bode.

**Figura 14** – Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b) para o circuito de Randles



Fonte: Próprio autor

Observando a Figura 14, podemos observar que os dois diagramas trazem as mesmas informações sobre o circuito, assim é importante construir os dois diagramas para que possam ser comparados os resultados e verificar a convergência dos mesmos.

### 3.7.2 Circuito Resistor CPE

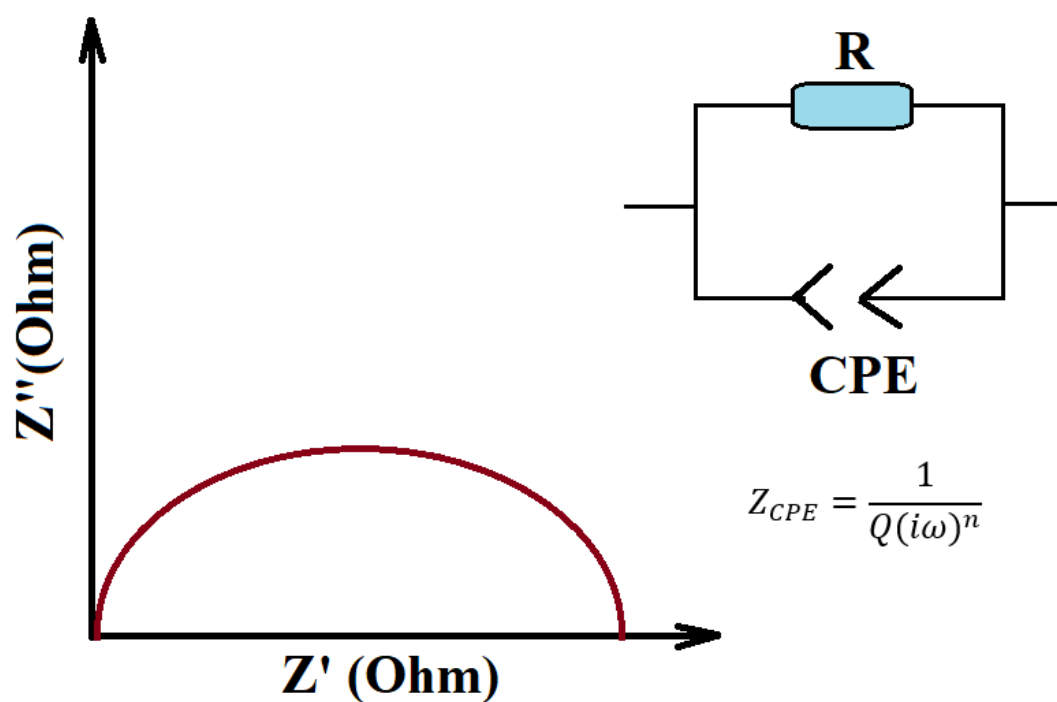
O Elemento de Fase Constante (CPE) do inglês (Constant Phase Element), é um elemento não intuitivo, mas que representa respostas de sistemas físicos reais (YUAN, 2010). O CPE está relacionado a algumas características do sistema empregado, quando não temos um comportamento que possa ser representado por um capacitor ideal, características que levam a essa interpretação seria rugosidade da superfície, espessura ou composição variável, distribuição não uniforme de correntes e mais de um tempo de relaxação (YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, 2010). A impedância do CPE é dada pela Equação 51.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (51)$$

Nesta equação Q é um fator de proporcionalidade e n caracteriza o comportamento de CPE como sendo comportamento capacitivo ( $n = 1$ ), resistivo ( $n = 0$ ) ou indutivo ( $n = -1$ ). Já para  $n = 0,5$  temos uma impedância de Warburg relacionada a processos de difusão (YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, 2010).

O gráfico de Nyquist para o CPE é um semicírculo geralmente com centro do semicírculo abaixo do eixo x, esse gráfico é mostrado na Figura 15 tendo como circuito equivalente um CPE em paralelo com um Resistor.

**Figura 15** – Gráfico de Nyquist para o circuito equivalente CPE em paralelo com um resistor R e a equação característica da impedância do CPE



**Fonte:** Próprio autor

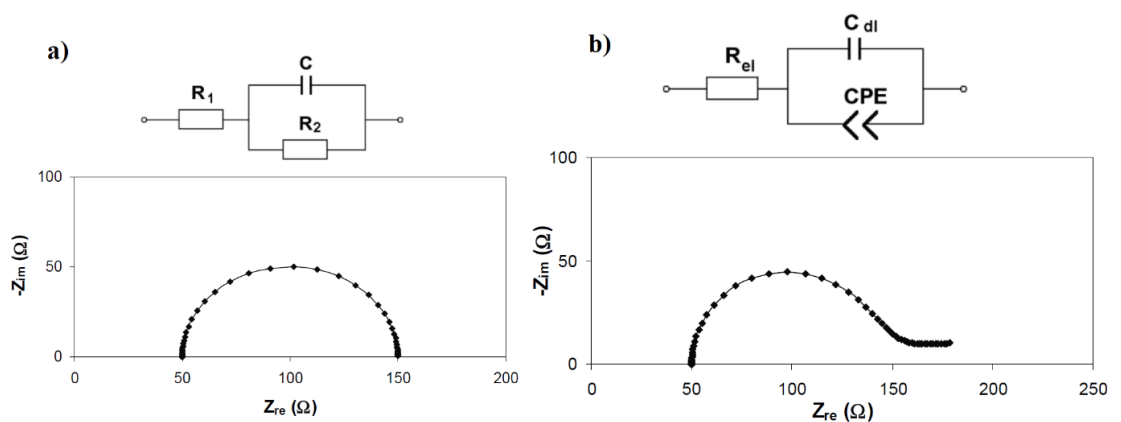
Como vimos o CPE é um elemento que pode apontar vários fenômenos em um material ou substância eletroquímica, ou seja, é um dispositivo muito importante na espectroscopia de impedância. São vários os componentes de circuitos que podem ser incorporados em circuitos equivalentes a Tabela 01 apresenta mais dispositivos que podem ser encontrados na literatura.

**Tabela 1** – Elementos de circuito, seus parâmetros e unidades

Valores de n	Elemento	Parâmetro	Impedância	Unidade
0	Resistência	R	$Z = R$	$\Omega$
1	Capacitância	C	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$	$F = \Omega^{-1}s$
-1	Indutor	L	$Z_L = j\omega L$	$H = \Omega s$
$-1 \leq n \leq 1$	Elemento de fase Constante - CPE	Q, n	$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$	$[Q] = \Omega^{-1}s^n$

Fonte: (YUAN, 2010) (Adaptado)

Assim como ser visto na Tabela 01 os elementos podem ter comportamento a depender de alguns parâmetros como no caso do CPE depende de n que dá comportamento resistivo, capacitivo ou indutivo. Como também são diversos as formas como podemos associar esses dispositivos encontrando assim diversos tipos de circuitos equivalentes, que pode explicar o comportamento de materiais distintos, a Figura 16 mostra mais exemplos de circuitos e seus respectivos gráficos de Nyquist.

**Figura 16** – Exemplos de circuitos equivalentes e seus respectivos gráficos de Nyquist

Fonte: (YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, 2010) (Adaptado)

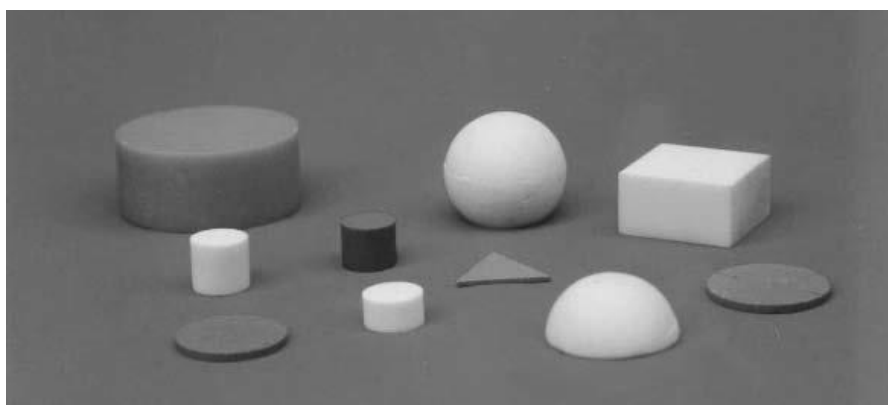
Como pode ser observado na Figura 16 existe uma grande diversidade nos circuitos equivalentes e suas interpretações dependem bastante dos tipos de materiais em estudo, e pelo diagrama de Nyquist já se pode identificar que tipo de circuito equivalente se trata.

### 3.8 Antenas Ressonadoras Dielétricas

Os materiais cerâmicos têm desenvolvido grandes avanços em circuitos elétricos impressos devido sua alta constante dielétrica relativa que deve ser  $\epsilon_r \geq 35$  (PETOSA, 2007) já para (LUCK, K. M.; LEUNG, 2003) um ressonador dielétrico para Micro-ondas pode ter sua permissividade relativa  $\epsilon_r > 20$  e Fator de qualidade entre 50 a 500. Esses materiais se destacam como Antenas Ressonadoras Dielétricas (ARD) devido reduzir as perdas por correntes parasitas que ocorre nos condutores, bem como a capacidade de redução do circuito dentre outras qualidades que serão destacadas na sequência. Na década de 1990 o estudo das ARD teve um grande avanço devido ao desenvolvimento de várias técnicas para medir as impedâncias de entrada e o fator de qualidade (PETOSA, 2007).

Podem ser encontradas antena ressonadores dielétricas de vários formatos possíveis como pode ser observado na Figura 17.

**Figura 17** – Formas variadas da geometria das ARD



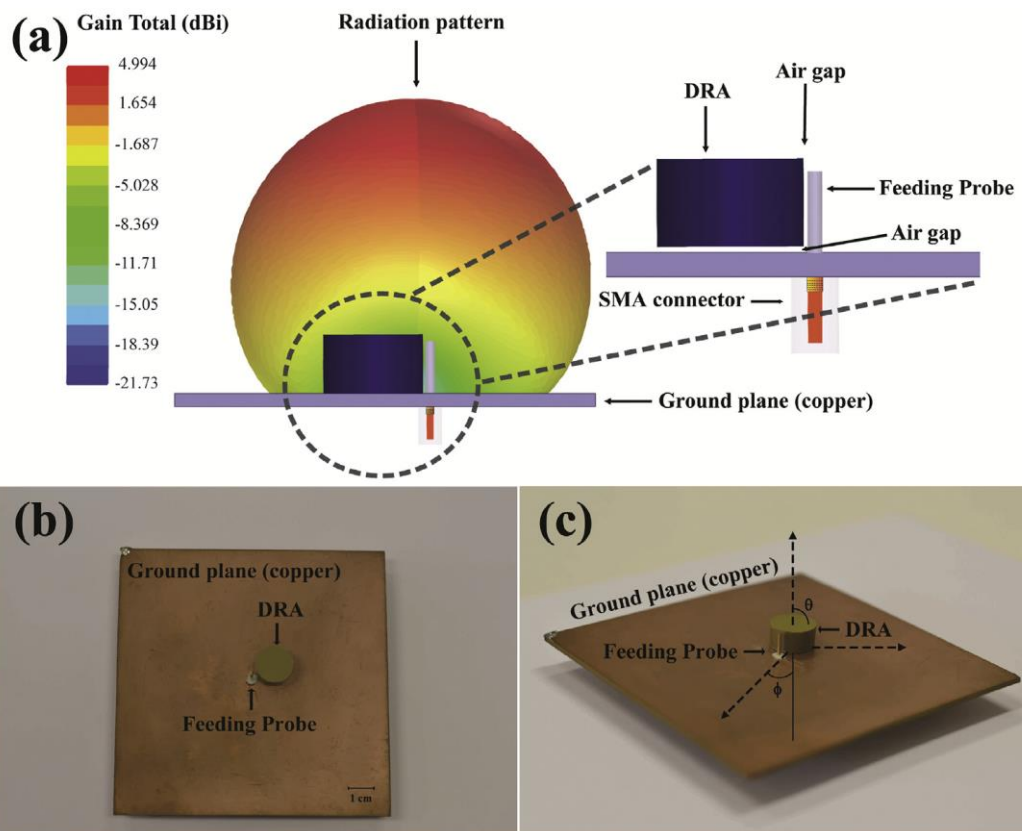
**Fonte:** (LUCK, K. M.; LEUNG, 2003)

Como podemos observar na Figura 17 são diversos os formatos de uma ARD, assim como são vários formatos também temos várias formas de excitação dessas antenas, mas para



que uma antena possa entrar em funcionamento devemos chegar em uma frequência mínima de excitação que para uma ARD, para isso devemos ver esse antena como uma cavidade de superfícies condutoras, no nosso caso iremos trabalhar com a antenas de geometria cilíndrica, e será excitada por um plano terra que se conectará a base da antena cilíndrica e um fio de um cabo coaxial (Probe) que se conectará lateralmente na antena cilíndrica, a conexão do cabo coaxial com o plano terra da antena é feita por um conector SMA, esse arranjo pode ser observado na Figura 18.

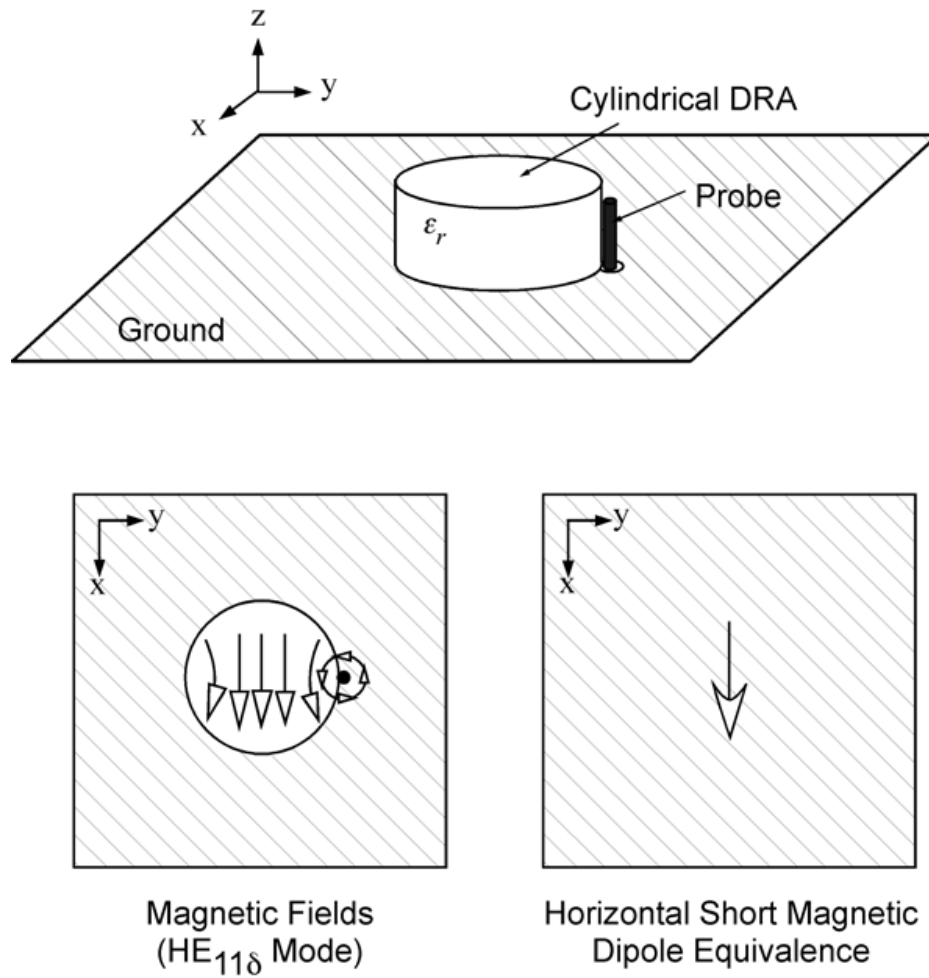
**Figura 18** - Arranjo experimental de excitação de uma antena cilíndrica



**Fonte:** (PAIVA et al., 2018).

Ao excitar uma antena desse tipo é gerado modos transversais elétricos e ou transversais magnéticos dependendo da forma com que for excitada esses modos serão modificados a Figura 19 traz o modo de excitação de uma ARD excitada como esquema (PETOSA, 2007).

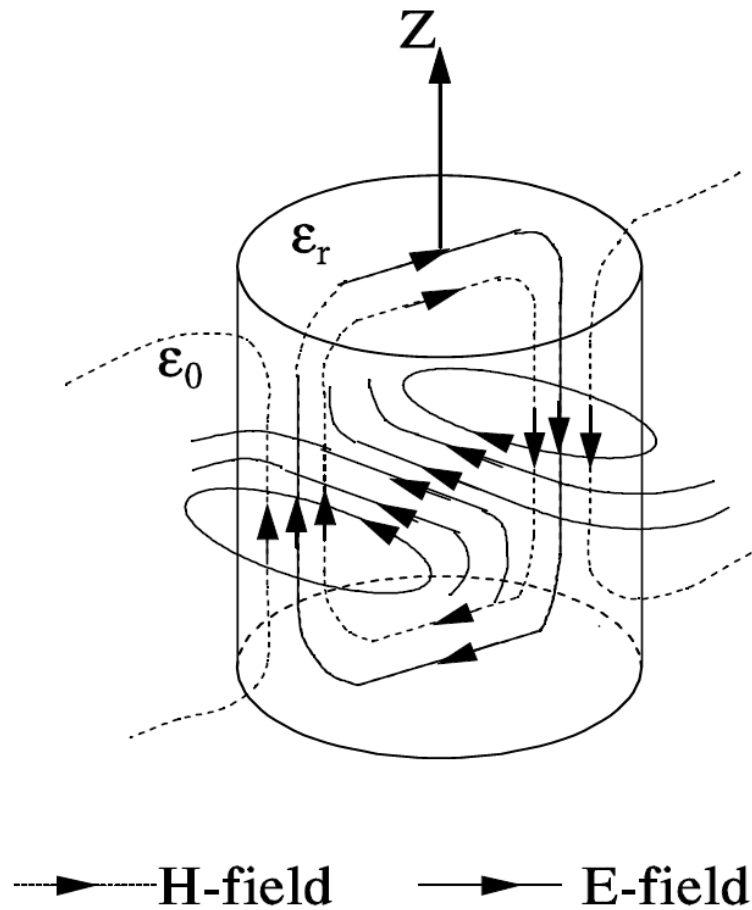
**Figura 19** – Modo  $HE_{11\delta}$  gerado na ARD



**Fonte:** (PETOSA, 2007)

Como observamos na Figura 19 o modo Híbrido Elétrico é gerado quando excitamos a ARD lateralmente, a Figura 20 destaca melhor essa distribuição de campos na ARD.

**Figura 20** – Distribuição dos campos elétricos E e magnéticos H na ARD cilíndrica excitada lateralmente formando o modo HE.



**Fonte:** (LUCK, K. M.; LEUNG, 2003)

Esse modo é gerado devido ao campo magnético que circula o fio do Probe. Mas para fazer com que uma ARD seja excitada devemos atingir uma frequência mínima de excitação, chamada de frequência de ressonância da antena essa frequência quanto menor melhor pois reduz a energia mínima de excitação da antena, para isso devemos identificar o modo dominante da antena para que possamos encontrar a frequência de ressonância da antena. Após efetuar alguns cálculos com condições de contorno e idealizando a ARD como uma cavidade de superfície condutora é possível chegar nas Equações 52, 53 e 54.

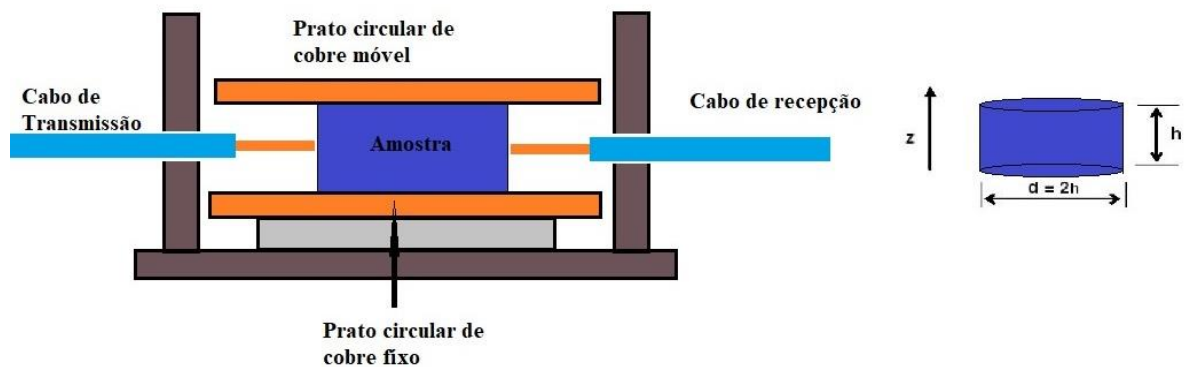
$$f_{TE_{01\delta}} = \frac{2.327c}{2\pi a\sqrt{\epsilon + 1}} \left[ 1 + 0.2123 \left(\frac{a}{h}\right) - 0.008982 \left(\frac{a}{h}\right)^2 \right] \quad (52)$$

$$f_{HE_{11\delta}} = \frac{6.324c}{2\pi a\sqrt{\varepsilon + 2}} \left[ 0.27 + 0.36 \left( \frac{a}{2h} \right) - 0.02 \left( \frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (53)$$

$$f_{TM_{11\delta}} = \frac{c}{2\pi a\sqrt{\varepsilon + 2}} \left[ \sqrt{(3.83)^2 + \left( \frac{\pi a}{2h} \right)^2} \right] \quad (54)$$

Nas Equações 52, 53 e 54  $c$  representa a velocidade da luz no vácuo,  $a$  é o raio da ARD,  $h$  sua altura e  $\varepsilon$  a permissividade do material que compõe a ARD, com isso podemos observar que a frequência de ressonância depende tanto da característica dielétrica do material, como de suas dimensões, levando assim ao estudo de possibilidades de redução da antena, caso sua constante dielétrica seja modificada, tendo a possibilidade de miniaturização a medida que a permissividade do material que compõe a antena cresça. O método de medição das constantes dielétricas de uma ARD desenvolvida por Hakkin Coleman e consiste em utilizar duas placas condutoras nas partes inferiores e superiores da antena e duas sondas de lados opostos ao ressonador, de modo que uma sonda emite um pulso para que a outra o receba através do dielétrico, este arranjo encontra-se na Figura 21.

**Figura 21** - Equipamento utilizado para medidas dielétricas pelo método de Hakki e Coleman



**Fonte:** Próprio autor

Um outro fator importante para análise de MW é o fator de qualidade que segundo Luk (2007) deve ser entre 50 a 500 para uma boa utilização em MW. As Equações 55 e 56 determinam os fatores de qualidade dos modos TE e HE.

$$Q_{TE_{11\delta}} = 0.01007 \varepsilon^{1.3} \frac{a}{h} \left\{ 1 + 100e^{-2.05 \left( \left( \frac{a}{2h} - \frac{1}{80} \right) \left( \frac{a}{h} \right)^2 \right)} \right\} \quad (55)$$

$$Q_{TE_{01\delta}} = 0.078192 \varepsilon^{1.27} \left\{ 1 + 17.31 \left( \frac{h}{a} \right) - 21.57 \left( \frac{h}{a} \right)^2 + 10.86 \left( \frac{h}{a} \right)^3 - 1.98 \left( \frac{h}{a} \right)^4 \right\} \quad (56)$$

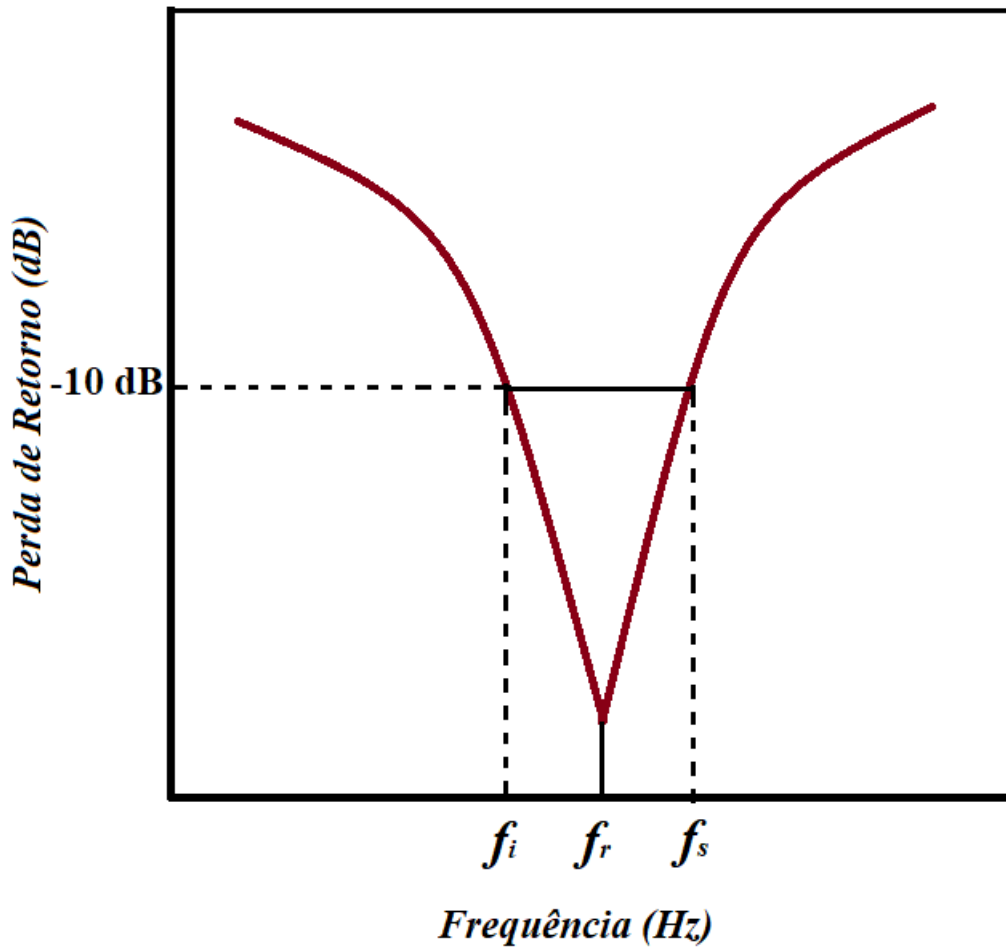
Como pode ser observado nas Equações 55 e 56 o fator de qualidade nos respectivos modos, depende da constante de permissividade  $\varepsilon$  e das dimensões do da antena  $a$  (raio) e  $h$  (altura) em questão. Mais uma vez recaímos sobre a questão da miniaturização pois se colocarmos um padrão constante entre  $a$  e  $h$  para várias antenas que totalmente viável o fator de qualidade dependerá exclusivamente da permissividade do material que compõe a antena.

Um fator muito importante sobre ARD que também tem relação com o fator de qualidade é a largura de banda ou BW, que pode ser dada pela Equação 57.

$$BW = \frac{f}{\sqrt{2Q}} \quad (57)$$

Onde a largura de banda é uma faixa de frequência na qual o desempenho da antena atende a um padrão ou desempenho pré-determinado (BALANIS, 2014), como por exemplo um coeficiente de reflexão escolhido como -10 dB. Mas de acordo com as características das antenas, como impedância de entrada, diagrama de radiação, ganho etc, não variam necessariamente da mesma forma com a frequência, ou nem mesmo são afetadas de forma significativa, assim não há uma descrição única para a largura de banda (BALANIS, 2014). Assim uma outra forma de se medir a largura de banda é através do diagrama de Perda de Retorno com a frequência Figura 22.

Figura 22 - Perda de Retorno com a Frequência



Fonte: Próprio autor

Na Figura 22, podemos observar duas frequências, a frequência inferior  $f_i$  a frequência de ressonância  $f_r$  e frequência superior a frequência de ressonância  $f_s$ . Tanto a frequência inferior quanto a frequência superior são coletadas no valor de -10 dB, fazendo relação com essas frequências podemos medir a largura de banda dessa antena usando a Equação 58.

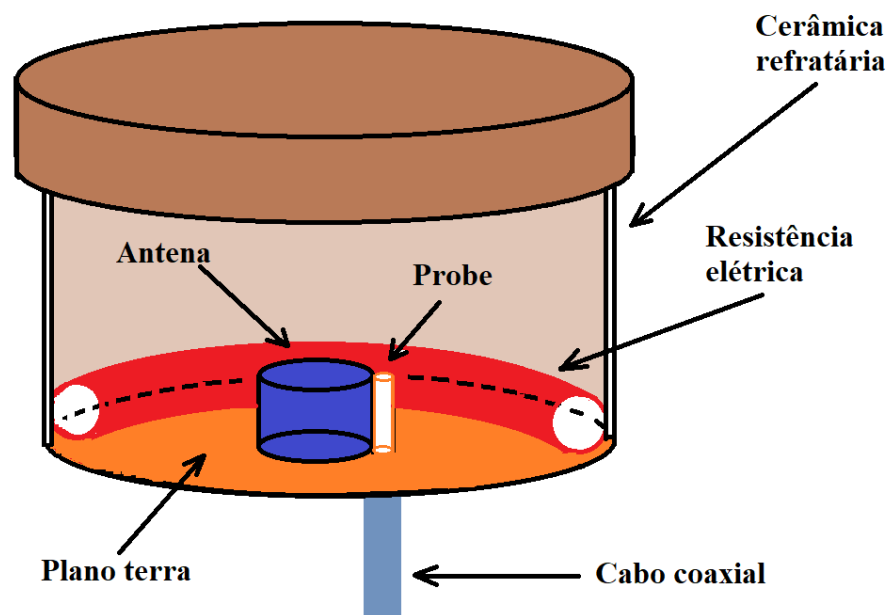
$$BW = \frac{f_s - f_i}{f_r} \cdot 100\% \quad (58)$$

É observado na Equação 58, que a largura de banda BW é uma relação entre a faixa de frequência e a frequência de ressonância.

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

Sempre que pensamos em um equipamento e seu funcionamento pensamos nas condições em que este poderá funcionar sem alterações ou intemperes causadas pelo meio, uma dessas condições é a temperatura, por isso que temos muitos dispositivos para refrigeração como trocadores de calor por exemplo. Pois a temperatura influencia bastante no funcionamento de componentes eletrônicos. Isso não é diferente com as ARD, para medir a estabilidade térmica dessas antenas na faixa de Micro-ondas utilizamos uma técnica chamada de Coeficiente de Temperatura Ressonante ou  $\tau_f$ . A técnica utilizada neste trabalho para o cálculo do Coeficiente de Temperatura Ressonante foi desenvolvida por (M. A. S. SILVA; FERNANDES, 2012) e consiste em identificar o módulo de menor frequência, em seguida a antena é colocada em um plano terra (onde fica a base da antena cilíndrica) conectado a um cabo coaxial um fio probe (conectado lateralmente a antena), esse aparato por sua vez é colocado dentro de uma estufa de material cerâmico refratário e uma resistência elétrica que permite o controle de temperatura do sistema em estudo, o cabo coaxial é conectado a um analisador de frequência, este arranjo pode ser visto na Figura 23.

**Figura 23** – Representação do arranjo montado para medição do Coeficiente de Temperatura na Frequência Ressonante



Fonte: Próprio autor

Assim é medido a frequência de ressonância da antena para cada temperatura e em seguida comparada verificando se houve variação na frequência com a alteração da temperatura da antena e com os dados coletados no experimento podemos calcular a inclinação da reta da (SEBASTIAN, M. T., JANTUNEN, 2008) Equação 59.

$$\tau_f = \frac{f_{80} - f_{25}}{f_{25}(80 - 25)} = \frac{1}{f_{25}} \frac{\Delta f}{\Delta T} \cdot 10^6 \quad (59)$$

A Equação 59 relaciona a frequência na temperatura ambiente  $f_{25}$  neste caso 25°C, com a frequência de ressonância a 80°C neste caso, com a variação de temperatura  $\Delta T$  sofrida pelo ressoador.

A variação da frequência de ressonância da antena é bastante influenciada pelo coeficiente de expansão térmica linear, dado pela Equação 60.

$$\tau_f = -\alpha_L + \frac{\tau_\epsilon}{2} \quad (60)$$

Na Equação 60 temos que  $\alpha_L$  é o coeficiente de expansão térmica linear do material dielétrico,  $\tau_\epsilon$  é o coeficiente de temperatura da permissividade do material.

Como pode ser observado na equação o coeficiente de expansão linear do material influencia fortemente no  $\tau_f$ .



### 3.10 Estabilidade térmica em RF usando o Coeficiente de Temperatura da Capacitância - TCC e Energia de Ativação - Ea

O Coeficiente de Temperatura da Capacitância, do inglês TCC, é o parâmetro que verifica o comportamento de da capacitância com a variação de temperatura de um capacitor de placas circulares e paralelas obtidos com pastilhas de materiais cerâmicos com suas faces recobertas com material condutor. Essa medida é realizada através de uma estufa que onde podemos controlar a temperatura, ligada a um analisador onde suas capacitâncias são calculadas para as temperaturas escolhidas. Para o TCC é utilizada a temperatura de 30°C a 100°C e para o cálculo utilizamos a Equação 61.

$$TCC = \frac{1}{C_{30^{\circ}C}} \frac{(C_{30^{\circ}C} - C_{100^{\circ}C})}{(T_{30^{\circ}C} - T_{100^{\circ}C})} \cdot 10^6 \quad (61)$$

Na Equação 61  $C_{30^{\circ}C}$ ,  $C_{100^{\circ}C}$  são as capacitâncias medidas em 30°C e 100°C respectivamente,  $T_{30^{\circ}C}$  e  $T_{100^{\circ}C}$  são as temperaturas de 30°C e 100°C, assim o TCC é medido em ppm/°C.

Um fator que também pode ser calculado com a variação de temperatura é a Energia de Ativação  $E_a$  através da frequência máxima do para a impedância imaginária  $Z''$  para cada temperatura em uma determinada frequência. Para o cálculo é construído o gráfico de Arrhenius através da Equação 62 (DONALD R. ASKELND E WENDLIN J. WRIGHT, 2019).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{KT}\right] \quad (62)$$

Na Equação 62,  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial,  $K$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $E_a$  a Energia de ativação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos materiais foi realizada por rota de estado sólido, usando como materiais de partida: CuO (99%, Vetec), SiO<sub>2</sub> (99,6%, Aldrich), CaCO<sub>3</sub> (99%, Vetec), SrCO<sub>3</sub> (98%, Aldrich) e BaCO<sub>3</sub> (99 %, Dinâmica). Os reagentes de partida foram moídos e misturados em moinho planetário, de marca/modelo pulverisette Fritsch 6, com esferas de zircônia ( $\varnothing = 2,0$  mm) na proporção de 97,5g de esferas de zircônia para cada 10g de material, em panelas de poliacetato com medidas ( $h = 31,75$  mm e  $\varnothing = 85,1$  mm) a 360 rpm por 3 h. Os pós resultantes foram calcinados a 1000°C, 1050°C e 1100°C durante 6 horas. Após a calcinação as amostras foram preparadas para sinterização.

A medida elétrica em Micro-ondas foi realizada em amostras cilíndricas. Para cada amostra, o pó da amostra foi moído e misturado com álcool polivinil (PVA) 10% v/v para melhorar a compactação das peças cilíndricas. Em seguida, essa mistura foi colocada em um molde de aço inox de diâmetro ( $\varnothing = 17$  mm) e submetida a uma pressão de 121 MPa em uma prensa hidráulica. Os corpos verdes foram sinterizados em duas etapas com taxa de aquecimento de 5 °C/min. A primeira etapa possuiu rampa de aquecimento de 500 °C/2 h para degradação do PVA. Entretanto, a segunda foi de 1100 °C por 4 h para do SCSO, enquanto as amostras BCSO e CCSO foram sinterizadas a 1150 °C por 4 h.

Após a calcinação, as amostras possuíam diâmetro de 14,80 mm e altura de 7,60 mm para os ressoadores dielétricos e diâmetro de 15,80 mm e altura de 2,00 mm para as pastilhas de baixo perfil. O método de Arquimedes foi usado para calcular o volume dessas amostras e determinar a densidade. As pastilhas foram polidas em ambas as faces e uma tinta a base de prata (Joint Metal-PC200) foi aplicada para garantir o contato elétrico dos eletrodos para análise em RF. Para medições em MW, as amostras cilíndricas foram lixadas de modo a garantir a relação raio/altura de 1/1.

As medições de difração de raios-X (DRX) foram feitas utilizando-se um difratômetro da PANalítico (Xpert Pro MPD) operando a 40 kV e 40 mA na geometria de Bragg-Brentano, com um tubo de cobalto Co ( $K\alpha_1$ : 1.78901 Å). Os padrões de difração foram coletados à temperatura ambiente a partir de amostras calcinadas e pulverizadas.

Os difratogramas foram obtidos de 10° a 100° com passos de 0,013°, com uma análise de tempo de 67 s em cada etapa, em um monocromador de grafite na geometria do plano para feixe difratado.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e a composição das cerâmicas sinterizadas foram obtidas pela SEM (FEG Quanta 450) e com EDS utilizando um feixe de elétrons de 20 kV. Anteriormente, cada amostra era metalizada com ouro pelo Metalizador Quorum QT150ES.

A obtenção do espectro Raman foi feita com um espectrômetro Jobin Yvon T64000 de grade tripla no modo subtrativo em uma faixa de frequência de 200 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Uma linha de laser com um comprimento de onda de 514,5 nm de íons argônio referente a luz verde, foi usada como fonte de excitação. O ponto focal do laser foi focalizado através de uma lente de microscópio Olympus, com uma distância focal de  $f = 100$  mm e uma abertura numérica de  $NA = 0,35$ . Os fótons retrodifundidos foram coletados depois de passar pelas fendas com uma resolução de cerca de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

As propriedades dielétricas na faixa RF foram investigadas pelo Espectroscopia de Impedância – EI. Para isso, as amostras foram colocadas como capacitores de placas paralelas, onde ambas as faces do disco cerâmico foram pintadas com tinta condutora fina (a base de prata, Ticon), e as medidas dielétricas foram avaliadas utilizando um analisador da Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer em função da frequência (1 Hz – 10 MHz) em uma faixa de temperaturas de 30 a 450°C, variando de 10°C para cada medida.

As medidas dielétricas na faixa de micro-ondas e os valores calculados de coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) dos ressonadores dielétricos CCSO, SCSO e BCSO foram obtidos pelo método Hakki-Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960), utilizando o Agilent Network Analyzer, Modelo PNA N5230A. Os valores foram calculados em cima de uma faixa de temperatura de 30 a 80 °C pelo método Silva-Fernandes-Sombra (SFS) (A. S. SILVA; FERNANDES; A. S. SOMBRA, 2012). As medidas de antenas de ressonador dielétrico (DRA) também foram realizadas utilizando um Agilent Network Analyzer, Modelo PNA N5230A.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

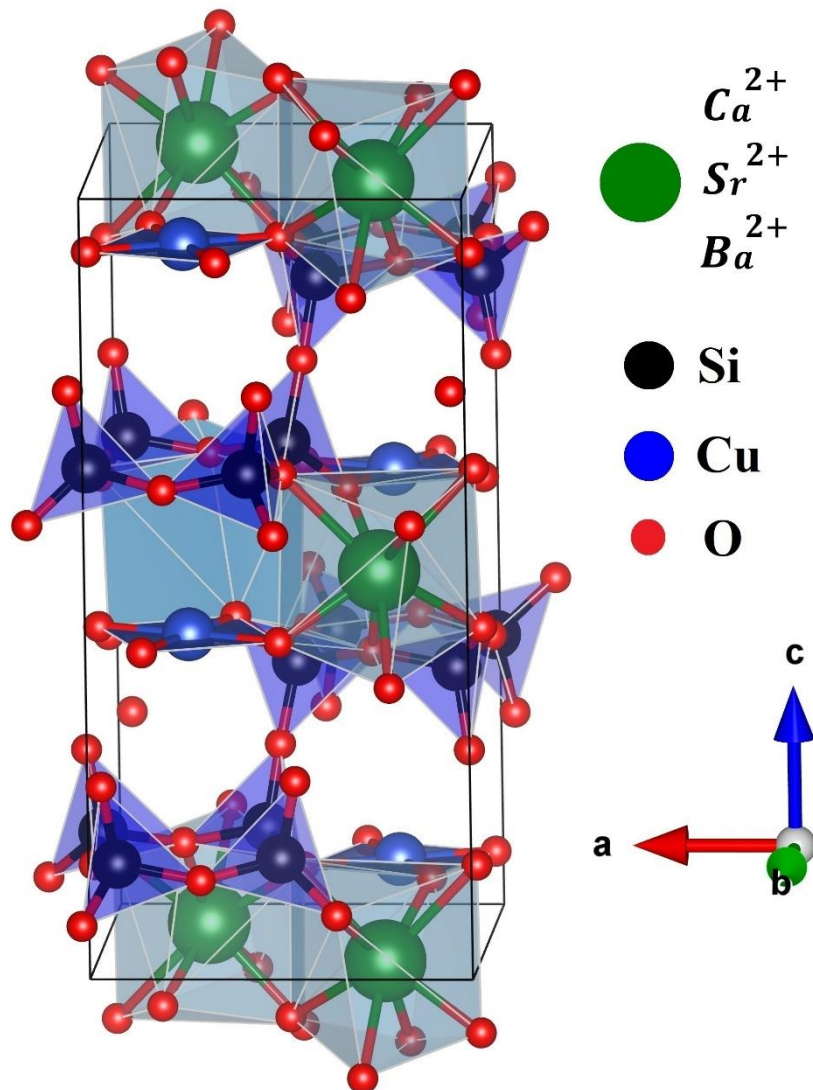
A Figura 30 mostra a estrutura da célula cristalina unitária de  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , e  $\text{Sr}^{2+}$ ), em que o centro de cada tetraedro azul contém átomos de silício e são conectados com os planos formados pelos átomos de oxigênio que intercalam suas ligações com Ba, Ca e Sr em cada estrutura. Os planos quadrados são formados por átomos de oxigênio ligados a átomos coordenados de cobre, formando camadas duplas de silicato de cobre  $[\text{CuSi}_4\text{O}_{10}]$  paralelo ao plano (001) (MASUNAGA et al., 2015), que são unidos por  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , e  $\text{Sr}^{2+}$  em cada uma das fases, que estão posicionadas entre essas camadas.

### 5.1 Análise de Difração de Raios-X – DRX

Foram obtidos difratogramas experimentalmente das amostras de CCSO, SCSO e BCSO e comparados com dados cristalográficos do Banco de Dados de Estrutura Cristalográfica Inorgânica (ICSD) encontradas ficha catalográficas, ICSD 72612 (CHAKOUMAKOS; FERNANDEZ-BACA; BOATNER, 1993), ICSD 72613 (CHAKOUMAKOS; FERNANDEZ-BACA; BOATNER, 1993), e ICSD 71864 (LIN; LIAO; WANG, 1992), respectivamente.

Com o uso da ficha cristalográfica ICSD 72612 e o Software vesta foi possível montar a estrutura cristalina das fases em estudo, como pode ser observada n Figura 24.

**Figura 24** – Estrutura cristalina unitária de  $M\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , e  $\text{Sr}^{2+}$ ).



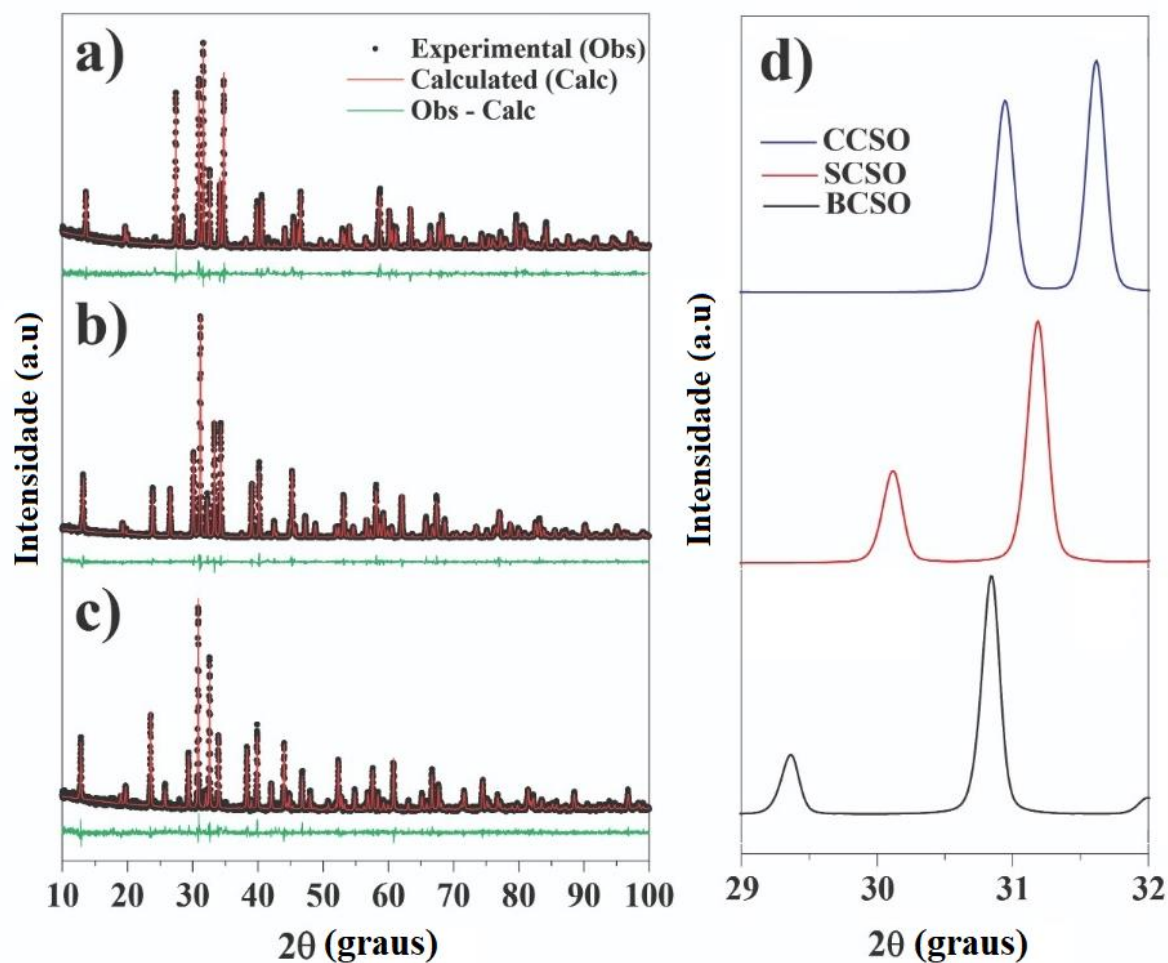
**Fonte:** Próprio autor

A diferença estrutural de cada fase estudada é encontrada no sítio cristalino M da estrutura  $M\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$ , na qual há um aumento no raio iônico, como mostrado nesta sequência:  $\text{Ca}^{2+}$  (1.12 Å) <  $\text{Sr}^{2+}$  (1.26 Å) <  $\text{Ba}^{2+}$  (1.42 Å) (SHANNON, 1976). Além dessa diferença no raio iônico de cada estrutura cristalina, foi investigado a influência deste no comportamento dielétrico das fases.

Todos os picos dos difratogramas das amostras corresponderam ao padrão do banco de dados. As fases cristalinas CCSO, SCSO e BCSO apresentaram estrutura tetragonal, pertencentes ao grupo espacial  $P4/ncc$ . Após o processo de calcinação, não foram observadas

fases espúrias para CCSO, CCSO e BCSO. Os dados de difragtograma foram refinados pelo método Rietveld (RIETVELD, 1967), utilizando o software GSAS/EXPGUI (TOBY, 2001; VON DREELE; LARSON, 2004) e estão apresentados na Figura 25.

**Figura 25** – Refinamento Rietveld de DRX para as amostras (a) CCSO, (b) SCSO, (c) BCSO, (d) (202) mudança de pico de todas as amostras



Fonte: Próprio autor

Como pode ser visto na Tabela 2, os valores indicam uma boa concordância para todas as amostras, os padrões obtidos pelo refinamento foram bastante satisfatórios, com erro residual ponderado ( $R_{WP}$ ) abaixo de 20% e o  $\chi^2$  a grandeza estatística que diz o quão próximos seus dados experimentais estão da literatura ou teoria, esse valor deve ser próximo de uma unidade que é o observado na Tabela 2 (DENG et al., 2015).

**Tabela 2** – Parâmetros estruturais refinados obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de BCSO a 1050 °C, SCSO a 1000 °C e CCSO a 1050 °C.

Átomos		CaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SrCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	BaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
<b>M</b>	<b>x</b>	0,250000	0,750000	0,750000
	<b>y</b>	0,750000	0,000000	0,250000
	<b>z</b>	0,000000	1,966000	0,000000
<b>Cu</b>	<b>x</b>	0,250000	0,250000	0,750000
	<b>y</b>	0,250000	0,250000	0,750000
	<b>z</b>	0,081882	0,088312	-0,093871
<b>Si<sub>4</sub></b>	<b>x</b>	0,504554	0,508069	0,981978
	<b>y</b>	0,926241	0,932181	-0,061200
	<b>z</b>	0,147125	0,151108	0,154793
<b>O1</b>	<b>x</b>	0,462455	0,465817	0,775778
	<b>y</b>	0,962456	0,965817	-0,001786
	<b>z</b>	0,250000	0,250000	0,138075
<b>O2</b>	<b>x</b>	0,707846	0,714828	0,028607
	<b>y</b>	0,002597	0,000626	0,971393
	<b>z</b>	0,127671	0,130457	0,250000
<b>O3</b>	<b>x</b>	0,353521	0,367691	0,473109
	<b>y</b>	0,004435	0,015452	0,111368
	<b>z</b>	0,083470	0,087720	0,095873
<b>Parâmetros de Rede(Å)</b>	<b>a</b>	7,30	7,37	7,44
	<b>b</b>	7,30	7,37	7,44

	<b>c</b>	15,13	15,60	16,13
<hr/>				
<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>		3,06	3,37	3,52
<b>V<sub>cell</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>		806,76	847,92	893,40
<b>Grupo espacial</b>		P4/ncc	P4/ncc	P4/ncc
<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math> (°)</b>		90,0	90,0	90,0
<b><math>\chi^2</math></b>		1,06	1,06	0,94
<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>		18,29	15,47	15,22

**Fonte:** Próprio autor

Essa concordância dos fatores estatísticos se dá pelo bom encaixe entre o difratograma experimental e a ficha cristalográfica (CIF) utilizada, ou seja, os resultados experimentais estão com boa concordância com a literatura.

Observando os parâmetros de rede dos dados de refinamento, os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  aumentam com o aumento dos raios iônicos ( $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ ), aumentando assim o volume e a densidade celular. Além disso, o pico (202) desloca para valores inferiores de  $2\theta$ , localizados em  $31,57^\circ$ ,  $31,14^\circ$  e  $30,70^\circ$  para CCSO, SCSO e BCSO, respectivamente, como mostrado na Figura 25 (d). Esse deslocamento ocorre devido a mudanças nas distâncias  $d$  entre os planos cristalográficos em consequência do aumento no raio iônico. O aumento nos raios iônicos leva a uma maior distância interplanar, portanto, a valores mais baixos de  $2\theta$  (BARBAR; PATEL; KUMAR, 2017; SILVA et al., 2020). Esse efeito pode ser demonstrado usando a lei de Bragg ( $\text{sen}\theta = \lambda/2d$ ). Pois de acordo com a equação, onde  $d$  é a distância interplanar que aumenta com o raio iônico,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X que é constante e  $\text{sen}\theta$  é o seno do ângulo de reflexão no plano, podemos notar que quando o raio iônico aumenta  $d$  também aumenta, o que causa uma redução no  $\text{sen}\theta$ , isso foi observado com o deslocamento do pico do difratograma para valores menores quando o raio iônico aumenta de uma amostra para outra.

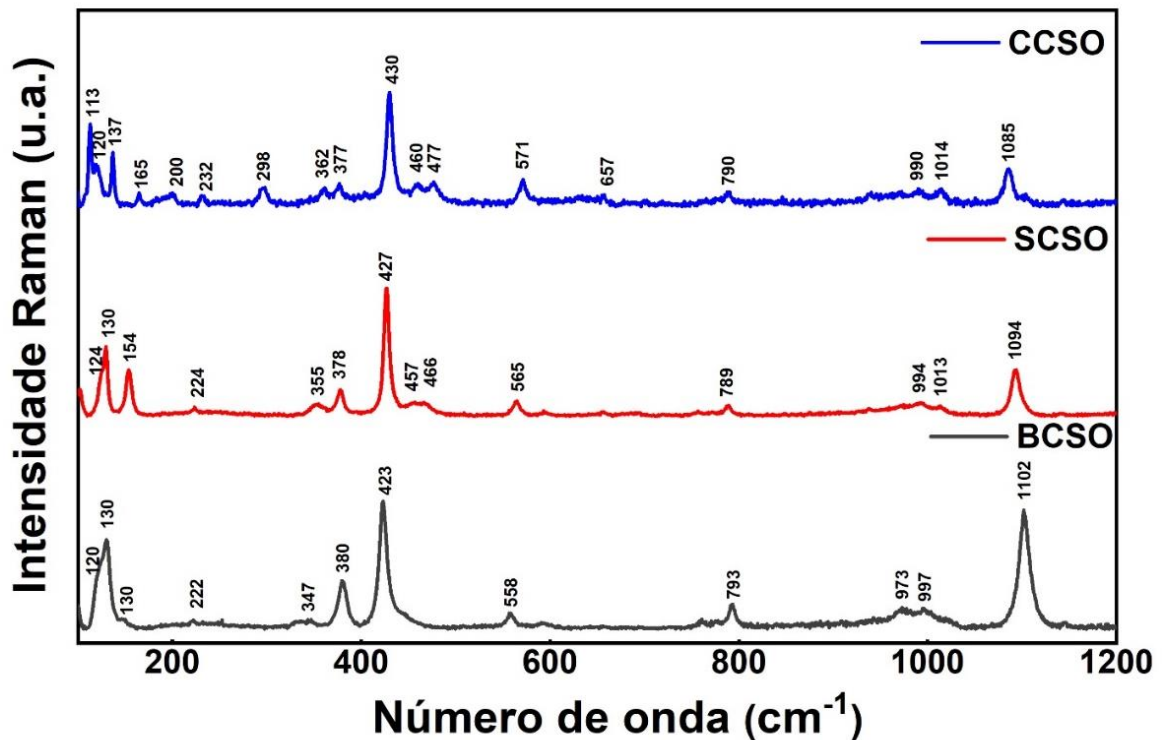


## 5.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada como técnica complementar a caracterização das amostras, pois uma vez que comparamos o espectro experimental com a literatura identificando os modos podemos ter um padrão de comparação e verificação da qualidade das amostras e combinando essa técnica com as técnicas já utilizadas como o DRX e o EDS, podemos ter a certeza de que as fases em estudo foram isoladas.

Os modos vibracionais do CCSO, BCSO e do SCSO não foram calculados pelo autor através da teoria de grupo para cada uma dessas amostras, sendo assim, os resultados obtidos foram discutidos comparando com espectros Raman encontrados na literatura. A Figura 26 ilustra o espectro Raman em temperatura ambiente das cerâmicas  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$  e  $\text{Ba}$ ) na faixa de  $100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 26 – Espectro Raman a temperatura ambiente



Fonte: Próprio autor

No espectro Raman das cerâmicas CCSO, SCSO e BCSO são observados cinco modos vibracionais característicos em  $383, 427, 588, 990$  e  $1102\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser visto na tentativa de atribuição na Tabela 3. A banda por volta de  $380\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações do Cu-O, já

o modo em  $427\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos de vibração do oxigênio  $a_{1g}$ , o modo próximo a  $588\text{ cm}^{-1}$  é relacionado a  $\delta_5$  do  $\text{SiO}_2$ , a banda em  $990\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações  $\nu$  (SiO) e em  $1102\text{ cm}^{-1}$  a uma vibração de  $1g\nu$  (SiO) (BOUHEROUR; BERKE; WIEDEMANN, 2001). No entanto, a banda relacionada ao modo  $298\text{ cm}^{-1}$  da cerâmica CCSO foi atribuída à simetria do Cu-O. O estiramento na banda  $458\text{ cm}^{-1}$  das cerâmicas CCSO e SCSO foram classificados como modos atribuídos a vibrações simétricas de deformação Si-O-Si (BOUHEROUR; BERKE; WIEDEMANN, 2001). Os demais modos que não foi possível classificar pode ser visto na Tabela 3. Não há muitos trabalhos sobre o estudo da espectroscopia Raman das cerâmicas  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$  e  $\text{Ba}$ ) e os modos de  $362, 355, 466$  e  $477\text{ cm}^{-1}$ , não são classificados pela literatura, tendo assim que serem feitos cálculos de estrutura de banda, dinâmica de rede etc. Cálculos que fogiriam do escopo geral do trabalho, muito embora esses cálculos não foram processados a tempo hábil para compor o referido texto.

**Tabela 3** – Tabela com a tentativa de atribuição dos principais modos Raman para as amostras.

Raman modos ativos ( $\text{cm}^{-1}$ )				
CaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	SrCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	BaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Literatura (BOUHEROUR; 2001)	
Atribuições				
113	-	-	-	Vibração Cu-O
120	130	130	-	Vibração Cu-O
137	154	138	-	Vibração Cu-O
165	-	-	-	Vibração Cu-O
200	-	-	-	Vibração Cu-O
232	224	222	-	Vibração Cu-O
298	-	-	276	Vibração Cu-O
377	378	380	383	Modos atribuídos a vibrações fortes do Cu-O
430	427	423	427	Modos atribuídos à ponte de respiração do oxigênio $a_{1g\nu}$
460	457	-	458	Modos atribuídos à simetria do Si-O-Si vibrações e deformações
598	593	591	588	Modos vibracionais atribuídos a $\delta_5(\text{SiO}_2)$

990	994	973	990	Modos vibracionais atribuídos a $\nu(\text{SiO})$
1085	1094	1102	1102	Modos vibracionais do $a_{1g}\nu$ (SiO)

---

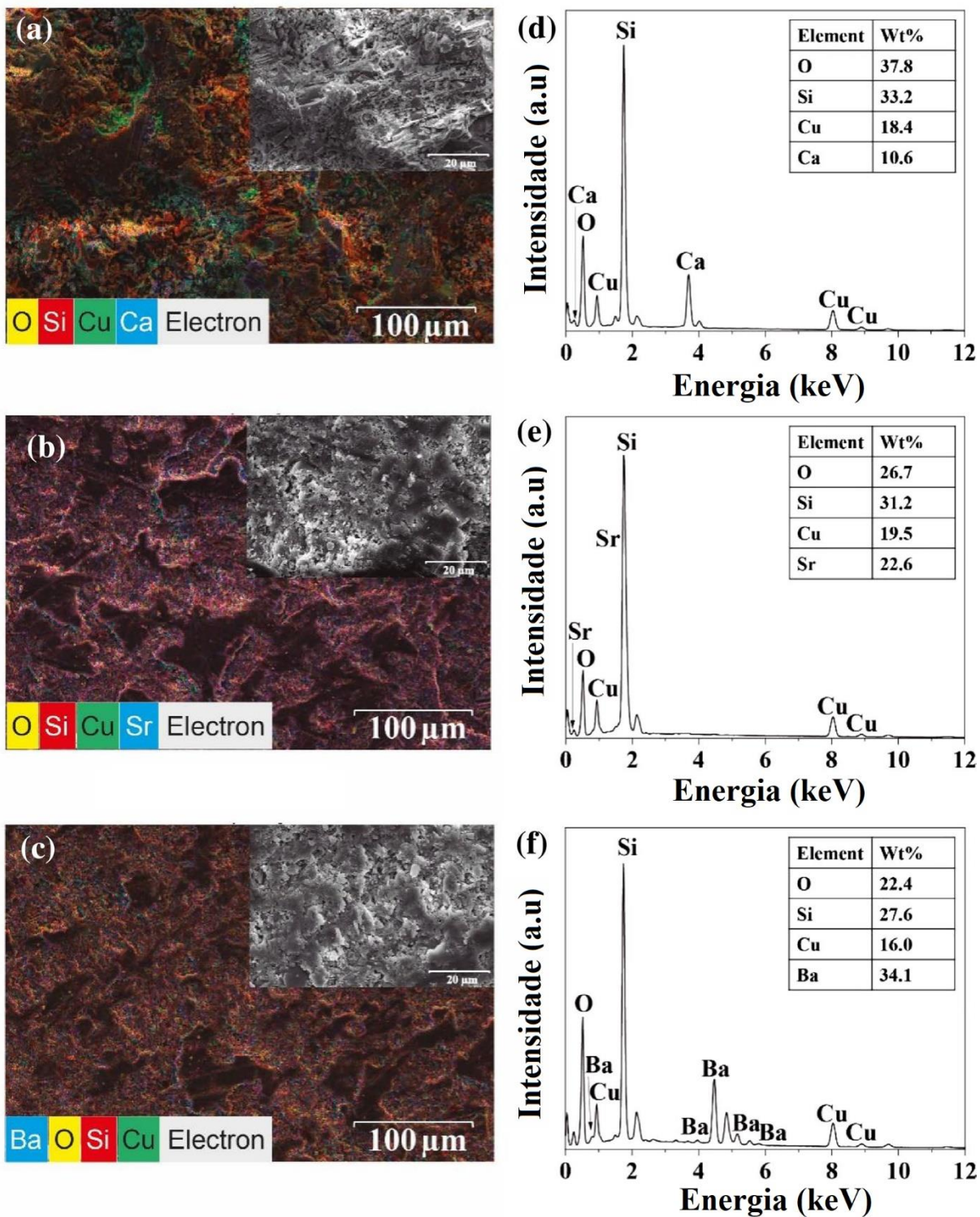
**Fonte:** Próprio autor

Após análise da Tabela 3, comparando os resultados experimentais com a literatura foi observado que existem modos ainda não classificados, merecendo estudos mais aprofundados sobretudo para as amostras de SCSO e BCSO. Pois são as que mais apresentam modos sem classificação.

### 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 27 (a - c) mostra a micrografia (*inset*) das superfícies das amostras de CCSO, SCSO e BCSO à temperatura ambiente com amplificação de 5000X. Como esperado, todas as amostras apresentaram uma superfície com grãos de diferentes formas (sem morfologia definida) e seus respectivos limites entre poros e grãos bem definidos, sendo possível a identificação e distinção entre os mesmos, apresentando assim uma superfície policristalina.

**Figura 27** - Mapa composicional EDS/MEV e micrografias com ampliação de 5000x (*inset*) de (a) CCSO, (b) SCSSO, (c) e CBSO, e espectro EDS com composição elemental de (d) CCSO, (e) SCSSO e (f) CBSO.



Fonte: Próprio autor

Pode-se ver que algumas regiões de material fundido com respectiva diminuição da porosidade foram formadas na superfície.

Figura 27 (a - f) retrata o espectro de raios-X dos elementos por espectro EDS de CCSO, SCSO e BCSO. Os elementos, O e Si podem ser observados diretamente em cada amostra, Ca (Figura 27 (a) e (d)), Sr (Figura 33 (b) e (e)) e Ba (Figura 27 (c) e (f)) podem ser vistos na composição esperada. A concentração e distribuição de átomos na superfície podem ser observadas em cada amostra. Além disso, os resultados demonstram que não há impurezas concordando com a análise já feita por DRX.

#### 5.4 Análise de espectroscopia de impedância

As propriedades dielétricas em RF foram realizadas em discos cilíndricos e cuidadosamente verificadas usando Espectroscopia de Impedância – EI com variação de temperatura.

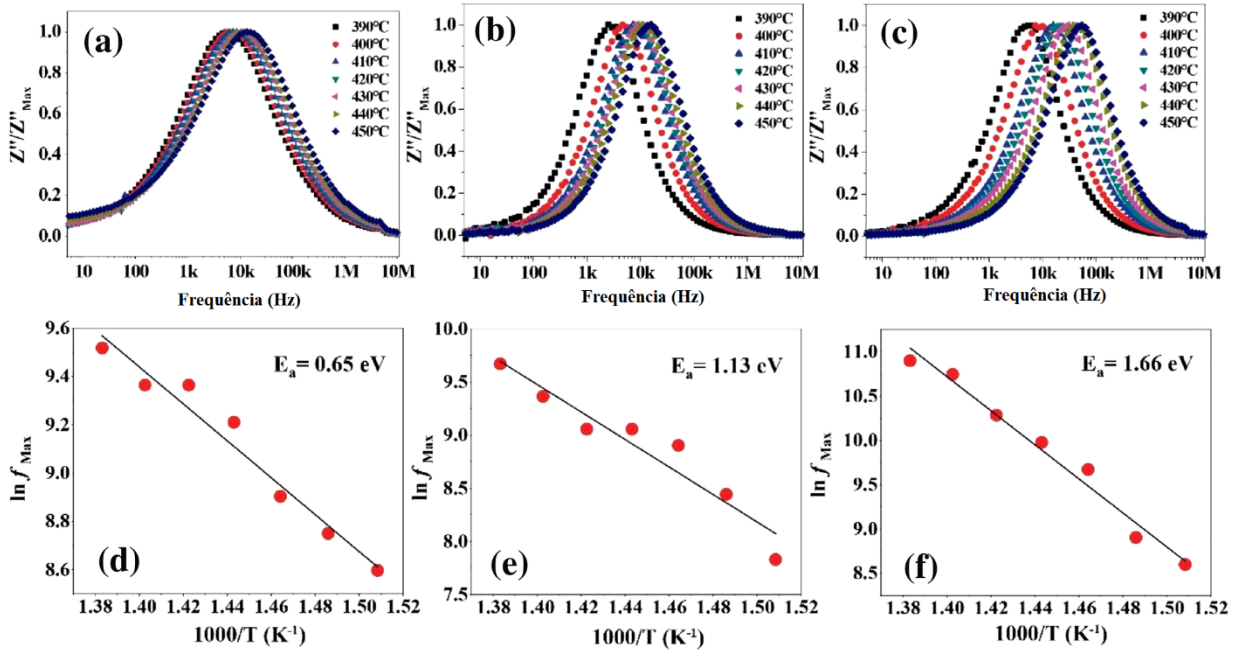
Os dados de impedância obtidos foram expressos pela impedância complexa dada pela Equação 65.

$$Z^*(\omega) = Z' - jZ'' \quad (65)$$

Onde,  $Z'$  e  $Z''$  correspondem à parte real e imaginária da impedância, respectivamente,  $j = \sqrt{-1}$  é o fator imaginário e  $\omega = 2\pi f$  representa a frequência angular (COSTA; PIRES JÚNIOR; SOMBRA, 2010).

A Figura 28 mostra a parte imaginária normalizada do espectro de impedância ( $Z''$ ) em função da temperatura para as amostras. Como se pode ver, há um pico em torno de 10 kHz para CCSO (Figura 34 (a)), SCSO (Figura 34 (b)) e BCSO (Figura 28 (c)). Uma mudança do pico no espectro  $Z''/Z''_{MAX}$  para valores de frequências mais altas com aumento da temperatura também é observada, devido a um processo de relaxamento ativado termicamente (TRABELSI et al., 2017) também conhecido como processo termoativado.

**Figura 28** - Espectros normalizados de  $Z''$  em função da frequência em várias temperaturas, para as (a) amostras de CCSO, (b) SCSO e (c) BCSO. Plots do gráfico de Arrhenius da  $E_a$  para as fases (d) CCSO, (e) amostras de SCSO e (f) BCSO



Fonte: Próprio autor

Este fenômeno ocorre devido à diminuição do tempo de relaxamento ( $\tau$ ) conforme descrito pela Equação 66 (ZHANG; MAK, 2012), pois com o aumento da frequência o tempo de relaxação diminui.

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{Max}} \quad (66)$$

Onde  $f_{Max}$  é a frequência quando  $Z''$  tem o valor máximo. Esse processo termicamente ativado pode ser descrito pela equação de Arrhenius:

$$\ln f_{Max} = \ln f_0 - \frac{E_a}{K_b T} \quad (67)$$

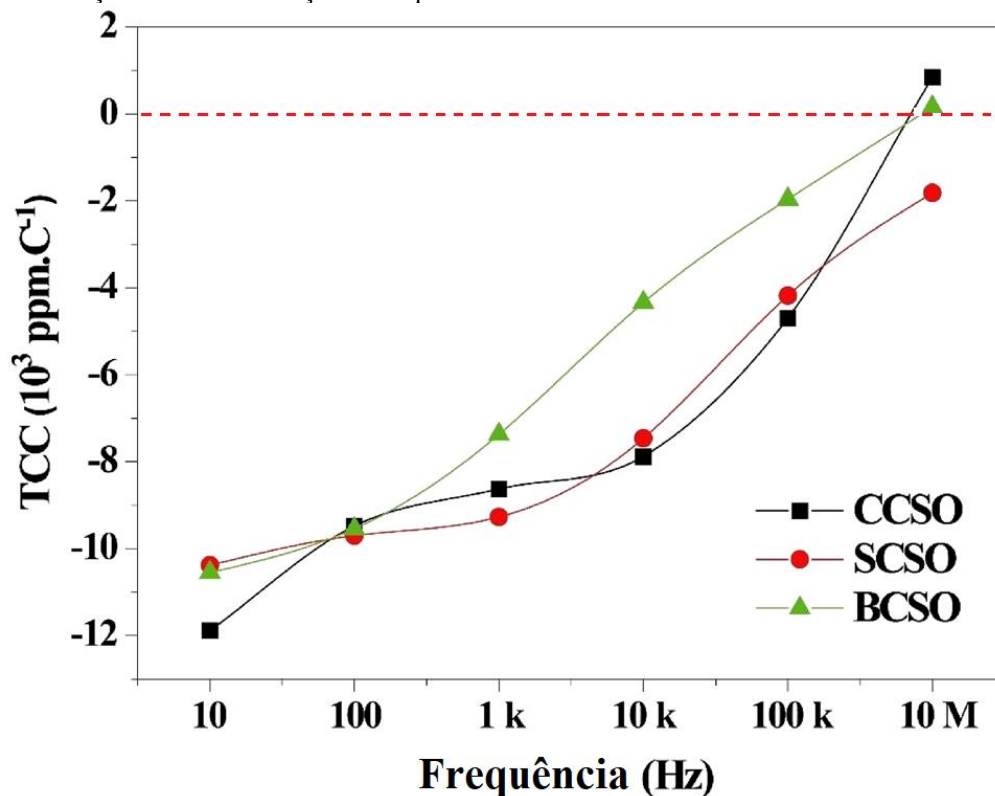
Onde  $f_{Max}$  é a frequência quando  $Z''$  tem um valor máximo,  $f_0$  é o termo pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação do processo,  $K_b$  é a constante Boltzmann e  $T$  é a temperatura (REHMAN et al., 2021). Foi observado que com o aumento do raio iônico do sítio M há também um aumento da energia de ativação do processo termo-ativado verificado nos espectros de impedância imaginária dos compostos analisados, mostrando que o BCSO tem uma característica mais isolante do que os demais óxidos estudados. Isso se deve ao processo de polarização que depende da carga e do raio iônico (CALLISTER, 2007; KAO, 2004).

O coeficiente de temperatura da capacitância ( $TCC$ ) também foi determinado para todas as amostras utilizando a relação descrita na Equação 68 (WANG et al., 2019):

$$TCC = \frac{C_{100} - C_{30}}{C_{30} \times (100 - 30)} \times 10^6 \quad (68)$$

Em que  $C_{100}$  e  $C_{30}$  são a capacitâncias em 100 e 30 °C, respectivamente. A Figura 29 apresenta o  $TCC$  em frequências de 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 10 MHz, para as cerâmicas CCSO, SCSO e BCSO. A fase BCSO apresenta o valor de  $TCC$  de  $0,15 \times 10^3 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$  a 10 MHz, com seu módulo o mais próximo de zero em comparação com todas as frequências mais altas. Portanto, é o mais estável na faixa de frequência analisada; enquanto o SCSO tem valor de  $TCC$  em  $-1,8 \times 10^3 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$  a 10 MHz, apresentando valor mais afastado de zero em módulo em comparação a faixa de 10 MHz. Assim, os resultados indicam que a cerâmica BCSO em média teve melhor estabilidade térmica na faixa de RF em relação às cerâmicas CCSO e SCSO, pois foi a que mais se aproximou da linha de referência da Figura 29.

**Figura 29** - Variação do TCC em função da frequência.



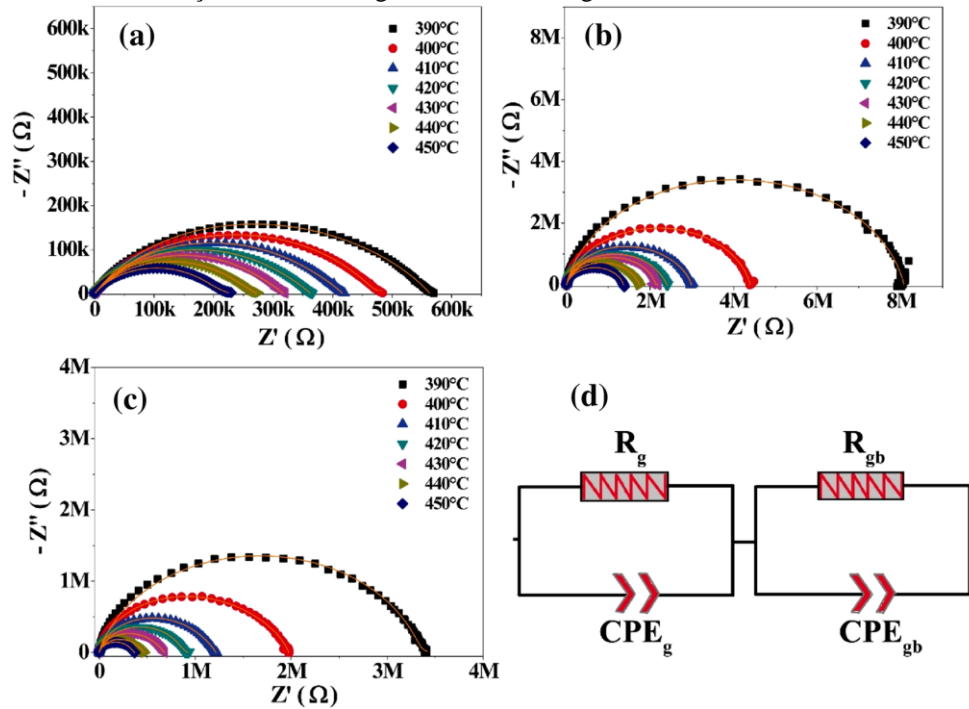
Para investigar as propriedades elétricas, referentes ao circuito equivalente e contribuição de grão e contorno de grão foram plotados os diagramas de Nyquist para cada fase cristalina e montado o circuito equivalente usando o spectrum analyzer software *EIS Spectrum Analyser* (BONDARENKO; RAGOISHA, 2005). Os dispositivos utilizados para montar o circuito equivalente foram o Resistor (R) e o Elemento de Fase Constante (*Constant Phase Elements*) - CPE. A Figura 30 (a - c) apresenta os diagramas de Nyquist com a influência das diferentes temperaturas.

A Figura 30 (d) mostra um circuito equivalente modelado com sucesso com dados de impedância real e imaginária para representar as contribuições elétricas de grão e contorno de grão. Como pode ser visto, as três amostras apresentam semicírculos com apenas um arco. Também foi notado que todos os arcos formam raios reduzidos com o aumento da temperatura. Esses resultados sugerem que, para temperaturas mais altas, há uma diminuição nos valores de impedância devido ao processo termo-ativado encontrado pela relação Arrhenius. Normalmente, as contribuições elétricas de grãos e contorno de grãos da microestrutura da cerâmica podem ser avaliadas em materiais policristalinos pelo Espectroscopia de Impedância (TANG et al., 2015; ZHANG; MAK, 2012). A grande quantidade de poros observada na microscopia eletrônica de varredura pode explicar porque a amostra de BCSO obteve menores impedâncias dentre as demais amostras.

Os diagramas de Nyquist de todas as fases em estudo mostraram o circuito equivalente com a seguinte associação; uma série de uma associação em paralelo de um Resistor com um CPE (R-CPE), como mostrado na Figura 30 (d).



**Figura 30** - Diagramas de Nyquist das fases a) CCSO, b) SCSO, c) BCSO e d) circuito equivalente utilizado para representar as contribuições elétricas de grão e contorno de grão.



Fonte: Próprio autor

Assim, a contribuição elétrica do grão e contorno de grãos foram representadas por associação ( $R_g/CPE_g$ ) e ( $R_{gb}/CPE_{gb}$ ), respectivamente.

Para frequências angulares tendendo a zero, a impedância capacitiva tende a zero, resultando em uma resistência que seria a soma das resistências de grão e contorno de grão, assim o “diâmetro” do semicírculo representa a soma da resistência do grão e contorno de grão, isso pode ser verificado analisando a Tabela 4, somando-se  $R_g$  com  $R_{cg}$  em cada fase.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste com seus valores estão localizados na Tabela 3, na qual  $R_g$  (resistência de grão) e  $R_{cg}$  (resistência de contorno de grão),  $P$  é a capacitância e  $N$  é um expoente empírico com valores entre 0 (resistor ideal) e 1 (capacitor ideal).

**Tabela 4** - Parâmetros obtidos na simulação do circuito equivalente para as amostras de CCSO, SCSO e BCSO.

Amostras	T (°C)	390 °C	400 °C	410 °C	420 °C	430 °C	440 °C	450 °C
CCSO	R <sub>g</sub> (Ω)	4,02 x 10 <sup>5</sup>	4,25 x 10 <sup>5</sup>	3,65 x 10 <sup>5</sup>	3,16 x 10 <sup>5</sup>	2,84 x 10 <sup>5</sup>	2,45 x 10 <sup>5</sup>	1,99 x 10 <sup>5</sup>
	R <sub>cg</sub> (Ω)	1,62 x 10 <sup>5</sup>	56922	52713	47212	34516	28556	29110
	P <sub>1</sub>	1,25 x 10 <sup>-9</sup>	1,51 x 10 <sup>-9</sup>	1,58 x 10 <sup>-9</sup>	1,68 x 10 <sup>-9</sup>	1,86 x 10 <sup>-9</sup>	2,17 x 10 <sup>-9</sup>	2,67 x 10 <sup>-9</sup>
	N <sub>1</sub>	0,70	0,68	0,68	0,68	0,68	0,67	0,66
	P <sub>2</sub>	2,28 x 10 <sup>-8</sup>	2,19 x 10 <sup>-7</sup>	2,15 x 10 <sup>-7</sup>	2,34 x 10 <sup>-7</sup>	4,87 x 10 <sup>-7</sup>	1,22 x 10 <sup>-6</sup>	2,42 x 10 <sup>-6</sup>
	N <sub>2</sub>	0,60	0,54	0,54	0,53	0,51	0,46	0,42
SCSO	R <sub>g</sub> (Ω)	1,0 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	1,23 x 10 <sup>6</sup>	9,84 x 10 <sup>5</sup>	1,29 x 10 <sup>6</sup>
	R <sub>cg</sub> (Ω)	7,08 x 10 <sup>6</sup>	3,40 x 10 <sup>6</sup>	1,99 x 10 <sup>6</sup>	1,40 x 10 <sup>6</sup>	9,36 x 10 <sup>5</sup>	7,57 x 10 <sup>5</sup>	77826
	P <sub>1</sub>	3,07 x 10 <sup>-11</sup>	2,01 x 10 <sup>-11</sup>	1,48 x 10 <sup>-11</sup>	1,51 x 10 <sup>-11</sup>	2,03 x 10 <sup>-11</sup>	2,29 x 10 <sup>-11</sup>	2,73 x 10 <sup>-11</sup>
	N <sub>1</sub>	1	1	1	0,98	0,95	0,93	0,89
	P <sub>2</sub>	2,69 x 10 <sup>-11</sup>	4,15 x 10 <sup>-11</sup>	6,79 x 10 <sup>-11</sup>	1,02 x 10 <sup>-10</sup>	1,56 x 10 <sup>-10</sup>	1,56 x 10 <sup>-10</sup>	1,57 x 10 <sup>-8</sup>
	N <sub>2</sub>	0,89	0,88	0,85	0,84	0,84	0,84	0,70
BCSO	R <sub>g</sub> (Ω)	1,0 x 10 <sup>6</sup>	1,0 x 10 <sup>6</sup>	9,84 x 10 <sup>5</sup>	8,34 x 10 <sup>5</sup>	5,38 x 10 <sup>5</sup>	3,79 x 10 <sup>5</sup>	3,19 x 10 <sup>5</sup>
	R <sub>cg</sub> (Ω)	5,82 x 10 <sup>6</sup>	9,75 x 10 <sup>5</sup>	2,32 x 10 <sup>5</sup>	92405	1,39 x 10 <sup>5</sup>	88179	48619
	P <sub>1</sub>	3,72 x 10 <sup>-11</sup>	1,68 x 10 <sup>-11</sup>	2,28 x 10 <sup>-11</sup>	3,36 x 10 <sup>-11</sup>	2,23 x 10 <sup>-11</sup>	2,29 x 10 <sup>-11</sup>	2,93 x 10 <sup>-11</sup>
	N <sub>1</sub>	1	0,98	0,93	0,89	0,93	0,93	0,91
	P <sub>2</sub>	5,09 x 10 <sup>-11</sup>	2,87 x 10 <sup>-10</sup>	3,76 x 10 <sup>-9</sup>	2,03 x 10 <sup>-7</sup>	4,41 x 10 <sup>-9</sup>	5,06 x 10 <sup>-9</sup>	1,87 x 10 <sup>-8</sup>
	N <sub>2</sub>	0,86	0,79	0,71	0,51	0,71	0,72	0,66

Fonte: Próprio autor.

Uma diminuição nos valores de impedância em função do aumento da temperatura mostra a clara dependência das propriedades dielétricas com a temperatura. Por exemplo, a diminuição dos valores de  $R$  devido ao aumento da temperatura está associada ao aumento da condutividade. Esses resultados confirmaram que o perfil encontrado nos arcos reduziu os diâmetros com o aumento da temperatura (PAIVA et al., 2018). Além disso, todas as amostras apresentaram diminuição dos valores de  $n$  com aumento da temperatura, indicando uma contribuição de comportamento resistivo para os elementos de CPE.

### 5.5 Caracterização das propriedades dielétricas na região de Micro-ondas

Para efetuar as medidas dos ressonadores dielétricos na região do micro-ondas foi utilizado o método de Hakki-Coleman (HAKKI; COLEMAN, 1960). Esse método permite medir as propriedades dielétricas para micro-ondas a partir da identificação do modo Transversal Elétrico -  $TE_{011}$ . As medições das propriedades dielétricas de micro-ondas foram realizadas de acordo com as dimensões 2:1 (diâmetro: altura) para cada amostra de antena cilíndrica. Os ressonadores estudados foram colocados no analisador, entre as duas placas de cobre em paralelo, para obter os parâmetros como constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e perda dielétrica ( $tg \delta$ ), conforme mostrado na Tabela 5.

**Tabela 5** - Propriedades dielétricas obtidas a partir da faixa de Micro-ondas pelo método Hakki-Coleman. A altura e o diâmetro são representados por  $H$  e  $D$ , respectivamente.

Grandezas	Amostra		
	CCSO	SCSO	BCSO
$H$ (mm)	8,04	7,04	7,65
$D$ (mm)	16,09	14,06	14,21
$f_0$ (GHz)	13,62	13,04	11,97
Temperatura de Sinterização ( $^{\circ}C$ )	1150	1100	1150
$\epsilon'$	3,47	5,04	5,40
$tg \delta$	$1,20 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$4,13 \times 10^{-4}$
$Q \times f$ (GHz)	11350,00	11438,60	28983,00
$\tau_f$ (ppm. $^{\circ}C^{-1}$ )	-2,24	-18,34	-7,41

Fonte: Próprio autor

Esses resultados indicaram que os valores de  $\varepsilon'$  aumentaram de 3,47 para 5,40, com aumento do raio iônico no local cristalino da estrutura  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ . Além disso, esse aumento pode ter sido influenciado pela diferença na soma da polarizabilidade iônica de cada estrutura de silicato (LASAGA; CYGAN, 1982). A equação de Clausius-Massotti (Equação 69) (LIANG et al., 2014) descreve a relação entre a constante dielétrica e a polarizabilidade iônica como pode ser observada:

$$\varepsilon' = \frac{3}{1 - b \frac{\alpha_m}{V_m}} - 2 \quad (69)$$

onde  $\alpha_m$  representa a soma da polarizabilidade iônica,  $V_m$  é o volume molecular, e  $b$  é descrito como  $4\pi/3$ . Além disso, o CCSO apresentou a menor  $\varepsilon'$  em comparação com outras amostras. Esse fenômeno pode ser atribuído não apenas ao seu menor raio iônico, mas pode estar relacionado à sua menor densidade relativa, uma vez que os espaços vazios têm valores menores de  $\varepsilon'$  (MOULSON; HERBERT, 2003).

Os resultados obtidos por DRX confirmam um aumento no volume da célula unitária pela variação do raio iônico: CCSO ( $806,76 \text{ \AA}^3$ ), SCSO ( $847,92 \text{ \AA}^3$ ) e BCSO ( $893,40 \text{ \AA}^3$ ). Além disso, os dados da literatura (SHANNON, 1976) sobre a polarizabilidade iônica dos valores para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  podem ser encontrados em valores 3,16; 4,24 e  $6,40 \text{ \AA}^3$ , respectivamente. Com base nos dados experimentais de  $\varepsilon'$ , e nos valores da literatura, foram obtidos resultados conforme descreve a Equação 69. Os valores  $\varepsilon'$  das cerâmicas SCSO e BCSO encontrados neste estudo estão de acordo com os valores descritos na literatura (MANU; ANJANA; SEBASTIAN, 2011b; SONG et al., 2021). Até o presente momento não foi encontrado relatos sobre as propriedades dielétricas de micro-ondas da cerâmica CCSO para comparar seus resultados, que são  $\varepsilon'$  e  $tg \delta$  (3,47 e  $1,20 \times 10^{-3}$ , respectivamente, e frequência de ressonância de 13,62 GHz). Como pode ser visto na Tabela 5, os ressonadores dielétricos têm um bom potencial de aplicação nas frequências de micro-ondas devido aos baixos valores de  $tg \delta$ , em que a cerâmica BCSO demonstrou valor inferior aos das cerâmicas CCSO e SCSO.

Além disso, os valores do fator de qualidade ( $Q \times f$ ) são maiores do que outros compostos de silicatos relacionados na literatura (INDUJA; VARMA; SEBASTIAN, 2018; MANU; ANJANA; SEBASTIAN, 2011b; SASIKALA et al., 2008). O BCSO tem um  $Q \times f$  de 28983,00 GHz e apresentou o maior valor de todas as amostras. Esse valor é maior do que os resultados apresentados por  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (279173 GHz) (NGUYEN et al., 2007) por exemplo, que é usado como circuito integrado de micro-ondas (MIC). O SCSO já era investigado na literatura

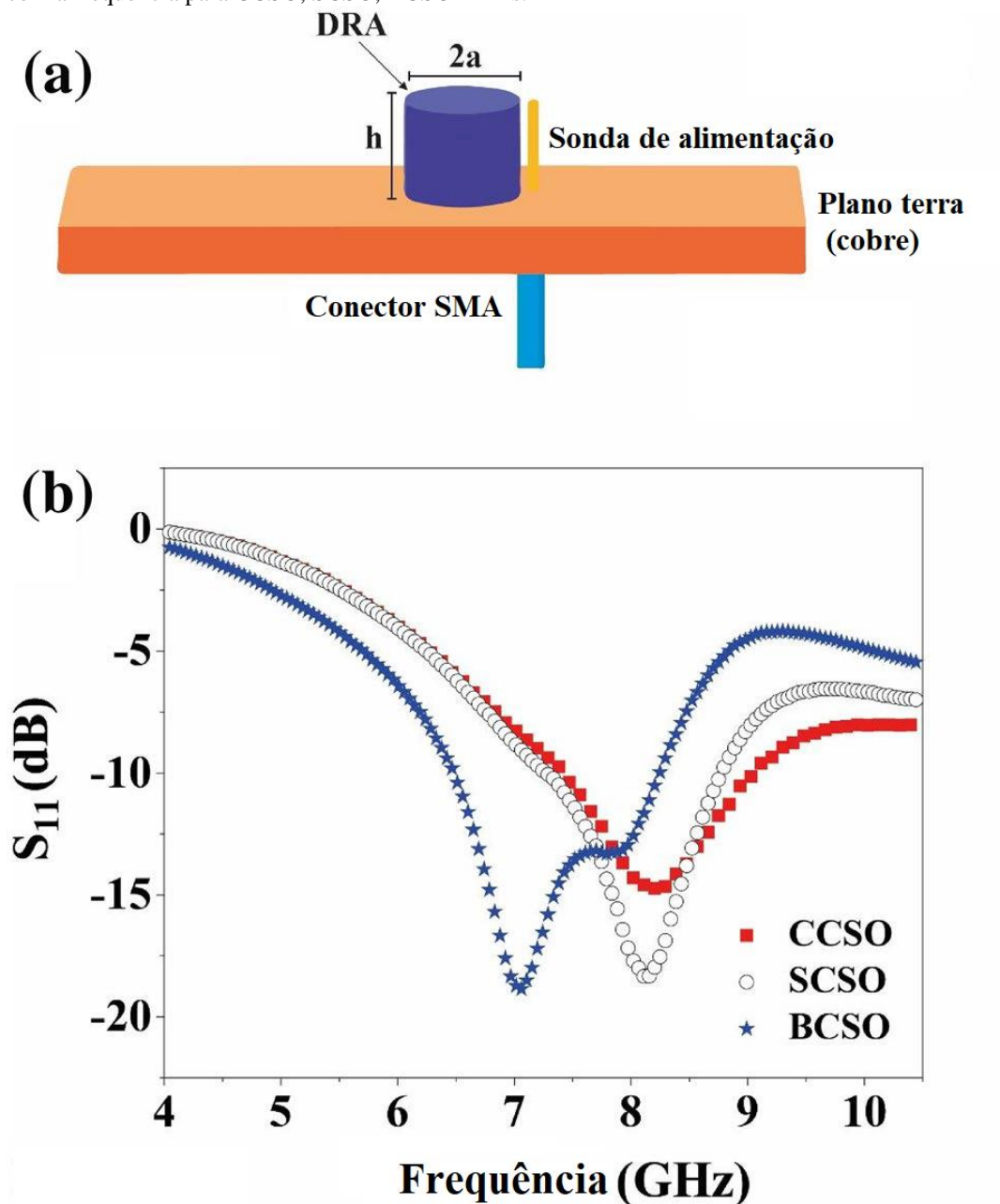
em outras condições de sinterização e apresentava valor  $Q_{xf}$  de 4545 GHz (MANU; ANJANA; SEBASTIAN, 2011b), inferior ao valor obtido neste trabalho.

Os valores de  $\tau_f$  também são apresentados na Tabela 4. As amostras de CCSO e BCSO mostram valores de -2,24 e -7,41 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados sugerem que os ressonadores dielétricos têm bom potencial para aplicação como DRA, devido apresentar valores de  $\tau_f$  entre -10 e +10 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , considerados valores próximos de zero indicando boa estabilidade térmica das antenas (SEBASTIAN; JANTUNEN, 2008). Mesmo o SCSO apresentando valor de  $\tau_f$  de -18,34 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$  tem bom potencial para aplicações em DRA. No entanto, o valor  $\tau_f$  da amostra SCSO pode ser ajustado a zero por adição de uma cerâmica com  $\tau_f$  positivo para obter um composto. Como por exemplo, poderia formar um composto com a cerâmica  $\text{CaSnSiO}_5$  (+62,5 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) (ZHOU et al., 2022) ou  $\text{Bi}_3\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (+59,17 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) (SILVA et al., 2021) e  $\text{Bi}_3\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  (+ 57,69 ppm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) (SILVA et al., 2021).

## 5.6 Análise das antenas de ressonadoras dielétricas

Figura 31 (a) mostra um esquema da configuração usada na medição da antena. Esta configuração é formada por uma sonda coaxial com *probe* de cobre inserida no plano terra, que alimenta a antena lateralmente. Em medições experimentais, o modo dominante utilizado foi o Transversal Elétrico  $\text{TE}_{011}$ . Como pode ser visto na Figura 31 (b), o padrão do coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ) com a frequência das amostras de CCSO, SCSO e BCSO baseado em DRA a partir de medições experimentais. Os valores  $S_{11}$  estão abaixo - 15 dB, como mostrado na Tabela 6.

**Figura 31** – (a) Esquema de configuração utilizado para medição de DRA e (b) valores experimentais de  $S_{11}$  com a frequência para CCSO, SCSO, BCSO DRAs.



Fonte: Próprio autor

As DRAs com valores de  $S_{11}$  abaixo  $-10$  dB tem potencial para serem aplicadas como antena comercial (DA SILVA et al., 2017; HOLZMAN, 2009). Além disso, a frequência de ressonância ( $f_0$ ) é um dos fatores que devem ser avaliados para aplicação de antenas, pois existe uma faixa de frequência específica para cada DRA. O  $f_0$  é calculado usando a Equação 70 (PETOSA, 2007b).

$$f_0 = \frac{6.324c}{2\pi a \sqrt{\epsilon' + 2}} \left[ 0.27 + 0.36 \left( \frac{a}{2h} \right) + 0.02 \left( \frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (70)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $a$  e  $h$  são o raio e a altura do DRA, respectivamente. Os valores experimentais de  $f_0$  obtidos para CCSO, SCSO e BCSO baseados em DRA foram de 8,31, 8,14 e 7,05 GHz, respectivamente (Tabela 6). Esses resultados indicaram que há um deslocamento para reduzir os valores  $f_0$  com um aumento de  $\varepsilon'$ , o que está associado ao aumento do raio iônico no sítio M da estrutura  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ , como mostrado nos resultados de Hakki-Coleman obtidos (Tabelas 5 e 6). Este fato já estava previsto pela Equação 70, considerando, é claro, as dimensões das medidas das DRAs. Além disso, para aplicação em antenas, existem algumas bandas específicas onde as DRA das fases  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  podem ser usadas. Por exemplo, a antena de BCSO poderia ser usado na banda C com faixa de frequência (de 4 a 8 GHz), enquanto as DRAs de CCSO e SCSO poderiam ser usadas em banda X com faixa de frequência (de 8 a 12 GHz) destinando assim para suas aplicações em cada banda especificada (BALANIS, 2015; PAIVA et al., 2019).

Os valores de largura de banda (BW%), observados na Tabela 5, indicaram que as DRAs podem ser categorizadas como ultra larga (CCSO e BCSO) com valores superiores a 20% e banda larga para (SCSO) com valores inferiores a 20% (DARDARI et al., 2010).

**Tabela 6** – Valores de Perda de retorno frequência de ressonância e largura de banda das antenas de CCSO, SCSO e BCSO.

Amostras	$S_{11}$ (dB)	$f$ (GHz)	BW (%)	Banda	Intervalo de Frequência (GHz)
<b>CCSO</b>	-15,03	8,31	2,8	Banda X	8 a 12
<b>SCSO</b>	-18,38	8,14	18,46	Banda X	8 a 12
<b>BCSO</b>	-18,63	7,05	24,87	Banda C	4 a 8

Fonte: Próprio autor

A partir dos resultados, fica claro que as aplicações das eletrocerâmicas  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  podem ser aplicadas como DRA para aplicações de telecomunicações militares (CCSO e SCSO) banda X e conexões 3 G e 4 G (BCSO) e banda C, dados os resultados obtidos.

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, as eletrocerâmicas  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ) foram sintetizadas utilizando-se a rota de estado sólido. Sendo caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Sendo que este último método de caracterização gerou um dos primeiros espectros Raman da literatura para a amostra de SCSO na temperatura ambiente, onde seus modos foram classificados em comparação com os espectros Raman das amostras de CCSO e BCSO. Na análise de Rádio Frequência observou-se um processo de relaxação dielétrica e um comportamento termo-ativado em todas as amostras. Os valores de energia de ativação  $E_a$  foram de 0,65 para o (CCSO), 1,13 para o (SCSO) e 1,66 eV para o (BCSO), mostrando um aumento significativo com a mudança do raio iônico, justificando que as amostras com maior raio iônico se tornam mais isolantes. A simulação do circuito mostrou um circuito equivalente composto por dois paralelos (R/CPE) conectados em série para todas as fases estabelecendo um valor de resistência de grão e contorno de grão bem definidos. Os estudos das propriedades dielétricas em micro-ondas mostraram valores de  $\epsilon'$  abaixo de 5,50 para todas as eletrocerâmicas de  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ) e tangentes de perda de  $1,20 \times 10^{-3}$  para (CCSO),  $1,14 \times 10^{-3}$  para o (SCSO) e  $4,13 \times 10^{-4}$  para o (BCSO) trazendo resultados inéditos nesta área. Além disso, os estudos também demonstraram que todos os ressonadores dielétricos têm um grande potencial para aplicação de micro-ondas, especialmente o CCSO e o BCSO devido ao valor de  $\tau_f$  próximos de zero. Os ressonadores dielétricos foram avaliados como DRAs e apresentaram grande potencial em aplicações de antenas pois seu coeficiente de reflexão ficou abaixo de -10 dB ( $S_{11} < -10$  dB), com frequência de ressonância operando na banda X para o CCSO e SCSO e banda C para o BCSO.



## REFERÊNCIAS

- A. S. SILVA; FERNANDES, T. S. M.; A. S. SOMBRA. Na alternative Method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). **Journal of Applied Physics**, v. 112, 2012.
- ACCORSI, G., VERRI, G., BOLOGNESI, M., ARMAROLI, N., CLEMENTI, C., MILIANI, C., ROMANI, A. The exceptional near infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue). **Chem. Commun.**, v. 40, p. 3392–3394, 2009.
- ASKELND, DONALD R. E WENDLIN J. WRIGHT. **Ciência e Engenharia Dos Materiais**. São Paulo: 2019 [s.n.].
- B. RIECK, H. P. A. G. G. Colinowensite, BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, a new mineral from the Kalahari Manganese Field, South Africa and new data on wesselsite, SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. **Mineralogical Magazine**, v. 79, p. 1769–1778, 2015.
- BALANIS, C. A. **Teoria de antenas: análise e síntese**. Rio de Janeiro: [s.n.].
- BALANIS, C. A. **Antenna theory: analysis and design**. [s.l.] John wiley & sons, 2015.
- BARBAR, S. K.; PATEL, K. R.; KUMAR, S. Structural, optical and magnetic properties of MCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (M= Ba and Sr) blue pigments. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.] v. 28, n. 4, p. 3716–3724, 2017.
- BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications,. **Wiley-Interscience**, 2005.
- BERKE, H. Chemistry in Ancient Times: The Development of Blue and Purple Pigments. **Angew. Chem.**, p. 41, 2002.
- BONDARENKO, A. S.; RAGOISHA, G. A. Progress in chemometrics research. **Nova Science, New York**, Disponível em:  
<http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/>. Acesso em 15 de jul. de 2022. p. 1110–1112, 2005.
- BOUHEROUR, S.; BERKE, H.; WIEDEMANN, H. G. Ancient man-made copper silicate pigments studied by Raman microscopy. **Chimia**, [s.l.] v. 55, n. 11, p. 942–951, 2001.
- CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. [s.l.: s.n.] 2009.
- CALLISTER, W. D. **An Introduction: Material Science and Engineering**. [s.l.] Wiley, 2007. v. 420
- CHAKOUMAKOS, B. C.; FERNANDEZ-BACA, J. A.; BOATNER, L. A. Refinement of the Structures of the Layer Silicates MCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (M = Ca, Sr, Ba) by Rietveld Analysis of Neutron Powder Diffraction Data. **Journal of Solid State Chemistry**, [s.l.] v. 103, n. 1, p. 105–113, mar. 1993.
- COSTA, M. M.; PIRES JÚNIOR, G. F. M.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric and impedance properties' studies of the of lead doped (PbO)-Co<sub>2</sub>Y type hexaferrite (Ba<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> (Co<sub>2</sub>Y)). **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.] v. 123, n. 1, p. 35–39, set. 2010.

- DA SILVA, A. L. et al. Superparamagnetic nano-biocomposites for application as dielectric resonator antennas. **Materials Chemistry and Physics**, [s.l.] v. 185, p. 104–113, 2017.
- DARDARI, D. et al. Ultrawide bandwidth RFID: The next generation? **Proceedings of the IEEE**, v. 98, n. 9, p. 1570–1582, 2010.
- DENG, F. et al. Quantitative Phase Analysis by the Rietveld Method for Forensic Science. **Journal of Forensic Sciences**, [s.l.] v. 60, n. 4, p. 1040–1045, jul. 2015.
- FERNÁNDEZ, P. G. .; MORENO, M. .; ARAMBURU, J. A. Origin of the Exotic Blue Color of Copper-Containing Historical Pigments. *Inorg. Chem.*, [s.l.] n. 54–192, 2015.
- GARCÍA-FERNÁNDEZ, P.; MORENO, M.; ARAMBURU, J. A. Origin of the exotic blue color of copper-containing historical pigments. **Inorganic Chemistry**, [s.l.] v. 54, n. 1, p. 192–199, 2015.
- HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, [s.l.] v. 8, n. 4, p. 402–410, jul. 1960.
- HOLZMAN, E. Modern Antenna Handbook [Reviews and Abstracts]. **IEEE Antennas and Propagation Magazine**, v. 51, n. 6, p. 135–137, 2009.
- INDUJA, I. J.; VARMA, M. R.; SEBASTIAN, M. T. Mineral Sillimanite-Based Hard Substrates for HTCC Applications. **Journal of Electronic Materials** **2018 47:10**, [s.l.] v. 47, n. 10, p. 6171–6176, jul. 2018.
- KAO, K. C. Dielectric Phenomena in Solids. **Elsevier Inc.**, 2004a.
- KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids**. [s.l.] Elsevier Inc., 2004b.
- LASAGA, A. C.; CYGAN, R. T. Electronic and ionic polarizabilities of silicate minerals. **American Mineralogist**, [s.l.] v. 67, n. 3–4, p. 328–334, 1982.
- LIANG, F. et al. Effects of A-site La<sup>3+</sup> substitution by Nd<sup>3+</sup> on microwave dielectric properties and microstructure of CaTiO<sub>3</sub>–La (Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub> ceramics. **Journal of alloys and compounds**, [s.l.] v. 613, p. 128–131, 2014.
- LIN, H. C.; LIAO, F. L.; WANG, S. L. Structure of BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. **Acta Crystallographica Section C**, v. 48, n. 7, p. 1297–1299, jul. 1992.
- LUCK, K. M.; LEUNG, K. W. **Dielectric Resonator Antennas**. [s.l.: s.n.].
- MANU, K. M.; ANJANA, P. S.; SEBASTIAN, M. T. Low permittivity SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>–LMZBS glass composite for LTCC applications. **Materials letters**, [s.l.] v. 65, p. 565–567, 2011.
- MANU, K. M.; ANJANA, P. S.; SEBASTIAN, M. T. Low permittivity SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>–LMZBS glass composite for LTCC applications. **Materials Letters**, [s.l.] v. 65, n. 3, p. 565–567, 2011a.
- MANU, K. M.; ANJANA, P. S.; SEBASTIAN, M. T. Low permittivity SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>–LMZBS glass composite for LTCC applications. **Materials letters**, [s.l.] v. 65, n. 3, p. 565–567, 2011b.

- MASUNAGA, S. H. et al. Heat capacity, thermal expansion and heat transport in the Han Blue (BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>): Observation of structural phase transitions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s.l.] v. 85, p. 69–74, 2015.
- MATTHEW N. O. SADIKU. **Elementos de Eletromagnetismo**. 5. ed. [s.l.: s.n.].
- MOULSON, A. J., HERBERT, J. M. Electroceramics: materials, properties, applications. **John Wiley & Sons**, [s.l.] 2003.
- NGUYEN, N. H. et al. Effect of Zn/Si Ratio on the Microstructural and Microwave Dielectric Properties of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.] v. 90, n. 10, p. 3127–3130, out. 2007.
- NUSSENZVEIG, MOYSÉS. H. **Curso de Física Básica**. 1. ed. São Paulo: [s.n.].
- OLIVEIRA, R. G. M. **Estudo das propriedades dielétricas e estruturais das matrizes cerâmicas Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (Nn) com aditivo de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para aplicações em componentes de Rádio Frequência e Microondas**. [s.l.: s.n.].
- PAIVA, D. V. M. et al. Properties of the Sr<sub>3</sub>MoO<sub>6</sub> electroceramic for RF/microwave devices. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam. v. 748, p. 766–773, 2018.
- PAIVA, D. V. M. et al. Magneto-dielectric composite based on Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>–CaTiO<sub>3</sub> for radio frequency and microwave applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.] v. 783, p. 652–661, 2019.
- PARDAVI, M. H. Microwave Applications of Soft Ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.] p. 171–183, 2000.
- PETOSA, A. **Dielectric Resonator Antenna Handbook**. Boston: Artech House, 2007a.
- PETOSA, A. **Dielectric resonator antenna handbook**. [s.l.] Artech, 2007b.
- REHMAN, F. et al. Dielectric relaxation and conduction behaviors of Aurivillius Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>4.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> ceramics with Na doping. **Rare Metals**, [s.l.] v. 40, n. 5, p. 1247–1254, 2021.
- REZENDE, SERGIO M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo: [s.n.], 2015.
- RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, [s.l.] v. 22, n. 1, p. 151–152, jan. 1967.
- S. K. BARBAR. K. R. PATEL. SUDHISH KUMAR. Structural, optical and magnetic properties of MCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (M = Ba and Sr) blue pigments. **Springer Science+Business Media**, [s.l.] 2016.
- SASIKALA, T. S. et al. Forsterite-based ceramic–glass composites for substrate applications in microwave and millimeter wave communications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.] v. 461, n. 1–2, p. 555–559, ago. 2008.
- SEBASTIAN, M. T., JANTUNEN, H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. **International Materials Reviews**, [s.l.] v. 53, p. 57–90, 2008.
- SEBASTIAN, M. T.; JANTUNEN, H. Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review. **International Materials Reviews**, [s.l.] v. 53, n. 2, p. 57–90, 2008.

- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, [s.l.] v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- SHIREY, H. M. Low Temperature synthesis of the microwave dielectric material barium magnesium tantalate (BMT). **The American Ceramic Society**, [s.l.] 2002.
- SILVA, M. A. S., T. S. M.; FERNANDES, AND A. S. B. S. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency ( $\tau_f$ ). **Journal of Applied Physics**, 2012.
- SILVA, P. H. T. et al. Effects of the Bi<sup>3+</sup> substitution on the structural, vibrational, and magnetic properties of bismuth layer-structured ferroelectrics. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s.l.] v. 126, n. 8, p. 653, ago. 2020.
- SILVA, P. H. T. et al. Dielectric properties of bismuth layer structured ferroelectric Bi<sub>3</sub>R<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub> (R = Bi, Gd, and Nd) at microwave and radiofrequency. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 14, p. 18628–18643, jul. 2021.
- SONG, X. et al. Phase evolution, crystal structure, and microwave dielectric properties of gillespite-type ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.] v. 104, n. 4, p. 1740–1749, abr. 2021.
- TANG, R. et al. Dielectric relaxation, resonance and scaling behaviors in Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> hexaferrite. **Scientific reports**, [s.l.] v. 5, n. 1, p. 1–11, 2015.
- TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, [s.l.] v. 34, n. 2, p. 210–213, abr. 2001.
- TRABELSI, H. et al. Effect of oxygen vacancies on SrTiO<sub>3</sub> electrical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.] v. 723, p. 894–903, 2017.
- VON DREELE, R. B.; LARSON, A. C. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos Natl. Lab. Rep. LAUR**, v. 748, p. 86–748, 2004.
- WANG, D. et al. Cold-Sintered C0G Multilayer Ceramic Capacitors. **Advanced Electronic Materials**, [s.l.] v. 5, n. 7, p. 1900025, jul. 2019.
- YOUSAF, F. Z. et al. NFV and SDN-Key technology enablers for 5G networks. **IEEE Journal on Selected Areas in Communications**, [s.l.] v. 35, n. 11, p. 2468–2478, 2017.
- YUAN, X; SONG, C; WANG, H; ZHANG, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells, Fundamentals and Applications**. Springer. London, 2010.
- ZHANG, H.; MAK, C.-L. Impedance spectroscopic characterization of fine-grained magnetoelectric Pb (Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>–(Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic composites. **Journal of alloys and compounds**, [s.l.] v. 513, p. 165–171, 2012.
- ZHOU, H. et al. Temperature-stable BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>–CaSnSiO<sub>5</sub> microwave dielectric ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [s.l.] v. 19, n. 1, p. 480–487, 2022.

## TRABALHOS DECORRENTES DA TESE

➤ ARTIGO PUBLICADO EM REVISTA INTERNACIONAL:

Dielectric properties of  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) electroceramic at RF and microwave frequencies. Applied Physics A, materials Science & Processing v. 129, p.72 – 83, 2023,

J. S. Sarmiento, D. V. M. Paiva, E. V. de Araújo, M. A. S. Silva A. S. B. Sombra, S. E. Mazzetto, P. B. A. Fechine.

➤ PATENTE DEPOSITADA:

DESENVOLVIMENTO DE UM MATERIAL CERÂMICO À BASE DE SILICATO DE COBRE, CÁLCIO E BÁRIO ( $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$ ) PARA USO EM DISPOSITIVOS QUE OPEREM NA FAIXA DE MICROONDAS/RÁDIO FREQUÊNCIA E PRODUTOS RELACIONADOS (Obs. Patente sobre processo UFC INOVA Processo N° 23067.059730/2022-61).

➤ RESUMOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

Synthesis, structural, vibrational and optical properties of the  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$  ceramic.

Raí F. Jucá (PG),<sup>1</sup>, José S. Sarmiento (PG), Pierre B. A. Fechinea (PQ), João M. Soares (PQ), W. Paraguassu (PQ), Francisco F. de Sousa (PQ), Luiz. F. Lobato (PQ), Antônio J. R. de Castro (PQ), and Gilberto D. Saraiva (PQ).

➤ ARTIGOS AINDA EM CONSTRUÇÃO:

Synthesis, structural, vibrational and optical properties of the  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$  ceramic.

Synthesis and characterization of ceramic oxides  $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}$ ) using Raman, SEM, XRD, Reflectance and EPR spectroscopy.