



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA E ANALÍTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDERSON VALÉRIO CHAVES

**AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS DE MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA**

FORTALEZA

2023

ANDERSON VALÉRIO CHAVES

AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS DE MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.
Área: Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine.

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)

-
- C438a Chaves, Anderson Valério.
Avaliação da solução sólida $\text{Ca}_3\text{-xBaxZrSi}_2\text{O}_9$ para aplicação em dispositivos de micro-ondas e radiofrequência. / Anderson Valério Chaves. – 2023.
95 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine.
1. Propriedades dielétricas. 2. Soluções sólidas. 3. $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$. 4. Radiofrequência. 5. Micro-ondas. I. Título.

CDD 540

ANDERSON VALÉRIO CHAVES

AVALIAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS DE MICRO-ONDAS E RADIOFREQUÊNCIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.
Área: Química.

Orientador: Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida
Fechine.

Aprovada em: 18 / 09 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Marcelo Antônio Santos da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antonio Sergio Bezerra Sombra
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

A Deus.

Aos meus pais, José Alcenir Chaves e Roseline Valério Chaves (*in memoriam*), a minha família e minha esposa, mãe do Matheus, a quem dedico toda a luta para desenvolver ciência no Brasil.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, por sua infinita misericórdia ter me permitido chegar onde jamais imaginaria.

Ao curso de pós-graduação de Química da Universidade Federal do Ceará pela oportunidade de concluir o mestrado e doutorado com toda a qualidade disponível e irrestrita colaboração com docentes e discentes.

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

Ao Prof. Dr. Pierre B. A. Fachine pela confiança e ensinamentos, o que me permitiu desenvolver meu conhecimento científico e vivenciar momentos incríveis no mundo acadêmico.

Ao laboratório do Grupo de Química de Materiais Avançados, GQMat, por todo o aparato disponibilizado e pela parceria irretocável dos seus integrantes, o qual me orgulha de fazer parte.

Aos colegas do LOCEM, em especial o Marcelo e o Prof. Dr. Sérgio Sombra, que me ajudaram sem medir esforços para a realização desse meu projeto.

A todos os professores da PGQuim da UFC que com todo o conhecimento e dedicação auxiliaram na formação de mestres e doutores no estado do Ceará, em especial aos integrantes da banca examinadora pelas valiosas contribuições para a melhoria desse trabalho.

À minha amada esposa, Roberta Bussons R. Valério, mãe do meu amado filho, Matheus B. Valério, esteve ao meu lado do primeiro ao último dia do meu doutoramento. Obrigado por você existir em minha vida.

Aos meus irmãos Giselle Valério Chaves, Alcidney Valério Chaves e seus filhos e cônjuges (Joab e Bianca), agradeço demais o incentivo e por terem me apoiado para ir até o fim. Aos meus pais, José Alcenir Chaves, pai e amigo a quem dedico minha força e caráter. Minha querida mãe, Roseline Valério Chaves, que me apoiou e me apoia agora nos braços do Pai eterno. À senhora, todo o meu amor e saudade.

RESUMO

O presente trabalho pretende avaliar a fase $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ (CZS) e sua resultante solução sólida, com adição de bário, para uso em dispositivos eletrônicos. As amostras foram caracterizadas por meio da difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Raman, além da análise morfológica pela microscopia eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados indicaram a formação de uma única fase, a atribuição das bandas características das ligações da estrutura da CZS foi confirmada, e as micrografias mostraram a presença de poros granulosos e condensados. A medida dielétrica da CZS em radiofrequência foi realizada por Espectroscopia de Impedância onde não foi verificada transição de fase. Para a faixa de micro-ondas, valores de permissividade dielétrica de 11,80, perda dielétrica $8,28 \times 10^{-4}$ e coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) de $-44,30 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ foram obtidos para a fase pura. Foi também proposto o uso desse material como antena ressoadora dielétrica (DRA) na faixa de 6,57 GHz. A adição de bário foi avaliada na solução sólida $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ ($x = 0,15, 0,30$ e $0,45$), denominadas de 0.15BaCZS, 0.30BaCZS e 0.45BaCZS, respectivamente. As caracterizações estruturais e morfológicas indicaram a presença de uma fase majoritária cristalina de CZS e uma minoritária de BaZrO_3 e bandas características associadas à amostra da CZS. Os testes preliminares em micro-ondas mostraram que os valores da permissividade e das perdas dielétricas variaram com o aumento da proporção de bário na composição da solução sólida, assim como o τ_f . Para os testes de DRA, as amostras operaram abaixo de -10 dB , bem como a frequência de 6,57 a 7,7 GHz, comportando-se como materiais para uso em dispositivos de micro-ondas para aplicações na Banda C.

Palavras-chave: propriedades dielétricas; soluções sólidas; $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$; radiofrequência; micro-ondas.

ABSTRACT

The present study aims to evaluate the $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ (CZS) phase and its resulting solid solution with the addition of barium for use in electronic devices. The samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM) for morphological analysis. The results indicated the formation of a single phase, confirmed the assignment of characteristic bands related to the CZS structure bonds, and the micrographs showed the presence of granular and condensed pores. Dielectric measurements of CZS in the radiofrequency range were performed using Impedance Spectroscopy, where no phase transition was observed. For the microwave range, the dielectric permittivity values of 11.80, dielectric loss of 8.28×10^{-4} , and resonant frequency temperature coefficient (τ_f) of $-44.30 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ were obtained for the pure phase. Additionally, the use of this material as a dielectric resonator antenna (DRA) at 6.57 GHz was proposed. The addition of barium was evaluated in the solid solution $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ ($x = 0.15, 0.30, \text{ and } 0.45$), referred to as 0.15BaCZS, 0.30BaCZS, and 0.45BaCZS, respectively. Structural and morphological characterizations indicated the presence of a crystalline majority phase of CZS and a minority phase of BaZrO_3 , along with characteristic bands associated with the CZS sample. Preliminary microwave tests showed that the dielectric losses and permittivity varied with increasing barium proportion in the solid solution composition, as well as the τ_f . For the DRA tests, the samples operated below -10 dB within the frequency range of 6.57 to 7.7 GHz, behaving as materials suitable for microwave devices for applications in the C-band.

Keywords: dielectric properties; solid solutions; $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$; radiofrequency; microwave.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura cristalina da célula unitária da CZS.....	26
Figura 2	– Resistor eletrônico.....	29
Figura 3	– Curva de ressonância $TE_{01\delta}$ e parâmetros associados.....	32
Figura 4	– Diagrama de Nyquist.....	33
Figura 5	– Soluções sólidas substitucional (esquerda) e intersticial (direita).....	35
Figura 6	– Bandas de Frequência em micro-ondas e suas aplicações.....	37
Figura 7	– Método de prensagem de material em pó para modelagem de peças cilíndricas.....	39
Figura 8	– Modelos variados de cerâmicas usadas como antenas ressoadoras dielétricas (DRA).....	40
Figura 9	– DRA cilíndrica em plano de terra.....	41
Figura 10	– Fluxograma do procedimento experimental.....	44
Figura 11	– Dispositivo ilustrado da análise dielétrica pelo Método Hakki-Coleman em micro-ondas.....	47
Figura 12	– Difratoograma da cerâmica CZS em pó sinterizada a 1400 °C.....	49
Figura 13	– Difratoograma de refinamento das amostras das soluções sólidas XBaCZS.....	51
Figura 14	– Espectro de FTIR da cerâmica CZS.....	53
Figura 15	– Espectro Raman da cerâmica CZS.....	54
Figura 16	– Espectro de FTIR das cerâmicas de XBaCZS em comparação a CZS.....	57
Figura 17	– Espectro Raman das cerâmicas de XBaCZS em comparação a CZS.....	58
Figura 18	– Micrografias da cerâmica de CZS sinterizada a 1.400°C com (a) magnificação 10.607x, (b) magnificação 32.715x, (c) mapeamento elementar por EDS e (d) gráfico de composição centesimal da superfície da cerâmica por EDS.....	59
Figura 19	– Micrografia superficial da peça cilíndrica de 0.15BaCZS com (a)	

	Magnificação 2.000x; (b) Magnificação 10.000x; (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) gráfico de composição centesimal da superfície da cerâmica por EDS.....	60
Figura 20	– Micrografia superficial da peça cilíndrica de 0.30BaCZS com (a) Magnificação 1.000x; (b) Magnificação 10.000x; (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) gráfico de composição centesimal da superfície da cerâmica por EDS.....	61
Figura 21	– Micrografia superficial da peça cilíndrica de 0.45BaCZS com (a) Magnificação 1.363x; (b) Magnificação 5.000X; (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) gráfico de composição centesimal da superfície da cerâmica por EDS.....	62
Figura 22	– Espectro da permissividade relativa da amostra de CZS obtidas em função da frequência em Hz na temperatura ambiente.....	63
Figura 23	– Gráfico das perdas dielétricas $tg \delta$ em função da frequência em Hz na temperatura ambiente.....	64
Figura 24	– (a) Espectro da permissividade relativa das amostras de XBaCZS obtidas em função da frequência em Hz na temperatura ambiente em comparação com a CZS e (b) Gráfico das perdas dielétricas $tg \delta$ em função da frequência em Hz na temperatura ambiente.....	65
Figura 25	– Espectro da permissividade relativa das amostras de (a) CZS, (b) 0.15BaCZS, (c) 0.30BaCZS e (d) 0.45BaCZS obtidas em função da frequência em Hz incluindo gráficos das perdas dielétricas $tg \delta$ em função da frequência em Hz com variação de temperatura.....	66
Figura 26	– (a) Módulo elétrico imaginário (M'') com o aumento da temperatura em função da frequência e (b) Frequências máximas para o cálculo da Energia de ativação (E_a) com variação da temperatura em Kelvin (K) da amostra de CZS.....	68
Figura 27	– (a) Espectro da condutividade real (σ') obtida com o aumento da temperatura em função da frequência em Hz e (b) Energia de ativação (E_a) com variação da temperatura em Kelvin (K) da amostra de CZS.....	70

Figura 28	– Módulo elétrico imaginário (M'') em função da frequência para as amostras (a) CZS, (b) 0.15BaCZS, (c) 0.30BaCZ e (d) 0.45BaCZS com o aumento da temperatura de 380° a 460 °C.....	71
Figura 29	– Medidas de impedância imaginária (Z'') normalizado em função da frequência para as amostras de (a) CZS, (b) 0.15BaCZS, (c) 0.30BaCZS e (d) 0.45BaCZS com variação de temperatura e (e) Plot de Arrhenius para as amostras em $\ln f Z''_{max}$ versus $1000/T$	74
Figura 30	– Diagrama de Nyquist obtido com variação da temperatura para as amostras (a) CZS, (b) 0.15BaCZS, (c) 0.30BaCZS e (d) 0.45BaCZS, com o Fit do circuito equivalente dos parâmetros de grão e contorno de grão.....	76
Figura 31	– Permissividade relativa em função da temperatura para a frequência em 10 kHz para a amostra de CZS.....	78
Figura 32	– Permissividade relativa em função da temperatura para a frequência em 10 kHz das amostras de XBaCZS.....	79
Figura 33	– (a) Deslocamento do modo $f_{TE11\delta}$ com variação de temperatura e (b) coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) da CZS.....	81
Figura 34	– Análise do coeficiente de reflexão (S_{11}) do material CZS.....	82
Figura 35	– Deslocamento do modo $f_{TE11\delta}$ com variação de temperatura e coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) das amostras (a) e (b) 0.15BaCZS, (c) e (d) 0.30BaCZS e (e) e (f) 0.45BaCZS.....	84
Figura 36	– Dados experimentais do coeficiente de reflexão (S_{11}) das amostras de (a) 0.15BaCZS, (b) 0.30BaCZS e (c) 0.45BaCZS.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Parâmetros de refinamento da amostra de CZS.....	49
Tabela 2	– Refinamento dos parâmetros das amostras de CZS com adição de Ba.....	52
Tabela 3	– Atribuições de bandas dos espectros experimentais de FTIR e Raman da CZS.....	56
Tabela 4	– Coeficiente de temperatura de capacitância (TCC) das amostras de CZS e XBaCZS em 100, 1k, 10 k e 100 kHz.....	74
Tabela 5	– Dimensões, densidade relativa e E_a dos espectros de Z''_{max} para as amostras.....	75
Tabela 6	– Parâmetros ajustados do diagrama de Nyquist com variação de temperatura para o grão e contorno de grão das amostras.....	77
Tabela 7	– Medidas dielétricas das peças cerâmicas CZS, 0.15BaCZS, 0.30BaCZS e 0.45BaCZS em micro-ondas determinadas pela técnica Hakki-Coleman.....	85
Tabela 8	– Frequência de operação (f_0) em GHz e largura de banda (BW) em % das amostras como DRA.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente alternada (alternate current)
BW	Largura de banda
CPE	Elemento de fase constante
DC	Corrente contínua (Direct current)
DRA	Antena Ressonadora Dielétrica
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
GPS	Sistema de posicionamento global
HE	Modo híbrido
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IEEE	Instituto de Engenheiros Elétricos e Eletrônicos
ITU	International Telecommunication Union
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MW	Micro-ondas
N	Fator de idealidade do capacitor
OTAN	Organização do tratado do Atlântico Norte
TE	Modo transversal elétrico
TCC	Coefficiente de temperatura da capacitância
TM	Modo transversal magnético
TC	Resistor-capacitor
RF	Radiofrequência
R_{wp}	Erro residual ponderado
χ	Fator de qualidade do ajuste

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	Permissividade complexa
ε'	Parte real da permissividade elétrica (Parte real)
ε''	Permissividade elétrica (Parte imaginária)
$tg \delta$	Tangente de perda dielétrica
τ_f	Coefficiente térmico na frequência de ressonância
Z'	Impedância (Parte real)
Z''	Impedância (Parte imaginária)
E_a	Energia de ativação para o processo de condução
λ	Comprimento de onda
σ'	Condutividade (Parte real)
σ''	Condutividade (Parte imaginária)
σ_{ac}	Condutividade elétrica em regime alternado
M''	Módulo elétrico (Parte imaginária)
K_b	Constante de Boltzmann
Q	Fator qualidade
$f_{HE11\delta}$	Frequência de ressonância
S	Fator qualidade
S_{11}	Perda de retorno

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivo geral.....	21
2.2	Objetivos específicos.....	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	22
3.1	Cerâmicas.....	22
3.2	Materiais Vitrocerâmicos.....	23
3.3	Silicato de cálcio e zircônio ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$).....	25
3.4	Dielétricos.....	27
3.5	Materiais cerâmicos em dispositivos eletrônicos.....	29
3.6	Espectroscopia de Impedância.....	32
3.7	Soluções sólidas.....	34
3.8	Antena Ressonadora Dielétrica (DRA).....	35
3.9	Bandas de Frequência de Micro-ondas.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1	Síntese das cerâmicas via estado sólido.....	43
4.2	Caracterizações estruturais e morfológicas.....	44
4.2.1	<i>Difração de Raios-X.....</i>	44
4.2.2	<i>Espectroscopia de Espalhamento Raman.....</i>	45
4.2.3	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR.....</i>	45
4.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	45
4.3	Medidas Dielétricas em Radiofrequência e Micro-ondas.....	45
4.3.1	<i>Medida do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f).....</i>	45
4.3.2	<i>Medidas dielétricas na região de micro-ondas pelo método Hakki-Coleman (cavidade ressonante).....</i>	46
4.3.3	<i>Espectroscopia de impedância.....</i>	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1	Difração de Raios-X.....	48
5.2	Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR e espectroscopia de espalhamento Raman.....	53

5.3	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	58
5.4	Medidas dielétricas em radiofrequência das amostras de CZS e XBaCZS...	62
5.5	Medidas dielétricas em micro-ondas da amostra de CZS.....	80
5.6	Análises das amostras com bário em micro-ondas.....	83
6	CONCLUSÃO.....	89
	REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos vêm ganhando cada vez mais destaque dentre os utilizados na indústria, medicina e tecnologia (PICONI; TAMPIERI, 2021). Quanto a sua composição, são inorgânicos e não metálicos, formados a partir de vários tipos de sais e óxidos além de argila, feldspato e outros minerais. Eles são conhecidos por sua alta resistência ao calor e à corrosão, o que os torna ideais para uso em aplicações técnicas e industriais. Além disso, as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, como a dureza e a resistência à fratura, os tornam adequados para a fabricação de revestimentos, componentes elétricos e estruturas (GRADY, 1995).

Os materiais cerâmicos também são amplamente utilizados em aplicações médicas, como na fabricação de próteses dentárias, próteses ortopédicas e implantes. Muitos são biocompatíveis, o que significa que não causam reações adversas no organismo humano (CHAVES; FREIRE; FEITOSA; RICARDO *et al.*, 2021; SU; JING; LI; MA *et al.*, 2023). Além disso, eles são conhecidos por serem excelentes condutores de calor e eletricidade, o que os torna adequados para a fabricação de elementos de aquecimento, como resistência elétrica, e de revestimentos para fornos e motores. No entanto, estes materiais também apresentam algumas limitações: pouco maleáveis e quebradiços, o que pode torná-los inadequados para aplicações que requerem resistência à fratura (MATSUO; KIMURA, 1993).

Pelo fato de apresentarem propriedades físico-químicas relevantes, tais como alta dureza, biocompatibilidade, resistência mecânica e condutividade térmica, como descritas anteriormente, esses materiais apresentam uma grande variedade de aplicações em relação aos materiais metálicos e poliméricos (MING; JIA; ZHANG; ZHANG *et al.*, 2020). Alguns deles são utilizados em circuitos eletrônicos devido a suas propriedades dielétricas e isso permite uma melhor eficiência em miniaturização dos componentes eletrônicos (PU; CHEN; CHEN; LANGHAMMER, 2005). As fases mais conhecidas são os titanatos (ALI; UDDIN; LAL; ZAMAN *et al.*, 2021), silicatos (TANG; LIU; YAN; LIU *et al.*, 2022), estannatos (GUAN; ZHANG; WANG; LI *et al.*, 2023) e aluminatos (GUO; MA; LUO; CHEN *et al.*, 2022), em que é possível alternar os tipos de cátions em cada estrutura.

Os silicatos podem ser produzidos como materiais vitrocerâmicos quando submetidos à cristalização controlada e podem ser sintetizados através de reações via estado

sólido ou em dispersões, como o método sol-gel. Os sistemas obtidos por meio de seus óxidos são classificados como: binários, ternários e quaternários, como por exemplo, o CaO-SiO₂ (binário) (JIA; DENG; YUN; LI *et al.*, 2019), CaO-ZrO₂-SiO₂ (ternário) (PHAM; BERNDT; GBURECK; ZREIQAT *et al.*, 2019) e Al₂O₃-CaO-FeO_x-SiO₂ (quaternário) (WANG; LIN; SA-SHA; SHU-QIN *et al.*, 2016).

A necessidade do desenvolvimento de novos produtos e serviços na área da eletrônica e das telecomunicações aumentou com a grande demanda de sistemas de baixo custo/benefício e melhor desempenho. Pode-se citar a tecnologia móvel como um dos produtos de mercado internacional, que tem experimentado uma expansão enorme nos últimos anos. A redução dos custos de produção e o livre comércio permitiram o acesso dos chamados *smartphones* a uma grande parte da população. A evolução da internet também recebeu destaque nos últimos anos com velocidade de operação cada vez maior e sem a necessidade de fios de condução, os chamados “sistemas *wireless*” (CHOWDHURY; SHAHJALAL; AHMED; JANG, 2020).

Os meios de comunicação utilizam equipamentos sofisticados de transmissão de dados, como os satélites. Por não usarem sistemas de cabeamento, os satélites podem alcançar diversas localidades remotas e transmitir sinais, quer seja de rádio, telefonia, TV, internet, fins militares ou GPS. Assim, a cada ano a tecnologia da informação e comunicação desenvolvem várias melhorias nesses equipamentos para expandir ainda mais o mercado (BANAFAA; SHAYEA; DIN; AZMI *et al.*, 2023). Os satélites usados no ramo da comunicação utilizam faixas de frequência específicas de transmissão de dados, sendo também chamadas de bandas. Alguns satélites, por exemplo, transmitem bandas do tipo *Ka*, *Ku* e banda C. Esta última abrange frequências que variam de 4 a 8 GHz e ainda é bastante utilizada em sinais de TV (PATHAK; SINGH KUSHWAH, 2021). É conhecida tradicionalmente pela estabilidade de sinal, permitindo o tráfego de informações mesmo sob condições climáticas adversas, tempo nublado, chuvas fortes, poluição densa e até evapotranspiração das florestas.

Ademais, além das exigências técnicas, a característica principal desses equipamentos de comunicação, é que suas propriedades elétricas sejam mantidas, e se possível melhoradas, à medida que a tecnologia avança. Este fato impulsiona o uso de materiais cerâmicos em sistemas elétricos e eletrônicos, dado que constantemente surgem novos materiais usados nessa área (POISEL, 2012).

Na prática, as antenas transformam energia eletromagnética irradiada para energia eletromagnética guiada por linhas de transmissão, ou vice-versa, operando tanto em radiofrequência como em micro-ondas. Esses dispositivos são comumente produzidos a partir de metais ou ligas metálicas, mas com a possibilidade de introdução de materiais avançados com composição variada, dentre elas os materiais cerâmicos dielétricos (POISEL, 2012).

Os materiais dielétricos são materiais isolantes, que não conduzem corrente elétrica, mas são bons condutores de campos elétricos (FIEDZIUSZKO; HUNTER; ITOH; KOBAYASHI *et al.*, 2002). Eles são utilizados para separar áreas carregadas eletricamente e para proteger dispositivos elétricos de interferências. Alguns exemplos de materiais dielétricos incluem vidro, plástico, papel, cerâmicas e o ar. A sua capacidade de produzir campo elétrico é medida por sua constante dielétrica, que varia entre materiais diferentes. Os materiais dielétricos são amplamente utilizados em capacitores, transformadores, cabos de energia e outros componentes elétricos (SEBASTIAN, 2010). Além disso, eles também são usados em equipamentos de proteção contra descargas elétricas e em aplicações médicas, como ressonância magnética. Em geral, os materiais dielétricos desempenham um papel fundamental na tecnologia elétrica moderna.

Primordialmente, os materiais dielétricos por possuem propriedades isolantes e serem facilmente polarizados quando sujeitos a grandes campos elétricos externos, são usados na produção de antenas. As antenas formadas por materiais ressoadores dielétricos, são comumente chamadas como DRA's (do inglês Dielectric Resonator Antenna) (SHEHBAZ; DU; ZHOU; XIA *et al.*, 2023). As três propriedades específicas a serem consideradas na escolha de um material definido como dielétrico, usadas em dispositivos eletrônicos, que operam na região de micro-ondas, por exemplo, são: a tangente de perdas ($tg \delta$), a constante ou permissividade dielétrica relativa (ϵ_r) do material e o coeficiente térmico na frequência de ressonância (τ_f) (GHOSH; HILGERS; SCHLENKER; PORATH, 2001). Em geral, quando se deseja a miniaturização de dispositivos, as cerâmicas mais usadas são aquelas que possuam valores altos das constantes dielétricas e baixas perdas (LI; SUN; SMITH; LUNDGREN *et al.*, 2019). Além disso, as DRA's podem ser construídas em diversos formatos e tamanhos, tais como, esféricos, cilíndricos e retangulares. A fabricação de DRA's com formatos cilíndricos associados a recobrimentos metálicos podem reduzir seu volume mesmo sem a característica de elevada constante dielétrica (ZHONG; HONG; ZHOU, 2015). Dessa forma,

diversas possibilidades de antenas surgem com o intuito de incrementar ou melhorar as recepção e transmissão eficiente de sinal.

Neste trabalho foi apresentada uma cerâmica de silicato de cálcio e zircônio ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, CZS), para o uso como DRA e avaliação estrutural desse material, bem como a descrição dessas propriedades e suas aplicações em antenas de sistemas eletrônicos. A incorporação de íons de bário na estrutura cristalina da cerâmica de CZS foi considerada a fim de verificar a influência de íons metálicos nas propriedades dielétricas desses materiais para estudos sob as mesmas condições acima citadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar a eletrocerâmica $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ e a solução sólida acrescida de bário, $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, para propor uma possível aplicação como dispositivo eletrônico.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar a estrutura e morfologia da eletrocerâmica $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ e da solução sólida $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$;
- Investigar as propriedades elétricas em radiofrequência e em micro-ondas;
- Avaliar a influência da adição de bário no material para uso em DRA.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Cerâmicas

Os materiais cerâmicos são descritos como compostos inorgânicos, ametálicos ou formados por íons metálicos ligados ionicamente ou covalentemente a íons/moléculas não metálicas. Devido à natureza cristalina e composta majoritariamente de ligações iônicas, as cerâmicas apresentam grande estabilidade química e resistem a altas temperaturas, devido à elevada temperatura de fusão e sinterização desses materiais (L.H., 1970). Essas características tornam os materiais cerâmicos com elevada dureza e com baixa tenacidade e ductilidade. Em outras palavras, a inexistência de elétrons livres permite às cerâmicas a propriedade de serem isolantes térmicos e elétricos, além de resistentes à corrosão (KINGERY; UHLMANN; BOWEN, 1991).

As cerâmicas podem ser divididas em duas classes de materiais, os convencionais e os avançados. Os materiais cerâmicos convencionais são destacados como a argila, os silicatos e os aluminossilicatos, comumente encontrados na natureza. Os materiais cerâmicos avançados são caracterizados por compostos de elevada pureza, com cristalinidade definida e composição controlada, como por exemplo, os óxidos de alumínio (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), carbetos de silício (SiC), nitrito-silicatos (Si_3N_4) etc. Para esses materiais, torna-se imprescindível a preparação adequada, que envolve processo monitorado de aquecimento durante síntese, controle de heterogeneidade, composição química, pureza, tamanho de cristalito e distribuição de tamanho de partícula. Por esse motivo é possível distinguir materiais cerâmicos produzidos sinteticamente dos obtidos na natureza (AYODE O.; UGOCHUKWU O.; CHEN; LI *et al.*, 2020).

O processo de calcinação, geralmente usado na fabricação de qualquer cerâmica avançada, requer a preparação do material utilizando uma mistura mecânica de seus constituintes, compactação e em seguida o tratamento térmico com controle de tempo atingindo sempre valores de temperatura menores do que a de fusão do material. Este processo além de eliminar compostos voláteis produzidos na decomposição térmica, provoca uma alteração estrutural nas fases componentes promovendo a formação de novas fases cristalinas ou uma fase única (RAND, 1991). Isso decorre das reações químicas no estado sólido ativadas termicamente.

A porosidade do material tende a ser diminuída pelo processo de sinterização, que poderá também ser aplicado durante sua produção, e sua homogeneidade é obtida pela difusão dos íons que penetram na estrutura cristalina existente, o que aumenta a granulidade e a densidade do material (SEBASTIAN; WANG; JANTUNEN, 2016). A interface entre o material/poro é então substituída pela interface material/material e a técnica utilizada nesse processo é a sinterização por fase sólida por meio de um forno resistivo com preparação prévia de peças prensadas uniaxialmente (SILVA; ALVES JÚNIOR, 1998).

3.2 Materiais vitrocerâmicos

Os materiais vítreos são formados basicamente da mistura de óxidos, como se pode citar o SiO_2 (quartzo), fundidos à altas temperaturas e com constituição líquida viscosa e amorfa. Quando submetidos a tratamentos térmicos adequados, os vidros podem sofrer modificações estruturais e morfológicas, resultando em estruturas cristalinas definidas e resistentes ao calor, podendo então ser definidos como vitrocerâmicas. Após o processo de calcinação e sinterização utilizada na produção desses materiais, apresentam características como a condensação dos grãos, criando uma cristalização complexa através de um agente de nucleação (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Nos últimos 60 anos, as cerâmicas têm sido largamente aplicadas na indústria por se tratarem de materiais de composição variável, resistentes térmicos e isolantes elétricos, sendo usados em lentes de telescópio, fornos, refratários, resistores elétricos, etc (MONTEDO; RONSANI; DE OLIVEIRA, 2012). Por serem materiais que são sintetizados em temperatura elevada, resfriamento e reaquecimento por tempo e temperatura controlada, as vitrocerâmicas apresentam resistência superior a dos vidros, tamanho de grão uniforme e porosidade reduzida. As perovskitas são cerâmicas bastante estudadas por terem propriedades dielétricas favoráveis, dentre elas os niobatos, que possuem alta cristalinidade e propriedade óptica não-linear, bem como os titanatos e tantalatos, que possuem elevadas constantes dielétricas (PINCKNEY, 2001).

Os silicatos de cálcio são minerais que possuem silício e cálcio como elementos principais em sua composição. Eles são encontrados comumente na natureza e são utilizados em uma ampla gama de aplicações, incluindo na construção, produção de cerâmicas, incluindo as ressoadoras dielétricas (BAEK; JO; KIM, 2021), vidros, joias, dentre outros. Alguns exemplos de silicatos de cálcio incluem o mármore, a calcita e a dolomita. Eles são

conhecidos por sua dureza, resistência ao calor e à umidade, e por serem bons condutores de eletricidade e calor. Os silicatos de cálcio também desempenham um papel importante na regulação do equilíbrio do pH do solo e da água, além de serem fontes importantes de nutrientes para plantas e animais (CHO; DRISCOLL; JOHNSON; SICCAM, 2010). Em suma, os silicatos de cálcio são materiais valiosos e versáteis que desempenham papéis cruciais na natureza e na tecnologia.

Como cerâmicas, os silicatos são utilizados como matéria-prima de vários tipos desse material, como por exemplo, na adição de silicatos em uma mistura de argila e outros materiais, que permite a produção de cerâmicas de alta qualidade, com características desejáveis como dureza, resistência e durabilidade (YAKUB; DU; SOBOYEJO, 2012).

Alguns exemplos de silicatos utilizados na cerâmica incluem feldspato, mica e quartzo. Eles são moídos e misturados com argila e outros materiais para formar a massa cerâmica, que é depois moldada, seca e aquecida a altas temperaturas para produzir cerâmicas de alta qualidade. A presença de silicatos também ajuda a controlar a condensação da massa cerâmica durante o processo de queima, o que é importante para manter a integridade da forma da peça cerâmica (YAKUB; DU; SOBOYEJO, 2012).

Além disso, os silicatos também podem ser adicionados à superfície da cerâmica para melhorar sua resistência à abrasão e ao desgaste. Isso os torna uma escolha popular para aplicações em que a cerâmica será exposta a condições adversas, como em revestimentos de superfícies que necessitam dessas características (FAHRENHOLTZ; WUCHINA; LEE; ZHOU, 2014).

Dessa forma, os silicatos são uma parte crucial da indústria cerâmica, proporcionando características desejáveis e melhorando a qualidade e durabilidade das cerâmicas produzidas.

As cerâmicas podem ser classificadas como tradicionais e avançadas de acordo com suas propriedades e aplicação. A classe das cerâmicas tradicionais é constituída de silicatos com estruturas porosas, como por exemplo, os tijolos, cimentos e vidros. Tais materiais apresentam certas características como elevadas temperaturas de fusão, alta resistência térmica e a oxidação, baixa tenacidade e são quebradiços. Até o presente século as cerâmicas tradicionais ainda são muito utilizadas em diversas áreas devido a sua ampla

aplicabilidade para construção civil, infraestrutura e muitos outros (FAHRENHOLTZ; WUCHINA; LEE; ZHOU, 2014).

Porém, o estudo desses materiais possibilitou o desenvolvimento de novas tecnologias e produção de novos tipos de cerâmicas com propriedades mais intensificadas ou mais evidentes (SOMIYA, 2013). Algumas cerâmicas a base de silicato se destacaram nos últimos anos, como por exemplo, sílicas incorporadas com metais alcalinos e alcalinos terrosos (LIN; SONG; LIU; BAFROOEI *et al.*, 2020; QIN; LIU; MA; LIU *et al.*, 2021). Zhang e colaboradores reportaram que esses materiais apresentam propriedades dielétricas interessantes, especialmente em elevadas temperaturas (acima de 1000 °C) (ZHANG; WU; ZHANG; WANG *et al.*, 2011). Zheng *et. al* demonstrou que silicatos a base de bário e zinco ($\text{Ba}_2\text{Zn}_{(1+x)}\text{Si}_2\text{O}_{(7+x)}$) apresentaram propriedades como ferroeletricidade e baixa permissividade, podendo ser usado em dispositivos que operam em frequências de micro-ondas (ZOU; CHEN; LAN; LU *et al.*, 2017). Variações na proporção de Li em silicatos de alumínio e lítio, como a matriz cerâmica LiAlSiO_4 , mostrou-se pertinente a hipótese de substituições de íons metálicos nas intensidades das propriedades dielétricas desses materiais, como relatou Wang e coautores (WANG; DING; HOU; XIAO *et al.*, 2023).

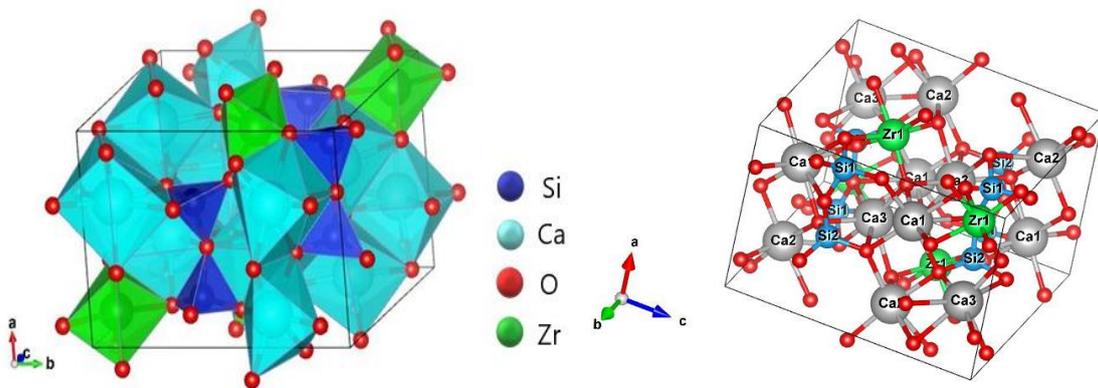
Após a descoberta da elevada constante dielétrica da peroviskita BaTiO_3 , a indústria dos materiais cerâmicos avançados vem se desenvolvendo nos últimos anos devido à demanda crescente por novos materiais que possuam características semelhantes a esse material e se possível com propriedades adicionais (LI; ZENG; LI; SHEN *et al.*, 2021). A grande variedade de cerâmicas eletrônicas permite um avanço no desenvolvimento da tecnologia, uma vez que cada classe desses materiais possuem propriedades diversas e podem ser aprimorados através da estrutura cristalina, volume, adições de cátions, recobrimentos, etc.

3.3 Silicato de cálcio e zircônio ($\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$)

A cerâmica $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ (CZS), um silicato de cálcio contendo zircônio em sua estrutura, podendo ser encontrado na forma natural conhecido como o mineral baghdadite (AL-HERMEZI; MCKIE; HALL, 1986). Seu análogo sintético, com estrutura definida e alta pureza, é um material vitrocerâmico que possui estrutura cristalina contendo grupos octaédricos de ZrO_6 , três íons de oxigênio no octaedro ZrO_6 interagindo com o grupo tetraédrico SiO_4 , enquanto que outros três íons (O^{2-}) estão ligados aos íons Ca^{2+} e Zr^{4+} . Existem três tipos de sítios do Ca na estrutura de CZS, decaédrico CaO_7 , octaédrico CaO_6 e

quadrangular antiprismático CaO_8 (ZHU; SUN; GUO; ZHANG, 2018). Inserido nestes prismas foi observado um grupo SiO_2 não linear e um grupo pirossilicato, Si_2O_7 , com um contorno de prisma trigonal. A estrutura cristalina (Figura 1) da CZS pertence ao grupo espacial $P2_1/c$ (14), monoclinico, com parâmetros de rede: $a = 7,360\text{\AA}$, $b = 10,176\text{\AA}$, $c = 10,451\text{\AA}$, $\beta = 90,875^\circ$, $V = 782,15\text{\AA}^3$ e $d = 3,49 \text{ g.cm}^{-3}$, de acordo com Plaister e colaboradores (PLAISTER; JANSEN; DE GRAAFF; IJDO, 1995).

Figura 1 - Estrutura cristalina da célula unitária da CZS.



Fonte: Autor.

A cerâmica de CZS pertence ao sistema de fase ternária $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ dos zirconsilicatos de cálcio, os quais ocorrem na fórmula química $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ bem como $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ (RAMASWAMY; WU; VAN HUMMEL; COMBES *et al.*, 2008). Silicatos a base de Zr foi amplamente utilizado como biomaterial na fabricação de implantes e dispositivos protéticos devido à sua natureza biocompatível e resistência mecânica (SADEGHZADE; LIU; WANG; LI *et al.*, 2022). Semelhante ao Ti e Si, o Zr é um íon quadrivalente e tem o potencial de construir uma rede que se liga ionicamente aos íons Ca e, portanto, aumenta a estabilidade da cerâmica à base de Ca-Si.

A CZS pode ser usada como *scaffold* na área biomédica em engenharia de tecidos (SADEGHZADE; SHAMORADI; EMADI; TAVANGARIAN, 2017), em sistemas elétricos luminescentes tais como, *Light Emitting Diodes (LED's)*, displays e lâmpadas (KIM; ZUO; MASUI; IMANAKA, 2013; ZHU; SUN; GUO; ZHANG, 2019), agentes promotores de crescimento ósseo, cimento odontológico, além de ser biocompatível (ZHANG; HAN; JAIPRAKASH; WU *et al.*, 2014). Dessa forma, esses materiais estão sendo aplicados em diversas áreas, porém suas propriedades elétricas ainda não estão bem definidas. As

aplicações embora diversificadas, ainda não se destacou na literatura sua ampla utilização por ser pouco explorado desde sua primeira caracterização estrutural na década de 1980 (BIAGIONI; BONACCORCI; PERCHIAZZI; MERLINO, 2010), principalmente em trabalhos publicados em que se avaliaram as propriedades dielétricas da CZS, o que remete a necessidade de investigar suas características e aplicações (KAN, A.; OGAWA, H.; OHSATO, H., 2007). A partir dessa proposta, é possível avaliar as características estruturais e elétricas de materiais cerâmicos visando também a necessidade de investigação da influência dos íons metálicos presentes na estrutura cristalina da CZS, tendo como base diversos estudos que propuseram aprimorar propriedades de materiais avançados com a incorporação de íons metálicos em sua estrutura.

3.4 Dielétricos

Os materiais dielétricos são considerados como isolantes. Por não possuírem elétrons livres na estrutura cristalina, sua condução elétrica torna-se dificultada o que permite usá-los como materiais não condutores elétricos. Dessa forma, os dielétricos são característicos por permitirem a passagem de um campo elétrico, mas não de elétrons, daí a definição de isoladores de eletricidade. Sendo considerado um material polarizável frente a um campo elétrico externo, os dielétricos possuem uma alta compactação dos íons em sua rede cristalina, além de baixa mobilidade. Logo, a polarizabilidade (P) dos dielétricos se deve à distância (d) entre cátions e ânions, a carga do cátion ($q+$), a carga do ânion ($q-$) e o número de dipolos (N) envolvidos conforme a equação (1).

$$P = Nqd \quad (1)$$

Considerando a polarizabilidade dependente do campo elétrico externo, E_{ext} , pode-se escrever a equação (1) em função de permissividade dielétrica no vácuo, $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F. m}^{-1}$, e a razão das cargas livres e não livres exclusivo de cada material (χ), como representado na equação (2):

$$P = \chi\epsilon_0 E_{ext} \quad (2)$$

A permissividade é entendida como a habilidade de um material de se polarizar frente a um campo elétrico externo, podendo cancelar parcialmente o campo dentro do

material. Essa propriedade é extremamente importante, uma vez que representa a capacidade de armazenamento de energia quando um potencial é aplicado através dele. A permissividade (ϵ) é relacionada com as propriedades microscópicas, tais como polarização ou capacitância. Para a produção de circuitos eletrônicos cada vez menores, geralmente se emprega um material de ϵ elevada. Dessa forma, a possibilidade de miniaturização desses circuitos e conseqüentemente os dispositivos eletrônicos, pode ser considerada devido ao comprimento de onda dentro da DRA ser inversamente proporcional a raiz quadrada de ϵ como mostra a equação 3:

$$\lambda_{DRA} = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon} \quad (3)$$

onde λ_{DRA} é o comprimento de onda da DRA e λ_0 o comprimento de onda no vácuo. A respeito dos capacitores, que possuem ϵ elevadas do dielétrico permite que uma mesma quantidade de carga elétrica seja armazenada com um campo elétrico menor, ou seja, uma maior capacitância do material é observada.

Certos fenômenos elétricos, tais como: a polarização, relaxação e o comportamento dos elementos portadores de carga são responsáveis pelas propriedades dielétricas de um material. Nesse contexto, os portadores de cargas presentes na estrutura, defeitos ou vacâncias na rede cristalina e sua interação com esses elementos carregados, bem como outras fontes de excitação, são relacionados diretamente com esses fenômenos elétricos presentes em um material dielétrico.

A característica desejada em diversos materiais com elevado ϵ' (permissividade relativa) é a possibilidade de redução no volume físico de produtos formados por esses dielétricos, ocasionando, portanto, a miniaturização de dispositivos eletrônicos que utilizam esses materiais. A dissipação da resposta dielétrica leva a perdas dielétricas que pode ser representado pela parte da permissividade dielétrica complexa imaginária (ϵ''). Nos materiais dielétricos quando submetidos a uma tensão contínua apresentam perdas por efeito Joule, sob a forma de calor. Esse aquecimento provoca a diminuição da sua resistividade, o que resulta numa maior intensidade de corrente, ou seja, maior perda. Quanto menor for a perda dielétrica, mais eficiente será o material dielétrico.

3.5 Materiais cerâmicos em dispositivos eletrônicos.

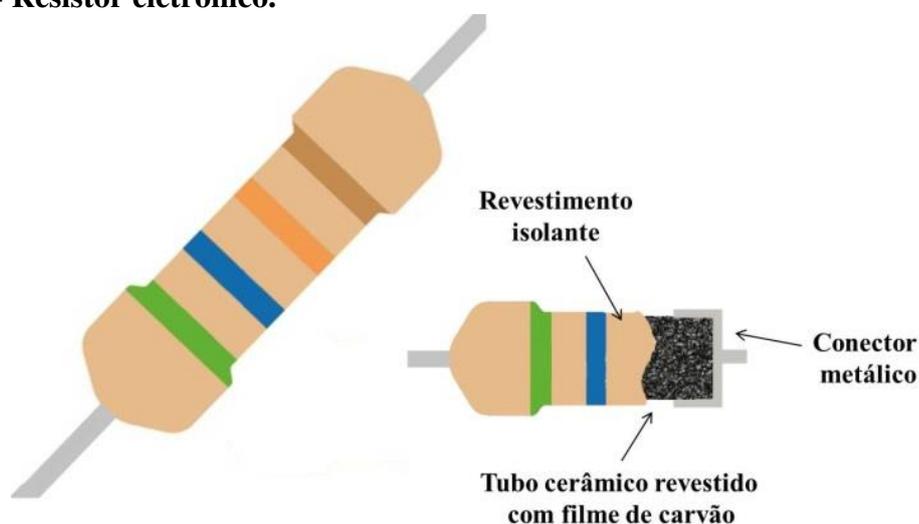
Dispositivos eletrônicos são equipamentos que utilizam a eletricidade e a eletrônica para realizar uma variedade de funções. Eles são amplamente utilizados em nossas vidas diárias, desde *smartphones* e computadores até televisores e aparelhos de som. Alguns dispositivos eletrônicos são projetados para ser portáteis e fáceis de usar, enquanto outros são mais complexos e requerem habilidades especializadas para serem instalados e operados.

Esses equipamentos tecnológicos são compostos por uma série de componentes eletrônicos, como resistores, capacitores, diodos e transistores, que trabalham juntos para realizar suas funções. Eles são controlados por *softwares* ou *firmwares*, que fornecem as instruções necessárias para que os componentes eletrônicos funcionem de forma correta.

A evolução dos dispositivos eletrônicos tem sido constante e acelerada, com novos dispositivos sendo lançados com frequência. Além disso, eles também têm sido usados em muitas outras áreas, incluindo a medicina, a indústria e a defesa.

Os resistores são componentes eletrônicos resistentes a uma corrente elétrica. Segundo a Lei de Ôhm, um resistor ôhmico possui uma resistência elétrica dependente da diferença de potencial (Volts) sobre a corrente elétrica (Ampères) de um circuito (HALLIDAY, 2016). A Figura 2 ilustra a forma de um resistor, o qual é feito de um revestimento isolante sob um filme de carbono conectado a dois terminais metálicos.

Figura 2 - Resistor eletrônico.



Fonte: Autor.

Os capacitores são caracterizados por armazenarem energia elétrica utilizando um campo elétrico uniforme em um determinado instante. Em alguns circuitos elétricos necessitam de uma corrente contínua (*DC*) quando este se encontra alimentado por corrente alternada (*AC*). O capacitor é constituído por duas peças condutoras paralelas separadas por um dielétrico. A capacitância é medida pela quantidade de carga elétrica armazenada medida em Farad (*F*), equivalente a 1 Coulomb/Volt. Considerando a capacidade de carga armazenada por um capacitor (*C*) dependente da área (*A*) das placas condutoras, da distância (*d*) entre elas e da permissividade dielétrica (ϵ) do material que as separam, tem-se a equação (4):

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4)$$

Sendo o material separador das placas condutoras do capacitor, um dielétrico, cuja constante (*k*) pode ser expressa por $k = \epsilon_r \epsilon_0^{-1}$ onde ϵ_r é a permissividade elétrica relativa, a equação 4 pode ser escrita como $C = \epsilon_r C_0$. Substituindo ϵ_r por $k \epsilon_0$, obtém-se:

$$C = k \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (5)$$

Através da equação 5 é possível determinar a constante dielétrica de um material pela medida da capacitância fornecida pelo equipamento. Para determinar a capacidade de condução e a capacidade de armazenamento de cargas do material, em função da frequência (ω), também chamada de tangente de perda dielétrica ($tg \delta$), usa-se a equação (6):

$$tg \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (6)$$

Em que $\epsilon''(\omega)$ é a permissividade imaginária e $\epsilon'(\omega)$ é a permissividade real. A tangente de perda dielétrica ($tg \delta$) de um material expressa quantitativamente a dissipação da energia elétrica devido as diferentes processos físicos tais como condução elétrica, relaxação dielétrica, ressonância e perdas oriundas dos processos não lineares.

Dessa forma, ao se saber que todo material dielétrico polariza suas partículas elementares sujeitas à ação de um campo elétrico, ocorrendo de fato um deslocamento ou orientação reversível das cargas positivas e negativas de seus centros em direção ao campo elétrico aplicado (SCHMIDT, 2010). Pode-se inferir que, o comportamento de um material

quanto a sua polarização através da permissividade dielétrica bem como suas perdas dielétricas pode ser previstas.

O produto da frequência angular ω pela permissividade imaginária ε'' é tal qual à condutividade elétrica em regime alternado (AC), dada na equação 7 representada por σ_{ac} :

$$\sigma_{ac} = \omega\varepsilon'' = \omega\varepsilon' \operatorname{tg} \delta \quad (7)$$

chamada como condutividade ôhmica, é dada em $(\Omega.m)^{-1}$, sendo portanto diretamente relacionada com a frequência de dispersão de ε' e as perdas dielétricas.

Há dois parâmetros que são importantes para descrever um ressoador: a frequência de ressonância e o fator de qualidade. O último é geralmente referido como fator Q ou apenas Q. A Equação 8 descreve a definição do fator de qualidade Q. Quando esse fator assume valores elevados do ressoador com uma estreita banda de frequência (POZAR, 2011).

$$Q = \omega_0 \frac{W}{P_L} \quad (8)$$

Em que ω_0 representa a frequência de ressonância angular, W é a energia total eletromagnética e P_L é a média da energia dissipada por unidade de tempo. Desse modo, o fator Q é a medida das perdas de energia do ressoador.

As contribuições para o cálculo do fator Q partem das suas componentes, que são a soma entre as perdas por condução nas paredes da cavidade com as perdas do material dielétrico que preenche essa cavidade. Assim, pode-se afirmar que introduzir um material com que apresenta perdas diminuiria o fator Q do ressoador. Nesse caso, o ressoador deve ser conectado à um circuito externo que produzirá um efeito de diminuir o fator Q do sistema. Logo, o fator de qualidade agora chamado de fator de qualidade carregado, Q_L , será a razão entre o fator de qualidade no vazio, Q_0 , com o fator de qualidade externo, Q_E , como demonstrado na equação 9 (POZAR, 2011):

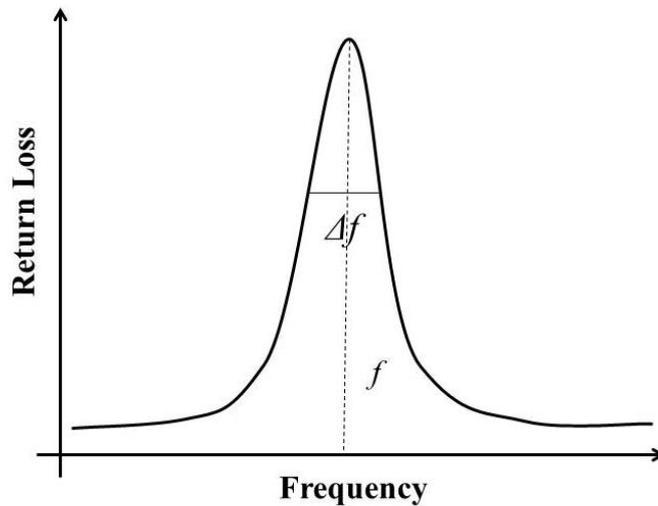
$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_E} \quad (9)$$

É possível medir o fator de qualidade Q, realizando uma varredura em frequência na banda de ressonância. O fator Q para certo modo é obtido através da largura do pico

correspondente. De forma mais didática, conforme demonstrado na Figura 3, é medido a largura de frequência (Δf) para o cálculo do fator de qualidade carregado Q_L conforme a equação 10 (POZAR, 2011):

$$Q_L = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (10)$$

Figura 3 - Curva de ressonância $TE_{01\delta}$ e parâmetros associados.



Fonte: Autor.

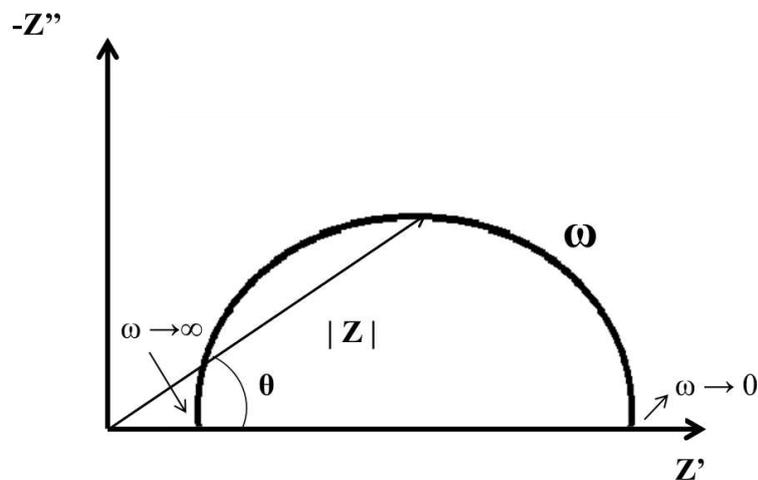
3.6 Espectroscopia de Impedância.

A espectroscopia de impedância complexa foi usada para caracterizar as propriedades elétricas do material. A condução elétrica em compostos é devido ao efeito bulk e de contorno de grão. Tanto a resistência do grão quanto o contorno de grão diminuem com o aumento da temperatura, indicando um comportamento típico de coeficiente de temperatura negativo da resistência do composto (KHATRI; BEHERA; SRINIVAS; CHOUDHARY, 2008).

Em um circuito elétrico de corrente alternada do tipo senoidal, é possível medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência de um material dielétrico em estudo. Para tal, a amostra é colocada entre dois eletrodos e um estímulo elétrico é aplicado para verificar a resposta resultante (RANDVIIR; BANKS, 2013). A técnica de espectroscopia de impedância pode avaliar em função da frequência a polarização e relaxações dielétricas e elétricas existentes no material analisado. O gráfico da parte real (Z')

e imaginária (Z'') da impedância em função da frequência angular da corrente (ω) é obtido através do tratamento dos dados indicados pelo equipamento, podendo variar a faixa de frequência entre $10 \mu\text{Hz}$ e 32MHz (CHINAGLIA; GOZZI; ALFARO; HESSEL, 2008). O diagrama de Nyquist (Figura 4) é gerado através dos dados da impedância obtidos e traçados no plano complexo da impedância ($Z' \times Z''$). Dessa forma, esse diagrama é descrito como uma representação polar das impedâncias medidas da amostra.

Figura 4 - Diagrama de Nyquist.



Fonte: autor.

A parte real (Z') está relacionada com a parte resistiva do material e a parte imaginária ($-Z''$) está relacionada com a parte reativa (reatância capacitiva e reatância indutiva) (MACDONALD, 2005). Quanto maior for o Z' , os valores de impedância aparecem em menores frequências (Figura 4), enquanto os valores de impedância em maiores frequências aparecem quanto menor for Z' .

A resposta dos materiais dielétricos à aplicação de campo elétrico alternado não acontece instantaneamente devido à inércia das cargas elétricas. Tal fenômeno é chamado de tempo de relaxação, que ocorre durante a reorientação das cargas do material até estabelecer o estado inicial. Existem vários métodos de determinar a relaxação dielétrica dos materiais, dentre eles, o modelo de Debye foi o mais simples descrito em 1929 (DEBYE, 1929). Após o modelo de Debye outros cientistas lançaram mão de métodos empíricos para determinar o tempo de relaxação dos dielétricos através de dados ou curvas experimentais, tais como Cole-

Cole (COLE, 1941), Cole-Davidson (DAVIDSON, 1951) e Havriliak-Negami (HAVRILIAK; NEGAMI, 1967).

3.7 Soluções sólidas.

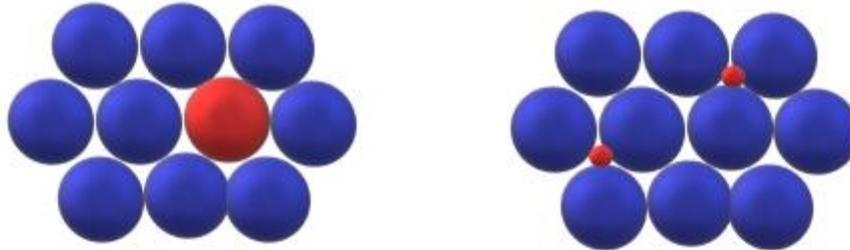
Soluções sólidas são misturas homogêneas de dois ou mais componentes sólidos, que formam uma nova substância com propriedades diferentes daquelas dos componentes individuais. Elas são amplamente utilizadas em várias aplicações industriais, incluindo a produção de materiais compósitos, cerâmicas, polímeros, metais e vidros (CHEN; ZHANG; FU; MENG *et al.*, 2023; LIU; LI; TAN; HU *et al.*, 2023; TENA; MENDOZA; TROBAJO; GARCÍA *et al.*, 2023; YANG; LAI; ZENG; YANG *et al.*, 2022).

As soluções sólidas são formadas a partir da combinação de componentes sólidos em diferentes proporções, seguidas por processos térmicos ou mecânicos para misturar os componentes e formar uma nova fase. O resultado é uma mistura homogênea de componentes sólidos, com propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas diferentes das dos componentes individuais.

Uma das vantagens das soluções sólidas é a sua alta resistência mecânica, devido à uniformidade da mistura e à presença de ligações químicas fortes entre os componentes. Além disso, elas também podem apresentar propriedades elétricas, térmicas e ópticas melhoradas em comparação aos componentes individuais.

A escolha dos componentes e as condições de formação são importantes para determinar as propriedades das soluções sólidas. Alguns dos processos utilizados para formar soluções sólidas incluem fusão, sinterização, ligação química, metalurgia do pó e sol-gel. Dessa forma, vale ressaltar que nenhum tipo de material está livre de contaminações ou impurezas. Para um sistema em estado sólido, pode-se ressaltar as soluções substitucionais ou intersticiais (Figura 5). Nesses casos, íons são substituídos por outros em seus sítios atômicos e quando íons estão alocados nas regiões estereocímicas da estrutura, respectivamente.

Figura 5 - Soluções sólidas substitucional (esquerda) e intersticial (direita).



Fonte: Autor.

3.8 Antena Ressonadora Dielétrica (DRA).

As antenas metálicas convencionais transformam corrente elétrica de radiofrequência (RF) proveniente do transmissor em energia eletromagnética irradiada. Na captação do sinal, a antena realiza o inverso, transformando a energia irradiada em corrente de RF para ser entregue ao receptor. A faixa de frequência utilizada é definida de acordo com a frequência de operação do sistema, como por exemplo, as rádios AM/FM, internet via rádio, bem como os dispositivos eletroeletrônicos que operam na região de micro-ondas. As redes *Wi-Fi* (também chamadas de redes sem fio, *wireless*), por exemplo, permitem o acesso à internet apenas por sinais de micro-ondas sem a necessidade da utilização de cabos (GOSLING, 1998). Dessa forma, a função de uma antena é essencial em qualquer comunicação envolvendo RF e micro-ondas.

Atualmente, diversos equipamentos eletrônicos possuem a tecnologia da internet inserida em suas configurações, tais aparelhos são conhecidos como *smarts*. Televisores, celulares, computadores, até mesmo máquinas de lavar roupas já usam esse recurso com programação remota.

A antena tem o comportamento de um circuito eletromagnético ressonante em série, logo os materiais utilizados para esses dispositivos devem possuir comportamento eletromagnético ressonante. Nesse caso, as cerâmicas dielétricas se enquadram nesse requisito, exibindo em determinadas frequências de ressonância, um campo eletromagnético de onda estacionária (modo ressonante) semelhante às cavidades ressonantes metálicas, recebendo a denominação de ressoadores dielétricos. O uso de ressoadores dielétricos em

antenas de circuitos que operam em micro-ondas trazem mais vantagens que os convencionais metálicos, por serem mais leves e de tamanho reduzido (COHN, 1968).

No segmento automotivo, os engenheiros desenvolvedores sempre valorizaram as tecnologias leves e compactas. A preferência não mudou para veículos conectados. Como os recursos conectados dependem cada vez mais das frequências em micro-ondas, os projetistas investigam maneiras de diminuir o tamanho da eletrônica de radiofrequência (RF). A esse respeito, várias antenas que são baseadas em monopolos, dipolos e antenas *patch* foram propostas para uso em *MW*.

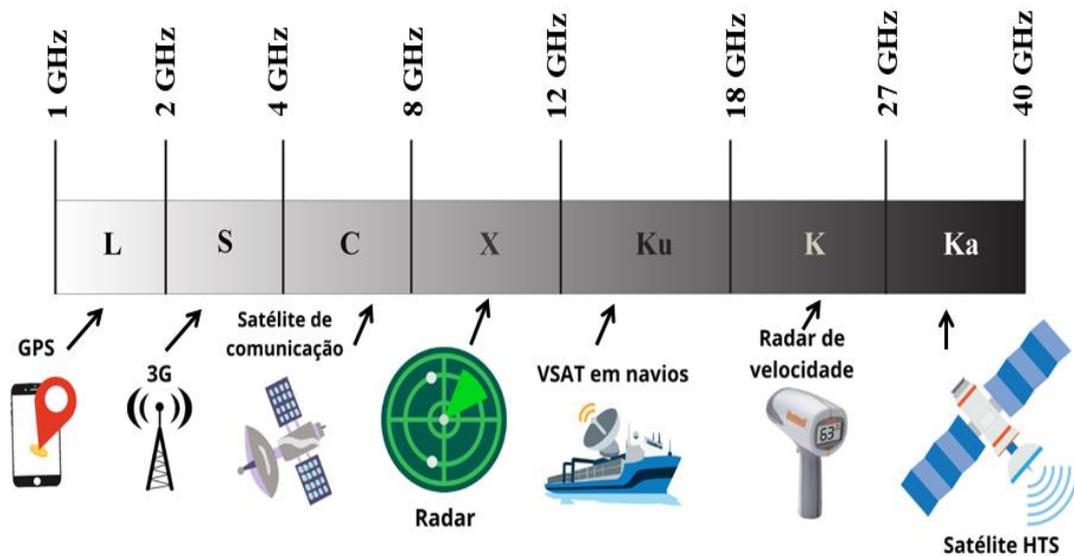
A evolução da comunicação sem fio (*wireless*) desencadeou melhorias nos sistemas eletrônicos, *smartphones*, *smartTV's* e afins, incluindo o aumento da velocidade de transmissão de dados em rede. A tecnologia da internet 5G permitiu que cada vez mais dados sejam compartilhados entre usuários no mundo inteiro, com menos interferências e baixa latência, ou seja, menor tempo de envio e resposta de sinais. Yaru Wang e coautores desenvolveram antenas com auxílio de impressoras 3D para operação em comunicações em banda larga 5G (WANG; ZHANG; SU; CHEN *et al.*, 2023). As antenas usadas nessas novas tecnologias estão sendo aprimoradas à medida que a demanda de novos materiais surge para o desenvolvimento de dispositivos que operam nas faixas de frequência de micro-ondas e radiofrequência. Na literatura, alguns trabalhos mostram os avanços desses materiais para a futura geração da internet, como descrito por Nissanov e Singh, que desenvolveram uma antena que pode operar em dispositivos da sexta geração, 6G, em comunicação wireless (NISSANOV; SINGH, 2023). Em 2023, até o presente momento da escrita deste trabalho, vinte e cinco trabalhos foram publicados somente em uma revista científica, ScienceDirect®, sobre o tema de desenvolvimento de antenas ressoadoras dielétricas.

3.9 Bandas de Frequência de Micro-ondas.

A faixa de micro-ondas é geralmente classicamente definida como um espectro de frequências variando de 300MHz até próximo de 300 GHz. Essa faixa foi dividida em várias bandas de frequência, representadas por uma letra ou símbolos os quais vários dispositivos eletrônicos ou equipamentos de telecomunicação operam. Existem várias organizações ao redor do mundo que usam denominações de bandas através de letras. Algumas delas, sendo as mais comuns bandas de radar IEEE (Instituto de Engenheiros Elétricos e Eletrônicos), seguidas pelas bandas de rádio da OTAN (Organização do tratado do Atlântico Norte) e as

bandas da ITU (do inglês *International Telecommunication Union*) (MARTINEZ; HE, 2009; TEN OEVER, 2022). A Figura 6 mostra em detalhes sobre algumas faixas de operação e suas respectivas bandas definidas pela IEEE.

Figura 6 - Bandas de Frequência em micro-ondas e suas aplicações.



Fonte: Autor.

Como pode ser observado na Figura 6, as bandas de operação em micro-ondas permitem uma gama de funcionalidades, que auxiliam a humanidade em diversas formas, tais como a comunicação, mapeamento, defesa, monitoramento etc. Dentre elas, tem-se as bandas que variam de 1 GHz a 40 GHz com aplicações mais conhecidas pela sociedade. A banda L é usada para algumas aplicações, incluindo radares, comunicação móvel e por satélite, navegação via satélite (como GPS), dentre outros (RAO; SINGH, 2021). A banda S também possui ampla aplicação em comunicação móvel, bem como em sistemas de radar climático em navios. Nesta região também pode ser utilizada em redes *Bluetooth*, *Wi-Fi* e internet 3G (SHAMAN, 2012). A banda C, por sua vez também é bastante explorada na área de telecomunicações, satélites e antenas, etc (KHOSLA; MALHI, 2021). Essa banda também é usada para radares meteorológicos, a versão 802.11a de dispositivos *Wi-Fi* e Rádio LAN na faixa de 5 GHz (LALBAKSH; GHADERI; MOHYUDDIN; SIMORANGKIR *et al.*, 2020). As bandas X e K (Ku, K e Ka) também possuem aplicações em satélites e radares, sendo de grande importância cada uma delas apesar das limitações que a operação nessas bandas de frequência podem apresentar. Como por exemplo, para satélites de comunicação é preferível o

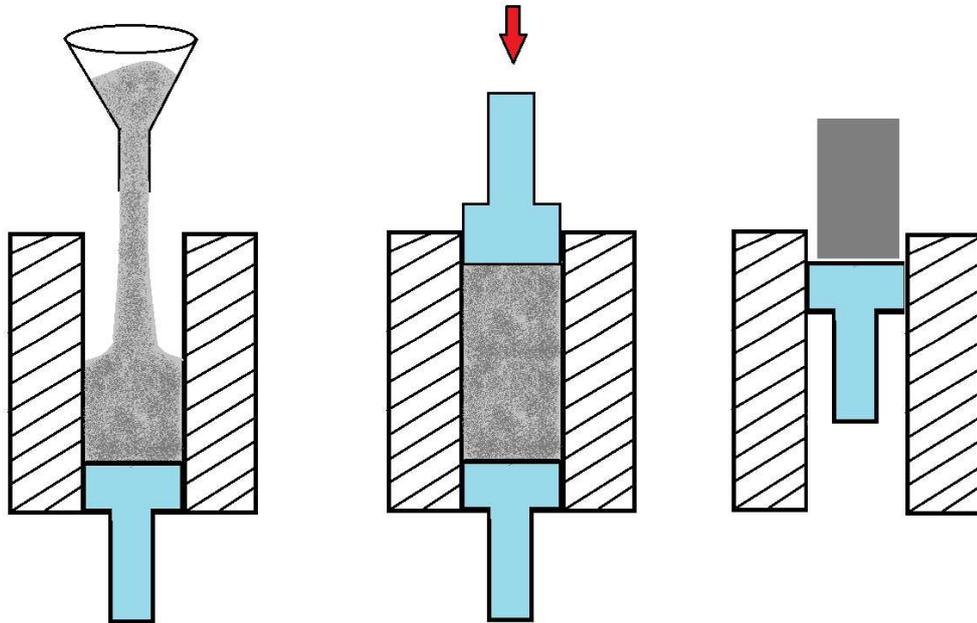
uso em frequências na banda C uma vez que a Ku é mais suscetível ao tempo, como dias chuvosos. Dessa forma, a escolha de um material que será usado em dispositivos que operam em micro-ondas precisa possuir características desejáveis, assim como as antenas ressoadoras dielétricas.

As Cerâmicas dielétricas são exemplos de vários tipos de materiais que se apresentam como uma solução para produção de dispositivos que operem na faixa de ondas milimétricas por terem propriedades dielétricas interessantes frente aos materiais metálicos, além de apresentarem propriedades físicas, tais como boa estabilidade química, evitando reações indesejáveis, quando em contato umidade, calor, atmosfera oxidativa, etc. São mais duras e mais resistentes, mesmo tendo baixa tenacidade. Em geral, as cerâmicas apresentam característica de isolantes elétricos, apresentando certa condutividade devido a uma maior energia térmica, mas de menor intensidade quando comparadas aos metais.

Para que a utilização de materiais como DRA seja eficiente, é desejável que possua constantes dielétricas elevadas, possibilitando a miniaturização dos dispositivos, baixas perdas dielétricas, ou seja, apresentar alto fator de qualidade (Q), o qual indica a perda de potência de um sistema em micro-ondas. E por fim, o coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f) próximo de zero, o que indica o quanto a frequência de ressonância varia com a temperatura na região de micro-ondas (PETOSA, 2007).

A resposta resultante dos métodos de excitação, frequência de ressonância (f_0) e o fator de qualidade (Q) dependem do formato das peças e da composição do material. A geometria cilíndrica oferece maior dinâmica de configurações ao estabelecer um padrão da razão altura/raio da DRA. Para o preparo das amostras cilíndricas, utilizam-se comumente as prensas hidráulicas uniaxiais controlando a massa de material, fazendo variar somente a altura da peça em um molde de diâmetro definido. A Figura 7 demonstra um exemplo de preparação dessas amostras.

Figura 7 - Método de prensagem de material em pó para modelagem de peças cilíndricas.



Fonte: autor.

A frequência ressonante é determinada pelas dimensões físicas gerais do ressoador e sua constante dielétrica. Em um ressoador dielétrico, a RF é confinada dentro do material do ressoador através da mudança abrupta da permissividade na superfície, de modo que as ondas de RF saltam para frente e para trás e entre os lados. Nas frequências ressonantes, ondas estacionárias se formam no ressoador, oscilando com grandes amplitudes.

Um dos métodos de excitação dos materiais dielétricos é conhecido como método por *probe* coaxial, que possibilita a partir do raio (r) da peça e a altura da antena controlar a frequência ressonante e o fator Q . Dessa forma, partindo de uma permissividade dielétrica definida, bem como a frequência de ressonância, podem-se obter diferentes fatores de Q ao variar a altura (h) da peça DRA (PETOSA, 2007).

Assim, os ressoadores dielétricos se assemelham aos ressoadores de cavidade na forma em que operam. Os ressoadores de cavidade são caixas metálicas ocas usadas como ressoadoras em frequências de micro-ondas. Nesse caso, as reflexões de RF ocorrem por meio da grande mudança na permissividade, e não pela condutividade do metal. Os ressoadores de

cavidade metálicos não funcionam em frequências em *MW*, uma vez que nessa faixa de frequência suas superfícies metálicas se tornam refletoras com perdas consideráveis.

Também vale salientar que, embora os campos elétrico e magnético sejam nulos fora das paredes de uma cavidade metálica, esses campos não são anulados fora das paredes de um ressoador dielétrico. Porém, os campos elétricos e magnéticos decrescem consideravelmente de seus valores máximos ao se afastarem das paredes do ressoador. A maior parte da energia é armazenada no ressoador em uma determinada frequência de ressonância.

Existem várias geometrias possíveis na produção de uma DRA. Alguns modelos estão mostrados na Figura 8.

Figura 8 - Modelos variados de cerâmicas usadas como antenas ressoadoras dielétricas (DRA).



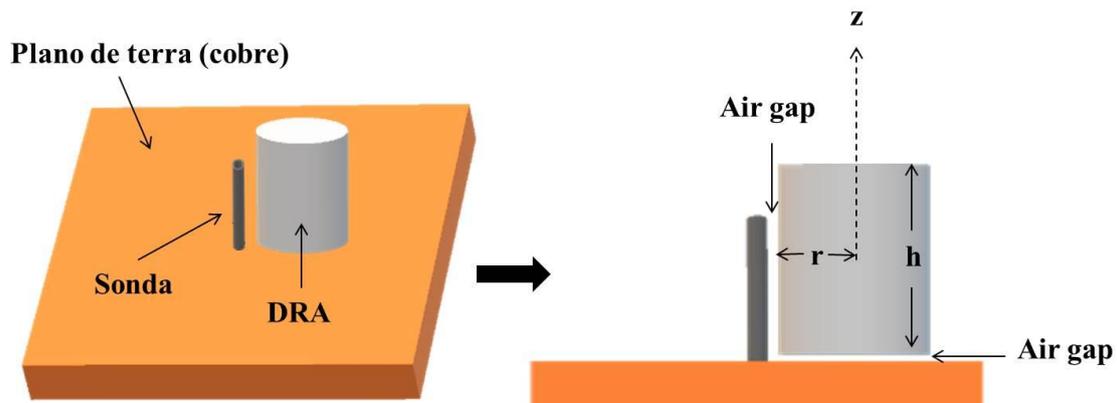
Fonte: Autor.

Em vista disso, uma DRA é um material eletromagnético ressoador, que possui propriedades importantes para uma extensão específica de frequência, como anteriormente chamada de bandas, o qual consiste de um volume compacto, nesse caso de estudo, de uma cerâmica com permissividade elevada e um fator de dissipação baixo. Em relação a outras

antenas, inclusive as metálicas, as DRA's cerâmicas apresentam inúmeras características vantajosas. Uma DRA abrange toda a sua superfície ao redor, exceto sua face em contato com o plano de terra. A DRA, portanto, apresenta comportamento de cavidade ressonante.

O ressoador dielétrico opera em modos ressonantes. Divididos em três tipos, esses modos de ressonância dependem do formato da peça, dimensões e tipos de excitação. São esses: modo transversal elétrico ${}^1(TE_{mnl})$, transversal magnético (TM_{mnl}) e o modo híbrido (HE_{mnl}). Os modos TE e TM possuem componentes do campo magnético e elétrico nulo ou diferente de zero, o qual TE a componente de campo magnético é nula (eixo z), enquanto que a componente de campo elétrico (eixo z) é diferente de zero, já TM o oposto é observado. O modo HE possui componentes não nulos de campos elétrico e magnético. Exemplos de modos de ressonância nesses casos podem ser: $TE_{01\delta}$, $TM_{01\delta}$ e $HE_{11\delta}$ (KEYROUZ; CARATELLI, 2016b). A Figura 9 representa teoricamente o esquema de uma DRA cilíndrica em um plano de terra pelo método de excitação com *probe* coaxial.

Figura 9 - DRA cilíndrica em plano de terra.



Fonte: Autor.

O principal benefício de usar uma alimentação via sonda é que ela acopla uma grande quantidade de sinal na DRA que, por sua vez, leva a uma alta eficiência de radiação.

A melhor ressonância (casamento de impedância) ocorre com a DRA perfeitamente centralizada no topo do plano de terra. A principal vantagem deste método é que ele evita uma interação eletromagnética direta entre a linha de alimentação e a DRA, o

¹ m = índice angular; n = índice radial e l = índice axial.

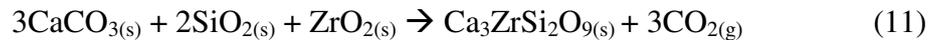
que reduz a radiação espúria da rede de alimentação e aumenta a pureza da polarização da DRA (LEUNG; LUK; LAI; LIN, 1993).

Todavia, o uso de um material com essas características também tende a limitar a largura de banda da antena. É possível utilizar recursos, tais como as DRA's multicamadas, que são usadas para atenuar o problema de largura de banda (KEYROUZ; CARATELLI, 2016a).

4 MATERIAIS E MÉTODOS.

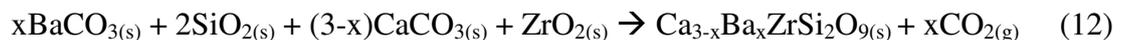
4.1 Síntese das cerâmicas via estado sólido.

Para a síntese do silicato cerâmico (CZS), usou-se a razão estequiométrica molar dos íons Ca^{2+} e Zr^{4+} a fim de formar uma solução sólida. Dessa forma, utilizando os óxidos ZrO_2 (99%, Sigma-Aldrich), SiO_2 (99%, Sigma-Aldrich), CaCO_3 (99%, Sigma-Aldrich), a massa de cada reagente foi aferida na proporção 1:2:3, respectivamente e misturada usando um pistilo e almofariz seguindo a equação química (11) a seguir.



O material foi colocado em um molde de aço inoxidável para a compactação de peças cilíndricas (em triplicata) em uma prensa hidráulica uniaxial, sob pressão de 26,1 MPa. Após essa etapa, as amostras foram calcinadas a 1.350 °C por 6 h e sinterizadas a 1.400 °C por mais 6 h em um forno elétrico com uma taxa de 10 °C / min para a formação da fase pura (LIANG; XIE; JI; HUANG *et al.*, 2010). Concluído o processo de aquecimento, as peças foram resfriadas à temperatura ambiente. Uma das peças foi macerada e enviada para caracterizações por difração de raios-X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), bem como Microscopia eletrônica de varredura (MEV), que foi enviada uma peça para análise superficial sem maceração. O material restante foi enviado para a realização das medidas dielétricas em radiofrequência e micro-ondas.

Para a síntese da cerâmica adicionada de bário, usou-se os mesmos reagentes de partida para obtenção da fase CZS e BaCO_3 (99%, Sigma-Aldrich), variando a proporção em mol de bário em 0,15, 0,30 e 0,45, respectivamente em substituição ao cálcio conforme a equação química 12.



onde x representa a quantidade em mol de reagente, aos quais foram produzidas amostras de três proporções diferentes de soluções sólidas ($\text{Ca}_{2,85}\text{Ba}_{0,15}\text{ZrSi}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_{2,7}\text{Ba}_{0,30}\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ e $\text{Ca}_{2,55}\text{Ba}_{0,45}\text{ZrSi}_2\text{O}_9$) com Ba, sendo denominadas de 0.15BaCZS, 0.30BaCZS e 0.45BaCZS, respectivamente e submetidas às mesmas etapas de produção e testes da amostra de CZS. Para uma melhor compreensão do trabalho realizado, foi feito um fluxograma descrevendo as etapas como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental.



Fonte: Autor.

4.2 Caracterizações estruturais e morfológicas.

4.2.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente (~ 25 °C) utilizando o equipamento PANalytical difratômetro (Xpert Pro MPD), que operou a 40 kV e 40 mA com um tubo de Co ($\alpha_1 = 1,7890100$ Å, $\alpha_2 = 1,7929000$ Å) em uma faixa de 10° a 100° (2θ), com o passo de $0,013^\circ$ por 70 seg cada, e 70s/ passo., tendo sido realizadas no Laboratório de raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Brasil.. Para interpretação e análise dos difratogramas, foi utilizado o método *Rietveld* de refinamento de estrutura, que foi realizada com o programa DBWS Tools 2.4. A seguinte sequência de refinamento foi utilizada: Fundo, deslocamento da amostra e fator de escala; parâmetros de rede; parâmetros de perfil de pico (tamanho-L e tensão-G); parâmetros térmicos isotrópicos e posições atômicas.

4.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman.

A análise por espectroscopia Raman foi realizada em temperatura ambiente, utilizando um laser de excitação de He-Ne da marca *Witec UHTS 300* emitindo na linha 633 nm. Foi utilizado também um espectrômetro triplo da *Jobin-Yvon* modelo *T 64000*, um detector CCD (*Charge-Coupled Device*) resfriado a nitrogênio líquido, uma câmara de vídeo acoplada a um monitor e um microscópio da marca *Olympus*. As fendas foram ajustadas de modo a se obter uma resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} .

4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR.

As análises espectroscópicas de infravermelho foram realizadas num espectrofotômetro *Perkin-Elmer 2000* com uma faixa de número de onda 400 a 4.000 cm^{-1} . A amostra foi previamente seca para evitar absorção de umidade e dispersa em KBr na proporção 1:10 e em seguida prensada para formação de uma pastilha translúcida.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As micrografias foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura no Laboratório da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, Brasil. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico *Quanta FEG 450, FEI ambiental* utilizando feixe de elétrons de 20 kV e ampliações de 1000 e 3000X. As amostras foram fixadas em fitas de carbono, secas ao ar e cobertas com uma fina camada de ouro para atribuir uma boa condutividade requerida para as imagens de MEV. Também foi realizada análise superficial utilizando a técnica de energia dispersiva de raios-X (EDS), para a visualização da distribuição elementar na superfície do material.

4.3 Medidas Dielétricas em Radiofrequência e Micro-ondas.

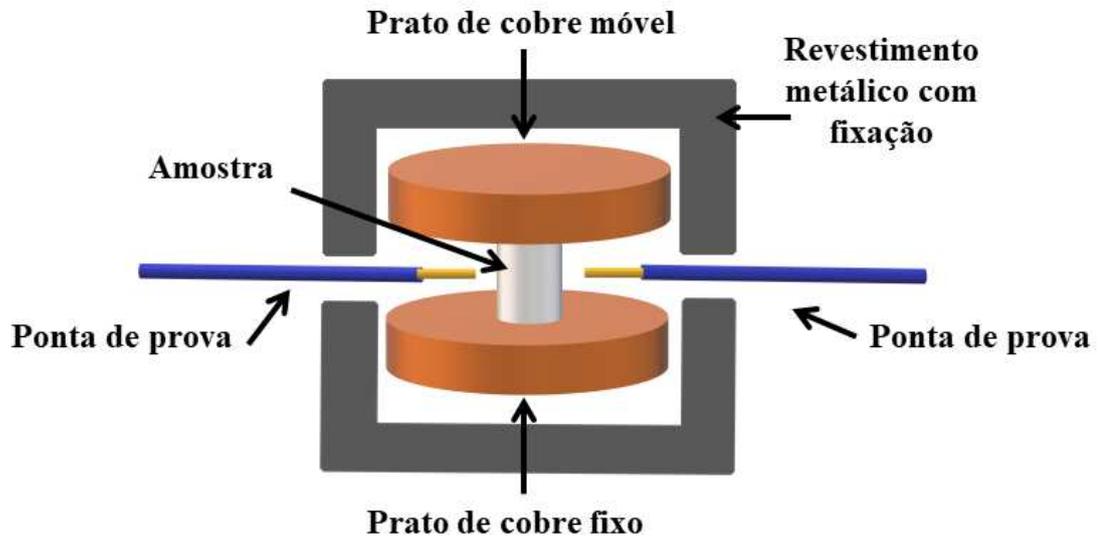
4.3.1 Medida do coeficiente de temperatura da frequência ressonante (τ_f).

As amostras foram testadas no analisador de rede *Agilent PNA N5230A*, acoplado a um forno resistivo variando a temperatura entre 30 e 80 °C em um dispositivo experimental proposto por Silva e seus colaboradores (2012) (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012).

4.3.2 Medidas dielétricas na região de micro-ondas pelo método Hakki-Coleman (cavidade ressonante).

As medidas das amostras realizadas para caracterização dielétrica em micro-ondas foram obtidas com o uso da técnica Hakki-Coleman com o auxílio do analisador de rede N5230A. Essa técnica (1960) destaca o modo TE_{011} sendo o modo mais utilizado na literatura e por sua fácil identificação (SOMBRA; ROMEU; ARAÚJO; MARIANO *et al.*, 2012) baseada no princípio de transmissão de micro-ondas a partir de duas antenas dispostas transversalmente a poucos milímetros da amostra que se deseja analisar, como mostrado na Figura 11. Nessa representação, uma antena emite um sinal e a outra funciona como receptora das ondas que atravessam a amostra. O analisador de rede se encarrega de interpretar os sinais detectados. Com um auxílio de um software apropriado para determinar a frequência de ressonância, além da permissividade dielétrica (ϵ_r) e tangente de perda dielétrica ($tg \delta$). As peças cilíndricas das amostras de CZS e XBaCZS foram inseridas simultaneamente entre as placas condutoras e a análise foi realizada a partir da avaliação da transmissão de energia referente ao modo de ressonância $TE_{011\delta}$ (HAKKI; COLEMAN, 1960). A Figura 11 ilustra o dispositivo utilizado nesse procedimento.

Figura 11 - Dispositivo ilustrado da análise dielétrica pelo Método Hakki-Coleman em micro-ondas.



Fonte: Autor.

4.3.3 Espectroscopia de impedância.

As peças cilíndricas de baixo perfil foram pintadas nas superfícies com tinta à base de prata e inseridas no espectrômetro de impedância *Solartron SI 1260 Impedance Gain/Phase Analyzer*. As medidas foram realizadas utilizando uma tensão alternada de 1,0 V, calibrando a faixa de frequência de 0,1 Hz até 10 MHz.

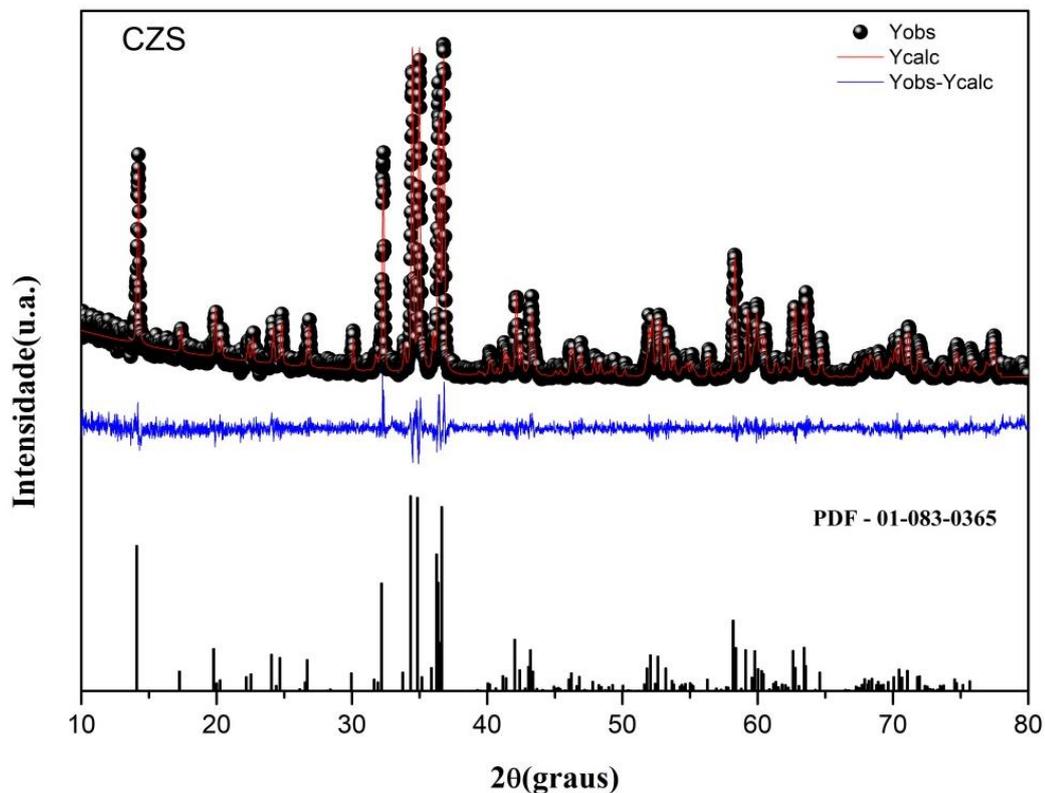
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios-X

Esta técnica de difração foi usada para confirmar a estrutura cristalina do material sintetizado, através da verificação do padrão de difração ao se incidir feixe de raios-X sobre a amostra em pó. Durante o processo de refinamento, o padrão de difração da amostra foi comparado com os contidos no banco de dados cristalográficos, ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), o qual identificou apenas uma única fase para a amostra CZS. Foi utilizado a ficha com o código de referência 79453 do banco de dados ICSD, que descreve a fase com grupo espacial “P1 21/c 1”.

O resultado do refinamento pelo método *Rietveld* mostrou valor de R_{wp} 18,80 % e S próximo de 1,0; o que demonstrou uma confluência na determinação de fase pura bem como sua alta similaridade com a fase padrão descrita pela ficha cristalográfica de CZS (ICSD 79453) (PLAISTER; JANSEN; DE GRAAFF; IJDO, 1995). O difratograma da amostra de CZS juntamente com o perfil de refinamento está apresentado na Figura 12. Os valores dos parâmetros de rede e os dados obtidos pelo refinamento estão apresentados na Tabela 1.

Figura 12 - Difratoograma da cerâmica CZS em pó sinterizada a 1400 °C.



Fonte: autor.

Tabela 1 – Parâmetros de refinamento da amostra de CZS.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede			R_{wp} (%)	S	$V(\text{Å}^3)$	Densidad e ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)				
CZS	$\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	7,3661(3)	10,1856(4)	10,4528(4)	18,80	0,94	784,16(5)	3,4866(2)
ICDD 79453	$\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$	7,3603(1)	10,1766(3)	10,4514(3)	-	-	782,75	3,49

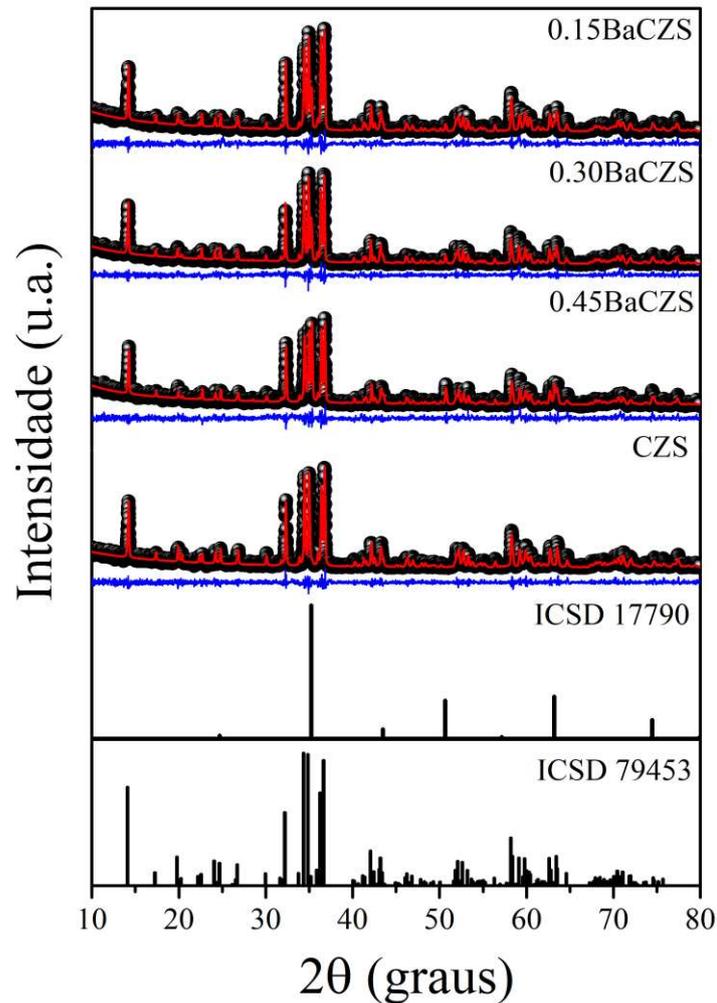
Fonte: autor.

Os valores apresentados na Tabela 1 demonstraram a concordância dos índices dos parâmetros de rede como discutido anteriormente, comparados com a literatura (PLAISTER; JANSEN; DE GRAAFF; IJDO, 1995), além de ser possível verificar a densidade relativa percentual (ρ_{rel}) da amostra de CZS com o valor de $3,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ou seja, 94,94 %. Para tal, foi calculado o volume experimental da peça cilíndrica cujo valor foi de $0,71 \text{ cm}^3$.

As peças após serem submetidas ao processo de sinterização a 1.400 °C tenderam a diminuir seu volume, devido ao aumento da densidade relativa do material.

Para avaliar a possível modificação da fase cristalina da CZS pela adição de bário ($\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{ZrSi}_2\text{O}_9$), o DRX foi usado para confirmar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados. A identificação de fase da amostra CZS encontrou picos da fase monoclinica $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ com grupo espacial P21/c (ICDD: 01-083-0365, ICSD: 79453) conforme a Figura 12, bem como na Figura 13. Os picos característicos do padrão, assim como da amostra pura (CZS) também estão presentes nas soluções sólidas contendo bário. Porém, as demais amostras (XBaCZS) apresentam picos de duas fases, a fase monoclinica $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ e a cúbica BaZrO_3 com grupo espacial Pm-3m (ICDD: 00-006-0399, ICSD: 17790) (PERRICHON; JEDVIK GRANHED; ROMANELLI; PIOVANO *et al.*, 2020). Foi possível observar um aumento da intensidade do pico em 35,32° nas amostras à medida que aumenta a proporção de bário. Os valores dos parâmetros de rede e os dados obtidos pelo refinamento estão apresentados na Tabela 2.

Figura 13 – Difratoograma de refinamento das amostras das soluções sólidas XBaCZS.



Fonte: autor.

O refinamento Rietveld foi realizado para avaliar as possíveis modificações da fase cristalina CZS com a adição de Ba^{2+} . No refinamento Rietveld da amostra CZS foi utilizado o arquivo cif 79453. Para o refinamento Rietveld das amostras 0.15BaCZS, 0.30BaCZS e 0.45BaCZS, foram usados os arquivos cif 79453 e 17790. No caso de amostras em solução sólida, foi adicionado um sítio de Ba para cada sítio de Ca, mantendo a ocupação dos sítios de Ca e Ba de acordo com as concentrações nominais de Ba ($X = 0.15, 0.30$ e 0.45). Os parâmetros de rede e as concentrações das fases são mostrados na Tabela 2, onde se pode observar que as concentrações da fase BaZrO_3 aumentam com o aumento do teor de Ba.

Tabela 2 – Refinamento dos parâmetros das amostras de CZS com adição de Ba.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede				Rwp (%)	S	Conc. Fase	V (Å ³)	D (g/cm ³)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)					
0.15BaCZS	Ca _{2,85} Ba _{0,15} ZrSi ₂ O ₉	7,3696(3)	10,1898(4)	10,4621(3)	90,843(3)	17,49	1,08	98,0(2)	785,55(6)	3.7271(3)
	BaZrO ₃	4,1914(3)	4,1914(3)	4,1914(3)	-			2,0(2)	73,632(13)	6.2367(11)
0.30BaCZS	Ca _{2,70} Ba _{0,3} ZrSi ₂ O ₉	7,3704(3)	10,1882(4)	10,4614(4)	90,891(2)	16,32	1,03	97,1(2)	785,47(5)	3.7275(3)
	BaZrO ₃	4,1904(2)	4,1904(2)	4,1904(2)	-			2,9(2)	73,579(11)	6.2412(9)
0.45BaCZS	Ca _{2,55} Ba _{0,45} ZrSi ₂ O ₉	7,3679(3)	10,1854(5)	10,4610(5)	90,882(3)	16,10	1,04	94,0(2)	784,95(7)	3.8534(3)
	BaZrO ₃	4,1899(2)	4,1899(2)	4,1899(2)	-			6,0(2)	73,554(9)	6.2433(8)
CZS	Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉	7,3661(3)	10,1856(4)	10,4528(4)	90,882(2)	21,52	1,00	100	784,16(5)	3,4866(2)
ICSD 79453	Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉	7,3603(1)	10,1766(3)	10,4514(3)	90,875(2)	-	-	-	782,75	3,49
ICSD 17790	BaZrO ₃	4,18763(3)	4,18763(3)	4,18763(3)	-	-	-	-	73,11	6,28

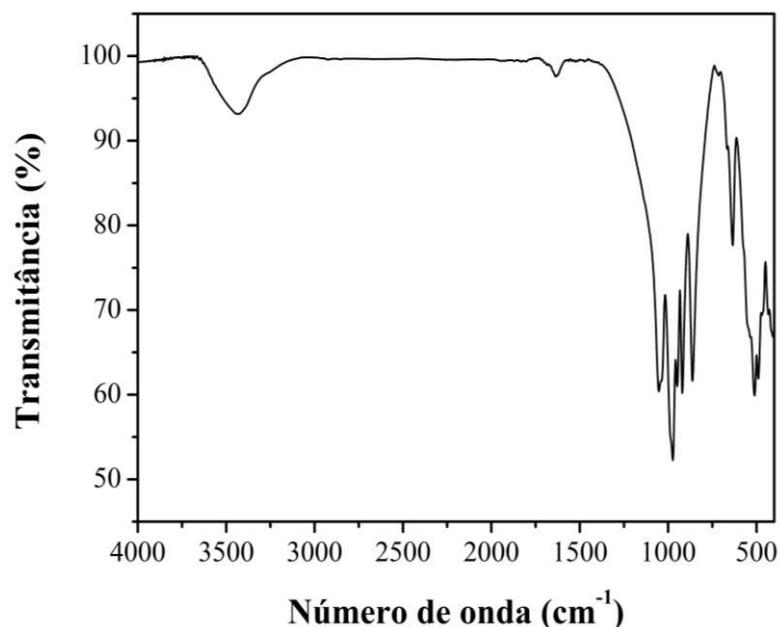
Fonte: autor.

Os resultados do refinamento pelo método Rietveld das amostras com Ba mostraram valores adequados de R_{wp} abaixo de 18 %, e S abaixo de 1,1 (DENG; LIN; HE; LI *et al.*, 2015). A diferença verificada dos dados obtidos quando comparados ao padrão (ICSD 79453) pode estar associada à influência dos íons de Ba²⁺ ocupando sítios dos íons de cálcio, além da presença de uma fase secundária, onde foi identificada uma concentração de 2,0 % para a amostra de 0.15BaCZS, 2,9 % para a amostra de 0.30BaCZS e 6,0 % para a amostra de 0.45BaCZS da fase BaZrO₃. A densidade da estrutura cristalina também foi analisada pelo refinamento, o qual obteve-se valores crescentes com o aumento da concentração de bário na solução sólida. Porém, como apresentado na Figura 13, as amostras da solução sólida, assim como a fase pura apresentaram alta similaridade com a fase padrão descrita pela ficha cristalográfica de CZS (ICSD 79453).

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR e espectroscopia de espalhamento Raman.

A técnica espectroscópica na região do infravermelho deu suporte para descrever informações quanto às ligações químicas presentes na estrutura da CZS. Os modos vibracionais estudados em ambas as técnicas (FTIR e Raman) permitem a medição dos níveis de energia das vibrações das ligações do material através da interação com a radiação eletromagnética. Foi relatado na literatura, do grupo espacial teórico $P2_1 / c$ da estrutura cristalina CZS, que podem ser verificados 180 modos vibracionais normais. Desse total, 87 modos estão ativos no infravermelho: Γ_{IR} ativo: $44A_u + 43B_u$ e 90 modos ativos Raman: Γ_{Raman} ativo: $45A_g + 45B_g$. O espectro obtido (Figura 14) mostrou bandas atribuídas aos modos vibracionais de alongamento e flexão. A banda larga próxima a 3.500cm^{-1} refere-se às ligações O-H da água, provavelmente absorvidas pelo ar atmosférico. Os modos compreendidos entre 1.052 e 974cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos das ligações Si-O com simetria B_u , bem como os em 950 e 921cm^{-1} são correspondentes aos estiramentos simétricos das ligações Si-O (Ca) com simetrias A_u e B_u , respectivamente. As ligações envolvendo os íons Zr^{4+} foram observadas em números de onda de 668cm^{-1} e 408cm^{-1} em relação à simetria B_u (flexão simétrica) dos tipos Zr-O-Zr e O-Zr-O, respectivamente (DUL; KOLEŻYŃSKI; SITARZ; MADEJ, 2015).

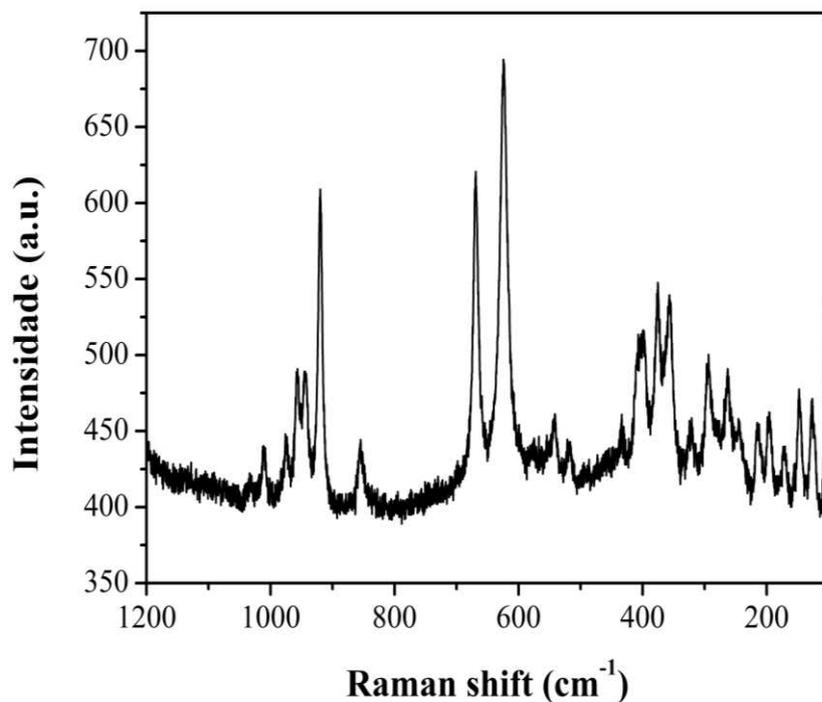
Figura 14 - Espectro de FTIR da cerâmica CZS.



Fonte: autor.

Foi possível observar que as ligações entre os íons de Ca^{2+} não foram detectadas devido às absorções de metais como o cálcio ocorrerem em baixo número de onda, logo se tornou necessário o uso da técnica de espectroscopia Raman. Esta técnica é baseada no espalhamento inelástico, que ocorre quando a luz incidente provoca uma promoção eletrônica nas moléculas ou estruturas cristalinas, excitando-as a níveis mais altos. Ao retornar para o estado fundamental, adquire um nível energético menor ou maior que o inicial, também conhecido como espalhamento Raman (SANTOS; MENEZES; ELLENA; ANDRADE, 2019). Na Figura 15, foi possível observar as bandas características de absorção de CZS. Foram atribuídas várias bandas de absorção que concordam com as absorções de FTIR, como a banda de 1.033 cm^{-1} em relação à simetria B_g (alongamento antissimétrico) da ligação Si-O (Si), 958 e 944 cm^{-1} , também relacionada ao alongamento antissimétrico, mas com simetrias B_g e A_g do Si-O (Ca), respectivamente. As bandas em 668 e 624 cm^{-1} relacionadas à simetria B_g (alongamento simétrico) da Zr-O (Zr) e A_g (flexão) da ligação Zr-O-Zr foram observadas, respectivamente. Foi identificada apenas uma banda em 170 cm^{-1} em relação à ligação Ca-O (DUL; KOLEŻYŃSKI; SITARZ; MADEJ, 2015).

Figura 15 - Espectro Raman da cerâmica CZS.



Fonte: autor.

As atribuições das bandas observadas em ambas às técnicas foram descritas na Tabela 3, onde se verificou valores de absorção em número de onda (cm^{-1}) em concordância com a literatura (DUL; KOLEŻYŃSKI; SITARZ; MADEJ, 2015), o que deu suporte para determinar a estrutura da cerâmica de CZS observando tanto a estrutura cristalina quanto as ligações características.

Após a análise da amostra pura e sua caracterização estrutural, foi realizada a caracterização por FTIR e Raman para as soluções sólidas de XBaCZS e novamente foi possível observar que as interações químicas dos íons Ca^{2+} ou Ba^{2+} não foram detectadas pela técnica de IR. A Figura 16 mostra os espectros de FTIR e a Figura 17 os espectros Raman das amostras de XBaCZS em comparação com a amostra de CZS.

Tabela 3 – Atribuições de bandas dos espectros experimentais de FTIR e Raman da CZS.

FTIR (cm ⁻¹)	Atribuições(DUL; KOLEŻYŃSKI; SITARZ; MADEJ, 2015)	Raman (cm ⁻¹)	Atribuições(DUL; KOLEŻYŃSKI; SITARZ; MADEJ, 2015)
3434	O-H		
1052	v _{as} Si-O(Si)	1033	v _{as} Si-O(Si)
974	v _{as} Si-O(Si)	975	v _s Si-O(Ca)
950	v Si-O(Ca)	958, 944	v _{as} Si-O(Ca)
921	v Si-O(Ca)	920	v _s Si-O(Zr)
863	v Si-O(Zr)	850	v _s Si-O(Zr)
668	δ Zr-O-Zr	668	v _s Zr-O(Zr)
635	δ Si-O-Si		
		624	δ Zr-O-Zr
553	δ Si-O-Si	541	δ Si-O-Si
537	δ O-Zr-O		
		520	δ Si-O-Zr
513	δ O-Si-O		
491	δ O-Si-O		
470	δ O-Si-O		
432	δ O-Si-O	434	δ Si-O-Si
408	δ O-Zr-O	406	δ Si-O-Si
		376	δ O-Zr-O
		357	δ O-Zr-O
		321	r SiO ₄
		295	r SiO ₄
		264	δ Si-O-Si
		245	δ Si-O-Zr
		215	δ Si-O-Si
		197	r SiO ₄
		170	v Ca-O
		148	δ Si-O-Si
		128	Si-O-Zr
		106	Si-O-Zr

Fonte: autor.

v – estiramento

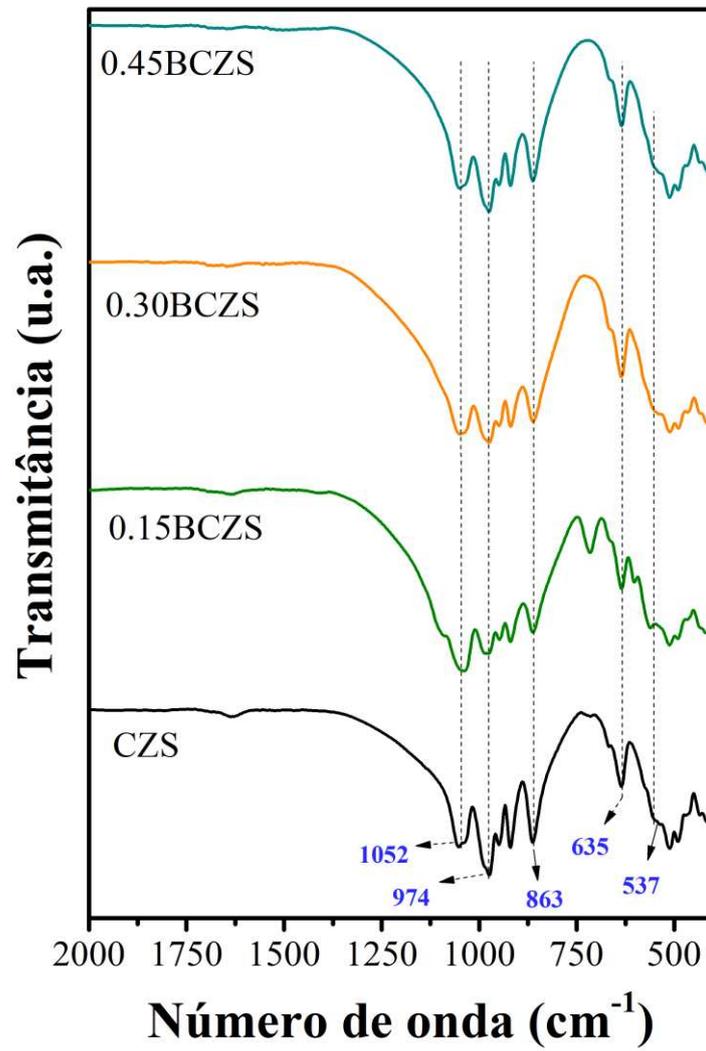
v_s – estiramento simétrico

v_{as} – estiramento antissimétrico

δ – deformação angular.

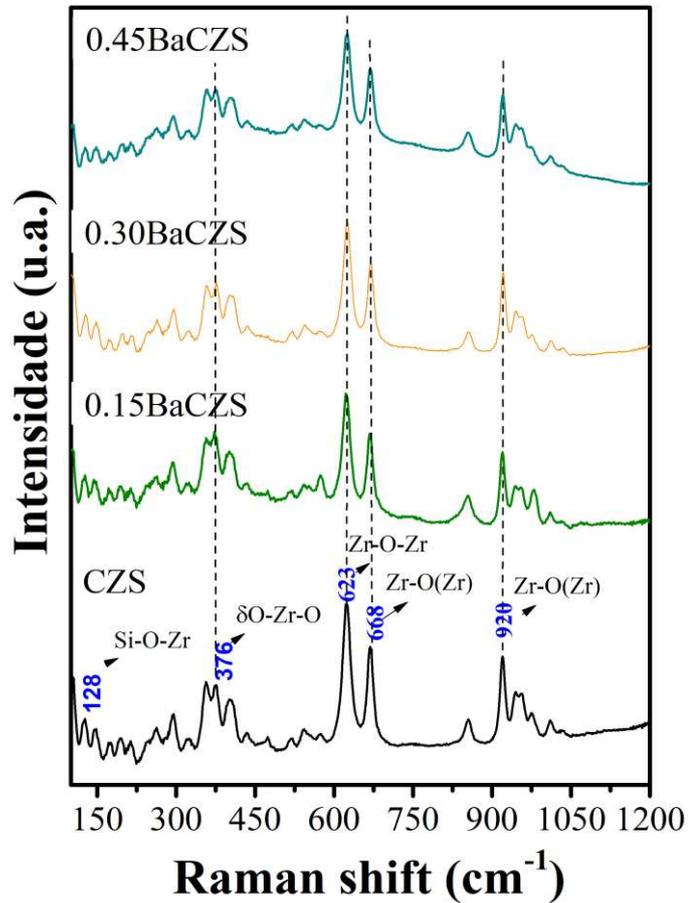
r – rotação.

Figura 16 - Espectro de FTIR das cerâmicas de XBaCZS em comparação a CZS.



Fonte: Autor.

Figura 17 - Espectro Raman das cerâmicas de XBaCZS em comparação a CZS.



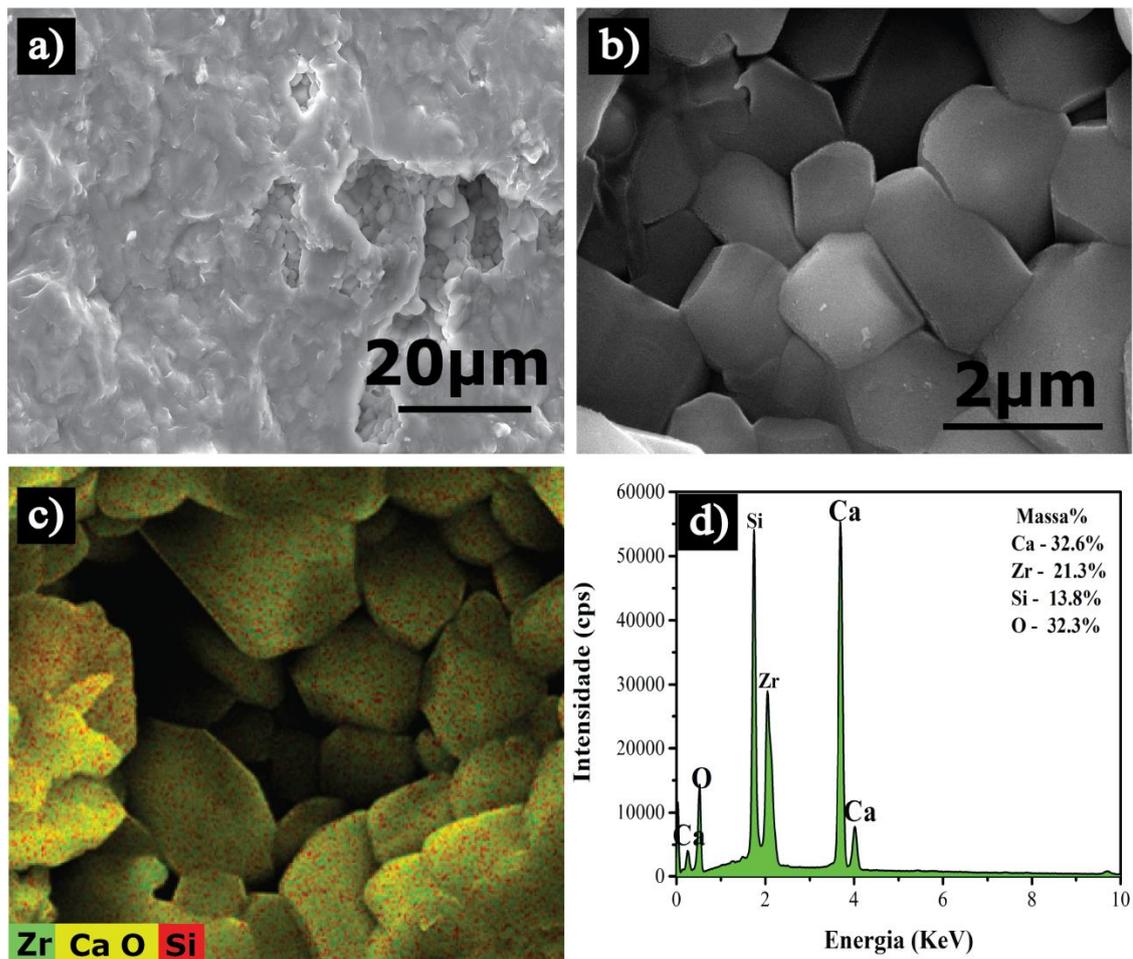
Fonte: Autor.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV.

Nesse estudo, tornou-se necessário a análise morfológica dos grãos bem como suas dimensões. Por se tratar de materiais sinterizados, esperou-se a constatação de uma condensação dos grãos da cerâmica de CZS além da verificação da coalescência dessas partículas tanto na superfície quanto nas vacâncias formadas. Associado a essa técnica, lançou-se mão de outra ferramenta para verificar a distribuição elementar do material através da técnica de energia dispersiva de raios-X (EDS), sendo possível também a verificação da composição centesimal da amostra.

As micrografias da amostra de CZS sinterizada a 1.400 °C foram apresentadas na Figura 18 (a e b), nas quais foi possível identificar a superfície da peça cerâmica submetida à compressão uniaxial por prensa hidráulica e sinterizada por 6 h. Constatou-se uma condensação na superfície em decorrência do tipo de aquecimento através de um forno resistivo, que promoveu o aumento da temperatura do material de fora para dentro por irradiação térmica. Por outro lado, verificou-se a ocorrência de poros associados à liberação de gases produzidos durante a reação química nas primeiras horas de aquecimento. Devido a isso, puderam-se verificar através dessas aberturas (Figura 18 – b) os grãos desse material, bem como sua dimensão.

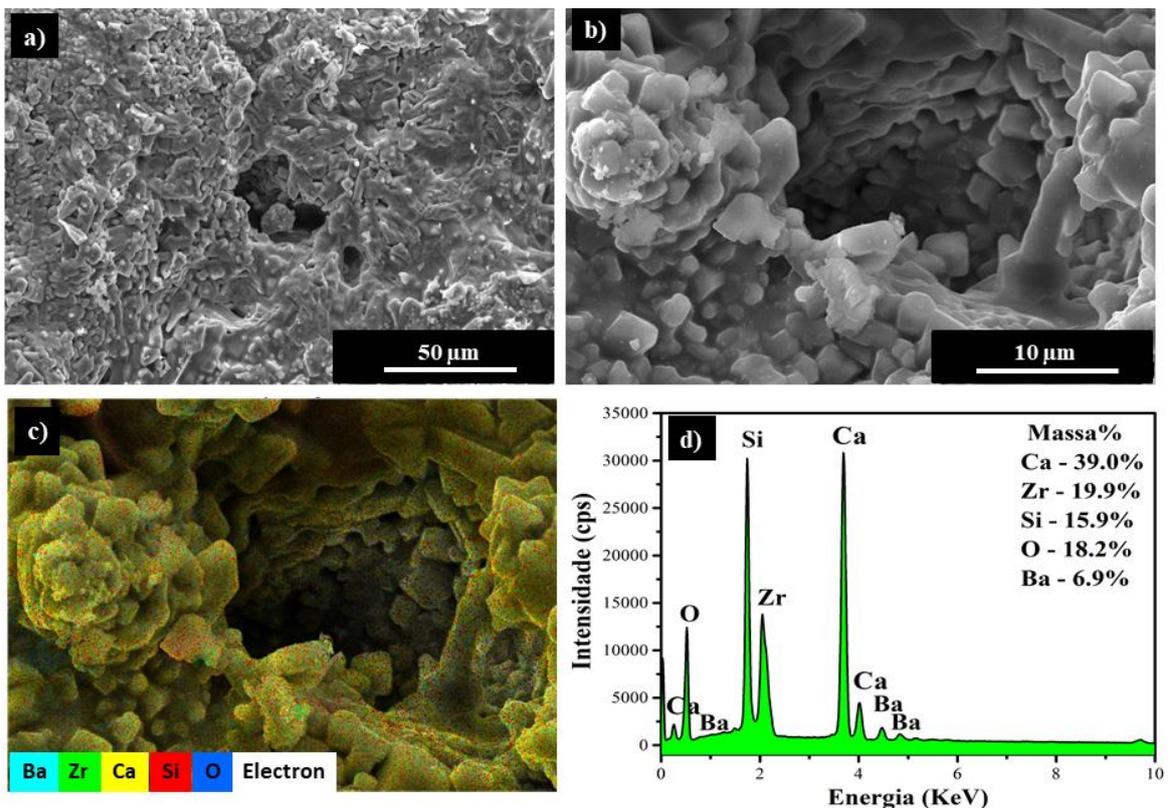
Figura 18 - Micrografias da cerâmica de CZS sinterizada a 1.400°C com (a) magnificação 10.607x, (b) magnificação 32.715x, (c) mapeamento elemental por EDS e (d) gráfico de composição centesimal da superfície da cerâmica por EDS.



Fonte: autor.

As partículas apresentaram diâmetros variando de 0,90 a 2,50 μm e com morfologia homogênea. Para a análise composicional pela técnica de EDS verificou-se a presença de todos os elementos químicos da amostra de CZS e sua porcentagem em massa experimental se assemelhou ao valor teórico através da razão molar dos íons. A razão molar teórica Ca: Zr é de 1,32, enquanto que a experimental foi de 1,53. Já a razão teórica entre Ca e Si sendo 2,14, a experimental foi de 2,36. As micrografias, portanto, forneceram suporte para a avaliação composicional, bem como da morfologia do grão da cerâmica. As micrografias da amostra de 0.15BaCZS sinterizada a 1.400 °C também foram realizadas e apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Micrografia superficial da peça cilíndrica de 0.15BaCZS com (a) Magnificação 2.000x; (b) Magnificação 10.000x; (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) gráfico de composição centesimal da superfície da cerâmica por EDS.

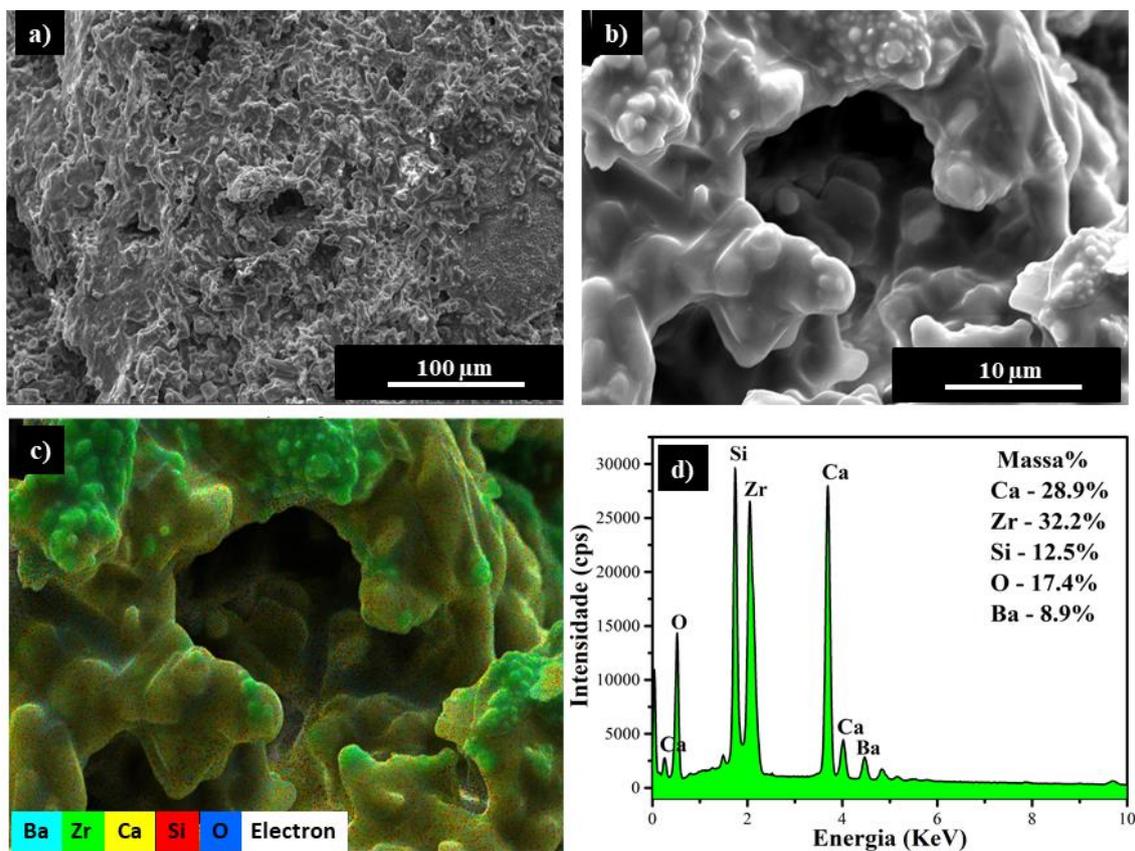


Fonte: autor.

A característica morfológica da cerâmica com adição de bário manteve-se semelhante à fase pura, com a presença de poros bem definidos e granulidade evidente. A

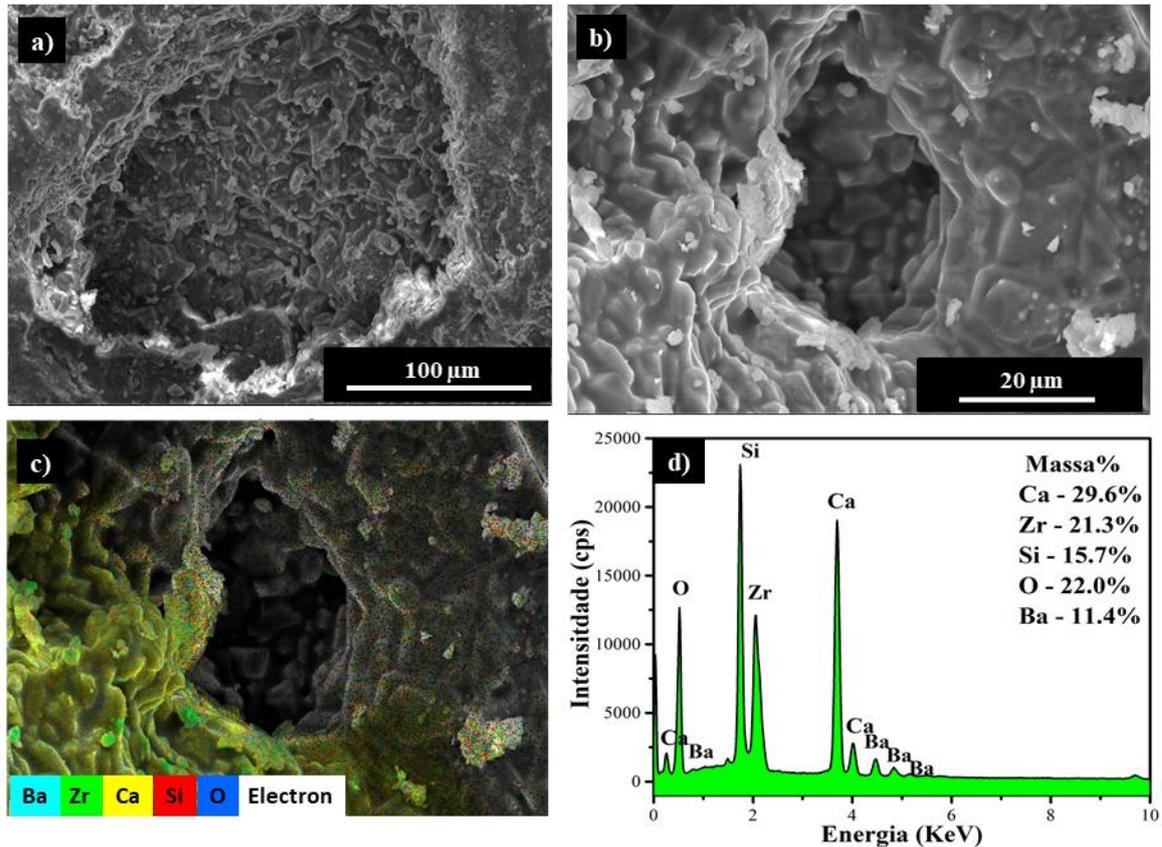
condensação da peça cilíndrica foi observada tanto na região superficial como também no interior dos poros. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras 0.30BaCZS e 0.45BaCZS conforme as Figuras 20 e 21, respectivamente.

Figura 20 - Micrografia superficial da peça cilíndrica de 0.30BaCZS com (a) Magnificação 1.000x; (b) Magnificação 10.000x; (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) gráfico de composição centesimal da superfície da cerâmica por EDS.



Fonte: autor.

Figura 21 - Micrografia superficial da peça cilíndrica de 0.45BaCZS com (a) Magnificação 1.363x; (b) Magnificação 5.000x; (c) mapeamento da superfície utilizando a técnica de EDS e (d) gráfico de composição centesimal da superfície da cerâmica por EDS.



Fonte: autor.

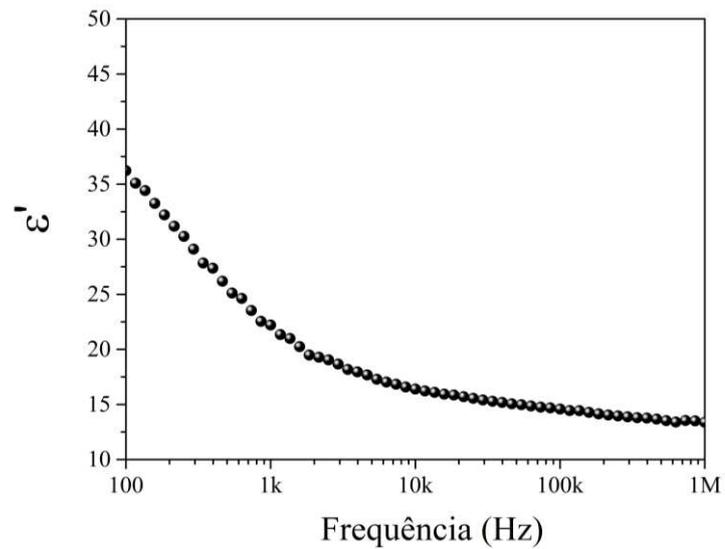
Após a análise das micrografias, pode-se inferir que a condensação das amostras aumentaram à medida que a proporção de *Ba* foi também aumentada, observadas através das cavidades na superfície. Portanto, foi possível também verificar através dessas aberturas, os grãos desses materiais bem como as dimensões das amostras de CZS e XBaCZS, que apresentaram diâmetros entre 0,70 a 3,50 µm e média de 1,67 (\pm 0,55) µm.

5.4 Medidas dielétricas em radiofrequência das amostras de CZS e XBaCZS.

A Espectroscopia de impedância foi utilizada para avaliar as propriedades dielétricas da CZS, uma vez que na literatura esse estudo foi pouco explorado. Uma das primeiras análises realizadas foi a da permissividade dielétrica, que a amostra apresenta ao se

aplicar um sinal em radiofrequência na temperatura ambiente. A Figura 22 destaca os espectros da permissividade relativa (ϵ') do material sinterizado em função da frequência.

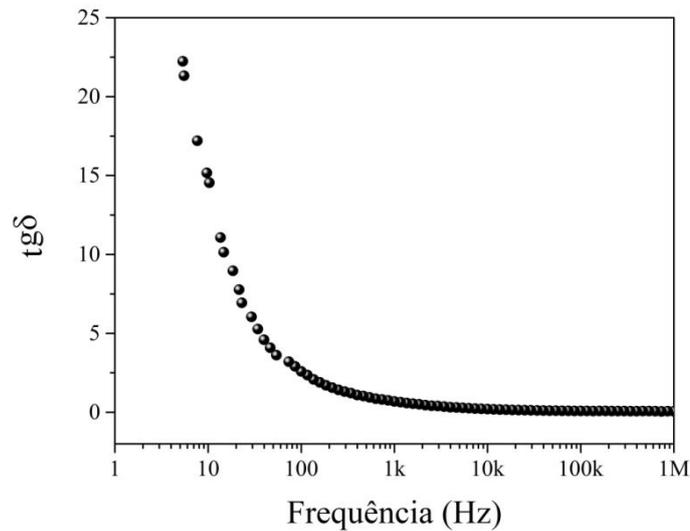
Figura 22 - Espectro da permissividade relativa da amostra de CZS obtidas em função da frequência em Hz na temperatura ambiente.



Fonte: autor.

A permissividade real notadamente diminuiu de intensidade com o aumento da frequência observada a partir de 100 Hz, atingindo valores acima de 10 ($\epsilon' > 10$) em toda a faixa de frequência analisada. Os valores das perdas dielétricas ($tg \delta$) das amostras também foram obtidos conforme a Figura 23.

Figura 23 – Gráfico das perdas dielétricas $tg \delta$ em função da frequência em Hz na temperatura ambiente.

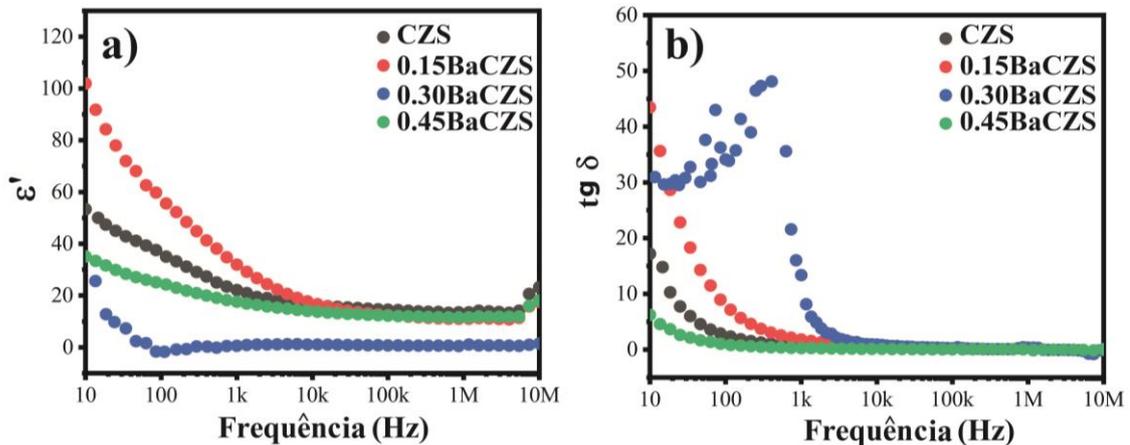


Fonte: autor.

Como resultado obtido, observou-se uma diminuição acentuada das perdas dielétricas para frequências acima de 10 Hz até 100 Hz e conseqüentemente a estabilização acima de 100 kHz. Foi possível ainda observar que tanto ϵ' como $tg \delta$ diminuiram significativamente suas intensidades com o aumento da frequência, o que pode estar associado ao efeito de eletrodo e com o fenômeno de relaxação dielétrica. Esse processo ocorre com o alinhamento dos dipolos com o campo elétrico aplicado em tempo hábil, quando em baixas frequências durante sua polarização. No entanto, com o aumento gradual da frequência, a polarização dos dipolos não se alinha na mesma eficiência que em baixas frequências causando a diminuição da permissividade (QUAN; LIANG; JI; CHENG *et al.*, 2017).

A espectroscopia de impedância também foi utilizada para investigar as propriedades dielétricas do material (CZS) na faixa de RF em função da frequência e temperatura e a influência de pequenas quantidades de Ba^{2+} na estrutura cristalina do CZS (0.15BaCZS, 0.30BaCS e 0.45BaCZS), conforme a Figura 24. Para entender os mecanismos elétricos que ocorrem nas amostras, foram utilizados os valores de ϵ' , $tg \delta$ na temperatura ambiente como descrito a seguir.

Figura 24 - (a) Espectro da permissividade relativa das amostras de XBaCZS obtidas em função da frequência em Hz na temperatura ambiente em comparação com a CZS e (b) Gráfico das perdas dielétricas $tg \delta$ em função da frequência em Hz na temperatura ambiente.

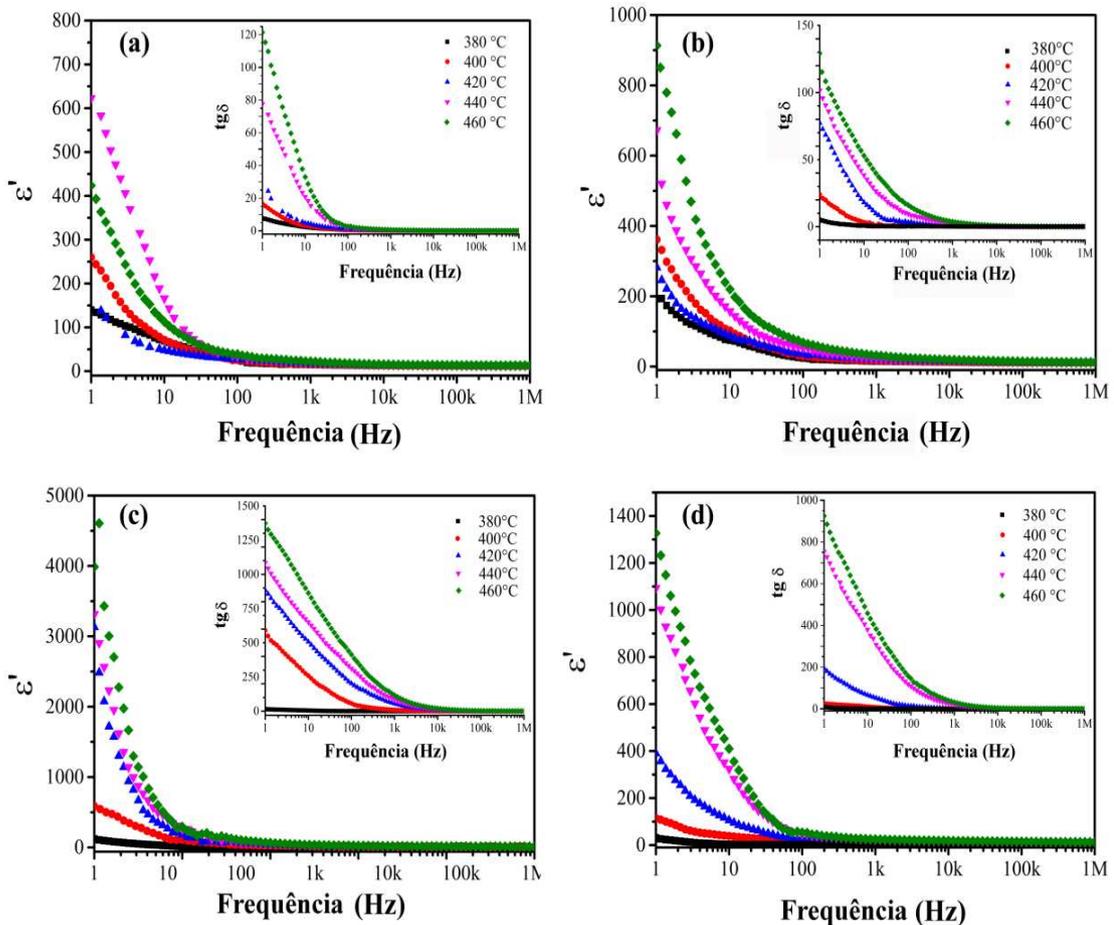


Fonte: Autor.

Como pode ser visto na Figura 24 (a), a forte influência da frequência sob a constante dielétrica provocou uma diminuição nos valores de ϵ' com o aumento da frequência. Além disso, a inserção dos íons Ba^{2+} no sítio cristalino da CZS ocupando os sítios do íon Ca^{2+} não causou alterações significativas na simetria da estrutura cristalina (ver Tabela 1). No entanto, as três amostras com Ba^{2+} apresentaram valores distintos em baixas frequências e valores semelhantes em altas frequências. A $tg \delta$ apresentou comportamento semelhante ao ϵ' , como pode ser observado na Figura 24 (b). Além disso, os valores de $tg \delta$ diminuíram (em baixas frequências) e permaneceram relativamente constantes com o aumento da frequência, o que indica que isso pode estar associado ao efeito de eletrodo ou ao fenômeno de relaxação de dipolo.

Com o intuito de verificar a influência da temperatura nas características de ϵ' e $tg \delta$, as amostras foram submetidas a temperaturas que variaram de 380° a 460 °C e os dados obtidos estão descritos na Figura 25.

Figura 25 - Espectro da permissividade relativa das amostras de (a) CZS, (b) 0.15BaCZS, (c) 0.30BaCZS e (d) 0.45BaCZS obtidas em função da frequência em Hz incluindo gráficos das perdas dielétricas $tg \delta$ em função da frequência em Hz com variação de temperatura.



Fonte: Autor.

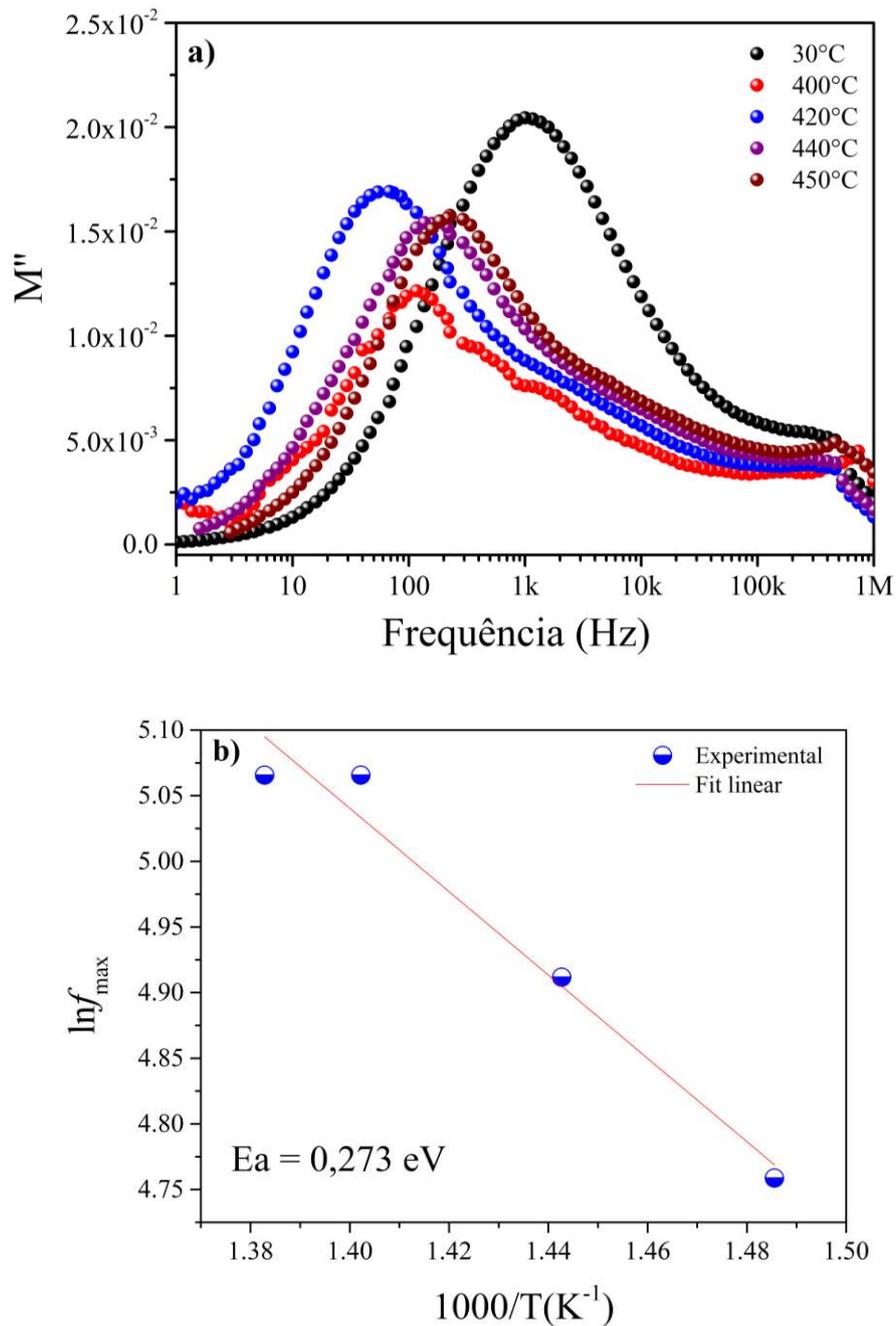
Pode-se observar que para todas as amostras os perfis de ϵ' e $tg \delta$ se mantiveram com as mesmas características se comparadas à temperatura ambiente. Vale salientar que para baixas frequências os valores de ϵ' e $tg \delta$ são sempre maiores para as amostras com adição de Ba (XBaCZS) do que da amostra pura (CZS). Isso remete ao fato de que a presença de íons de bário na estrutura cristalina alterou significativamente nas propriedades dielétricas do material de CZS em RF. Outro dado importante é que com o aumento da temperatura favoreceu ainda mais o aumento dos valores de ϵ' e $tg \delta$ em frequências abaixo de 100 Hz, ou seja, quanto maior a quantidade de Ba, maiores foram os valores nessa faixa de frequência.

Outro parâmetro descrito nesse trabalho com a análise de temperatura, é o módulo elétrico imaginário (M'') conforme a Figura 26 (a). Nesta, é possível notar um pico de máximo, que estaria associado à um fenômeno de relaxação dos dipolos em um processo termicamente ativado (MACDONALD; JOHNSON, 2018). A equação 13, é uma derivação da equação de Arrhenius, que pode ser usada para determinação da energia de ativação (Ea), descrita como:

$$\ln f_{m\acute{a}x} = \ln f_0 - \frac{Ea}{KT} \quad (13)$$

Em que $f_{m\acute{a}x}$ é a frequência máxima de M'' para cada temperatura analisada, f_0 um fator de proporcionalidade, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin (MIRUSZEWSKI; WINIARZ; DZIERZGOWSKI; WICIAK *et al.*, 2019). Desse modo, para o cálculo de Ea pelo módulo elétrico M'' , usou-se o formalismo $\ln f_{m\acute{a}x} \times 1000/T$ com base na equação 13 e os dados gerados do coeficiente angular, que estão descritos na Figura 26 (b).

Figura 26 - (a) Módulo elétrico imaginário (M'') com o aumento da temperatura em função da frequência e (b) Frequências máximas para o cálculo da Energia de ativação (E_a) com variação da temperatura em Kelvin (K) da amostra de CZS.



Fonte: autor.

O valor de E_a calculado foi 0,273 eV para a amostra de CZS sinterizada. Os resultados do módulo imaginário, ou seja, a energia de ativação e o deslocamento dos picos

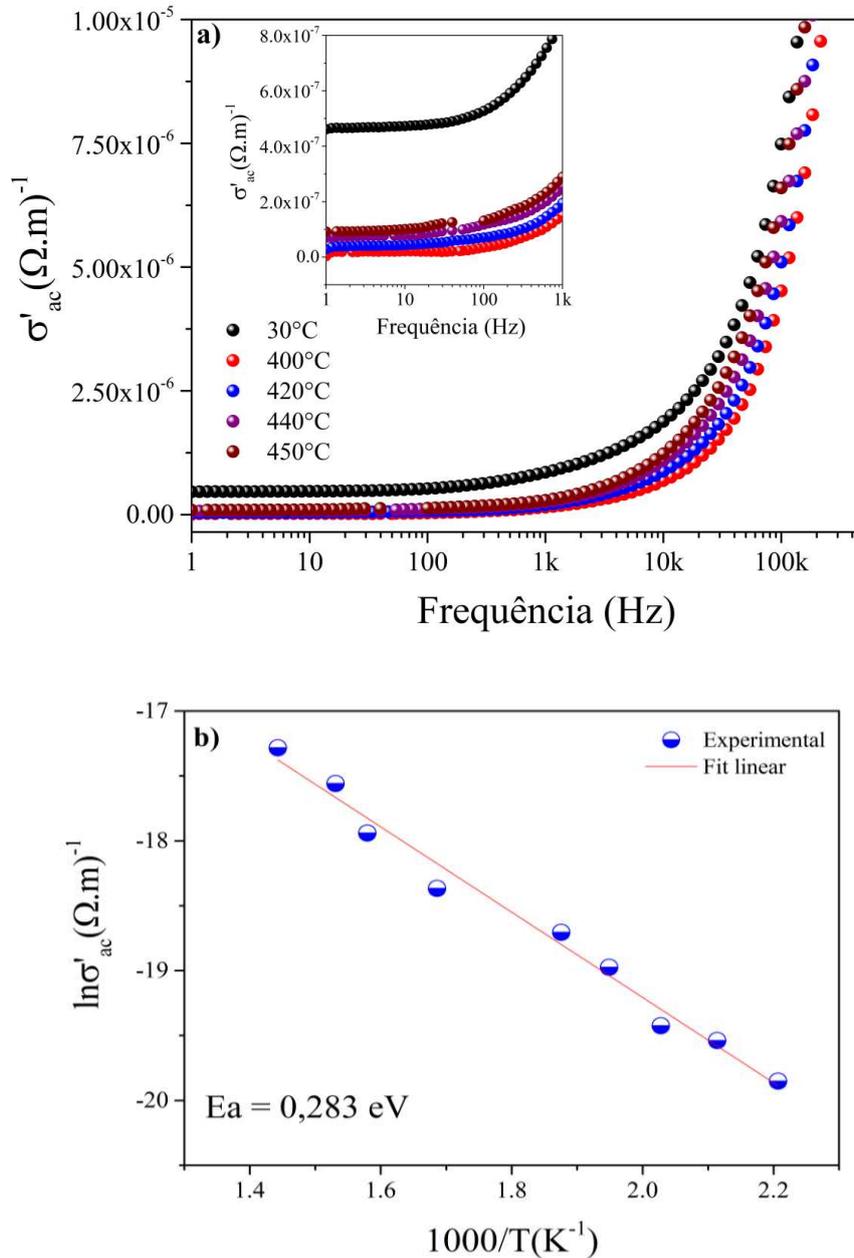
observados no espectro (Figura 26 - (a)) indicaram que o processo de relaxação é termicamente ativado. Complementarmente, a energia de ativação pode ser calculada e comparada com outros parâmetros coletados através da espectroscopia de impedância, como por exemplo, o tratamento dos dados para a condutividade real (σ') relacionada ao movimento das cargas. O aumento da condutividade com a temperatura é característica de sistemas que apresentam propriedades em semicondutores (CALLISTER; RETHWISCH, 2013). A Figura 27 - (a) apresenta a condutividade real em função da frequência, no qual apresenta uma região de platô abaixo de 100 Hz com baixa variação com o aumento da frequência, o que indica uma característica de materiais com predominância de condutividade DC (σ_{DC}).

Através da análise da condutividade real AC (σ'_{ac}), pode-se determinar a energia de ativação (Ea) necessária para a condução do material cerâmico, através da equação 14.

$$\ln \sigma'_{ac} = \ln \sigma_0 - \frac{Ea}{KT} \quad (14)$$

A equação 14 também é derivada da equação de Arrhenius, o qual descreve a energia de ativação (Ea) para um processo termicamente ativado, em que σ'_{ac} é a condutividade real para cada temperatura analisada e σ_0 é um fator de proporcionalidade. Portanto, usando o formalismo da equação 14 é possível calcular a Ea através do coeficiente angular resultante do gráfico de $\ln \sigma'_{ac} \times 1000/T$ conforme apresentado na Figura 27 - (b).

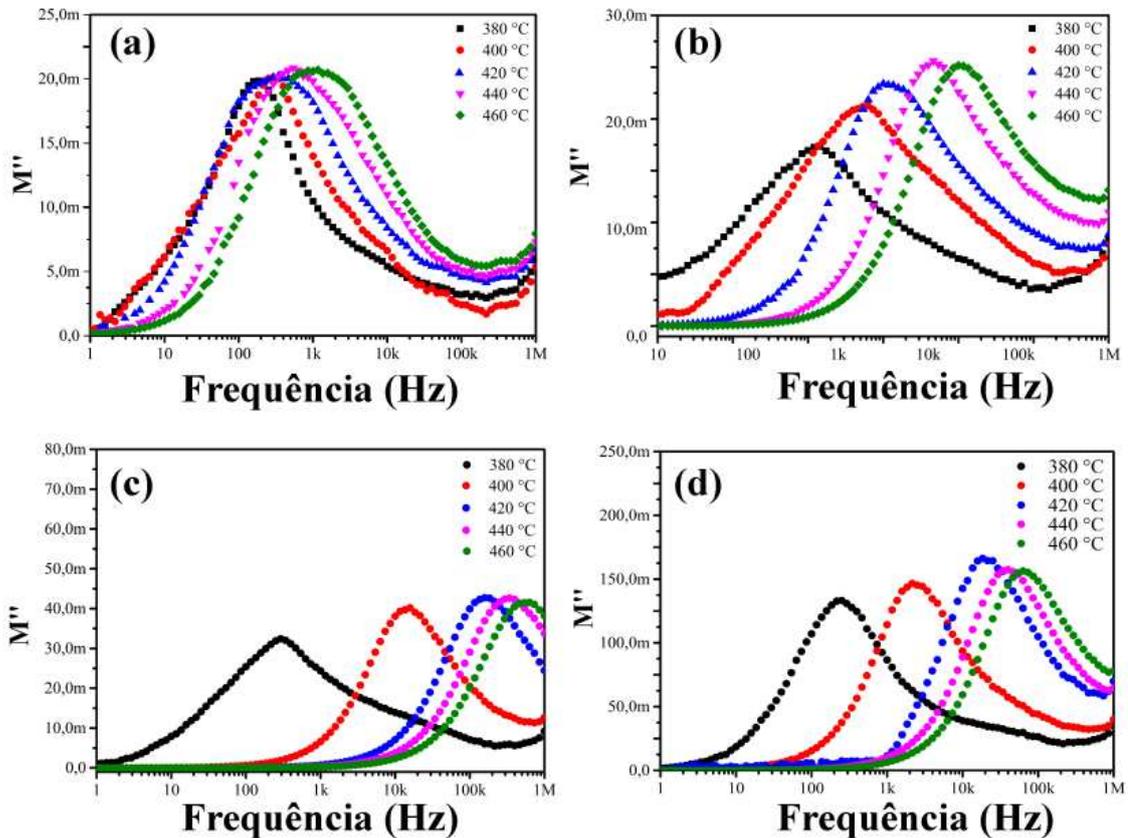
Figura 27 - (a) Espectro da condutividade relativa (σ') obtida com o aumento da temperatura em função da frequência em Hz e (b) Energia de ativação (E_a) com variação da temperatura em Kelvin (K) da amostra de CZS.



Fonte: autor.

O valor da E_a de acordo com o gráfico de $\ln \sigma'_{ac}$ foi 0,283 eV, o que se aproxima bastante com o valor calculado por M'' , além de apresentar mais pontos convergentes com a equação da reta calculada. Para efeito de comparação, foram realizados também os cálculos do módulo elétrico imaginário (M'') pela frequência para as amostras com Ba como mostra a Figura 28.

Figura 28 - Módulo elétrico imaginário (M'') em função da frequência para as amostras (a) CZS, (b) 0.15BaCZS, (c) 0.30BaCZS e (d) 0.45BaCZS com o aumento da temperatura de 380° a 460 °C.



Fonte: Autor.

Com a variação da temperatura de 380° a 460 °C foi possível observar influência nítida da temperatura nos valores máximos de M'' , o que novamente descreve que as amostras com bário possuem relaxação de dipolo termicamente ativada. Foi verificado também, que o aumento da temperatura deslocou os picos máximos de M'' para frequências maiores em todas as amostras incluindo a amostra de CZS. Mais uma vez, foi possível verificar a influência direta da presença dos íons de bário nas propriedades dielétricas do material, bem como a proporção molar $Ca : Ba$, uma vez que quanto maior a proporção de Ba na amostra, maiores foram os deslocamentos desses picos com a temperatura.

Paralelamente foi avaliado o coeficiente de temperatura da capacitância (TCC) de um dielétrico, cuja definição é a medida da variação da capacitância de um capacitor com a

variação da temperatura. Em outras palavras, ele mede o quão a capacitância de um capacitor muda quando a temperatura do ambiente muda (KERRIDGE; SINCLAIR; DEAN, 2021).

Este coeficiente é geralmente especificado em porcentagem por grau Celsius (ppm / °C) e é geralmente medido a uma determinada tensão nominal e frequência. O coeficiente de temperatura da capacitância é uma característica importante de um dielétrico, pois pode afetar significativamente o desempenho do capacitor e do circuito em que ele é usado (WU; ZHANG; MENG; KOVAL *et al.*, 2021).

Alguns dielétricos têm coeficientes de temperatura negativos, o que significa que a capacitância do capacitor aumenta com aumentos na temperatura. Outros têm coeficientes de temperatura positivos, o que significa que a capacitância do capacitor diminui com aumentos na temperatura. O tipo de dielétrico escolhido para um determinado projeto pode ser influenciado pela necessidade de controlar o TCC.

Além disso, o TCC pode ser influenciado por outras características do dielétrico, como a constante dielétrica, a frequência de operação e a tensão aplicada. Por esta razão, é importante considerar cuidadosamente as características do dielétrico escolhido ao selecionar o capacitor para uma aplicação específica. A medida de variação da capacitância do material com a temperatura, pode ser descrita pela equação 15. Esse parâmetro foi calculado através da diferença entre a capacitância nas frequências de 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz e 100 kHz nas temperaturas de 25 °C e 100 °C como mostrado na Tabela 4.

$$TCC = \frac{1}{C_{T1}} * \frac{\Delta C}{\Delta T} * 10^6 \quad (15)$$

Nessa equação, C_{T1} é a medida da capacitância na temperatura $T_1(30^\circ\text{C})$, ΔC é a variação da capacitância nas temperaturas de 30° e 100 °C e ΔT a variação de temperatura em grau Celsius (°C) (A. FREIRE; SANTOS; PEREIRA; SOHN *et al.*, 2009).

Tabela 4 - Coeficiente de temperatura de capacitância (TCC) das amostras de CZS e XBaCZS em 100, 1k, 10 k e 100 kHz.

Frequência (Hz)	TCC (10^3 ppm °C ⁻¹)			
	CZS	0.15BaCZS	0.30BaCZS	0.45BaCZS
100	-6,27	-4,70	-156,83	-5,56
1k	-4,15	-4,20	296,41	-3,60
10k	-1,94	-2,50	104,10	-1,95
100k	-1,15	-0,76	143,88	-0,82

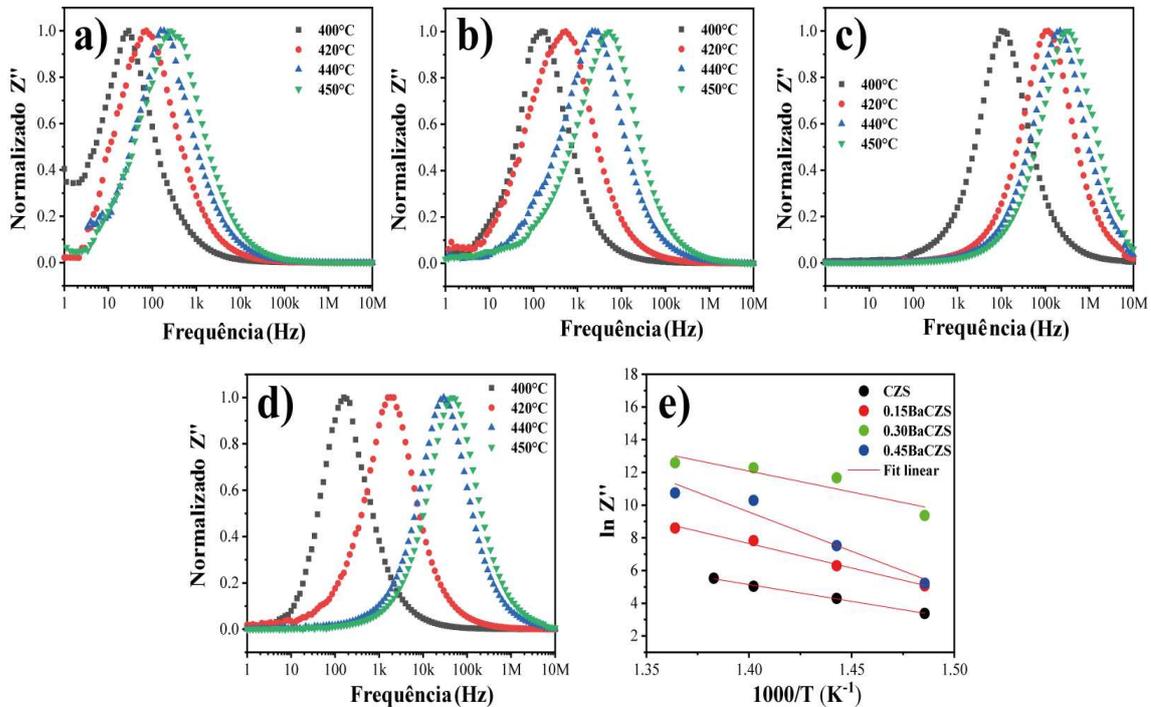
Fonte: autor.

Conforme observado, os valores de TCC para CZS aumentaram tendendo a valores positivos com o aumento da frequência. É possível observar que para frequências mais altas (1 k e 100 kHz), a solução sólida apresentou valores de TCC mais próximos de zero, tendendo ainda mais para valores positivos, indicando uma forte influência dos íons de bário nas características elétricas do material.

É possível destacar a diminuição dos valores negativos de TCC o que sugere sua aplicação como capacitores de Classe 3 de acordo com a classificação da *International Electrotechnical Commission* (IEC) e da *Electronic Industries Alliance* (EIA) (IEC/EM 60384-1, IEC/EM 60384-8/9/21/22 e EIA RS-198)(PAIVA; SILVA; SOMBRA; FECHINE, 2018).

A Figura 29 (a – d) mostra um comportamento semelhante dos espectros de impedância imaginária (Z'') normalizada com a temperatura. Além disso, o pico máximo de cada espectro foi deslocado para frequências mais altas com o aumento da temperatura, o que sugere um processo termoativado nas amostras.

Figura 29 - Medidas de impedância imaginária (Z'') normalizado em função da frequência para as amostras de (a) CZS, (b) 0.15BaCZS, (c) 0.30BaCZS e (d) 0.45BaCZS com variação de temperatura e (e) Plot de Arrhenius para as amostras em $\ln f Z''_{max}$ versus $1000/T$.



Fonte: Autor.

Para determinar a energia de ativação (E_a) das amostras de XBaCZS, foi utilizada a relação de Arrhenius, $f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right)$ onde f_0 é o fator pré-exponencial, K_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. A equação de Arrhenius é uma relação matemática que descreve a variação da taxa de uma reação química com a temperatura. Esta equação é baseada na ideia de que a taxa de uma reação química é governada por uma energia de ativação, que é a quantidade de energia necessária para que as espécies reagentes ultrapassem o estado de equilíbrio e sejam convertidas em produtos. A Tabela 5 mostrou os valores calculados da inclinação do ajuste linear na frequência do pico máximo (f_{max}) e Z'' em função da temperatura pelos gráficos de Arrhenius na Figura 29 (e).

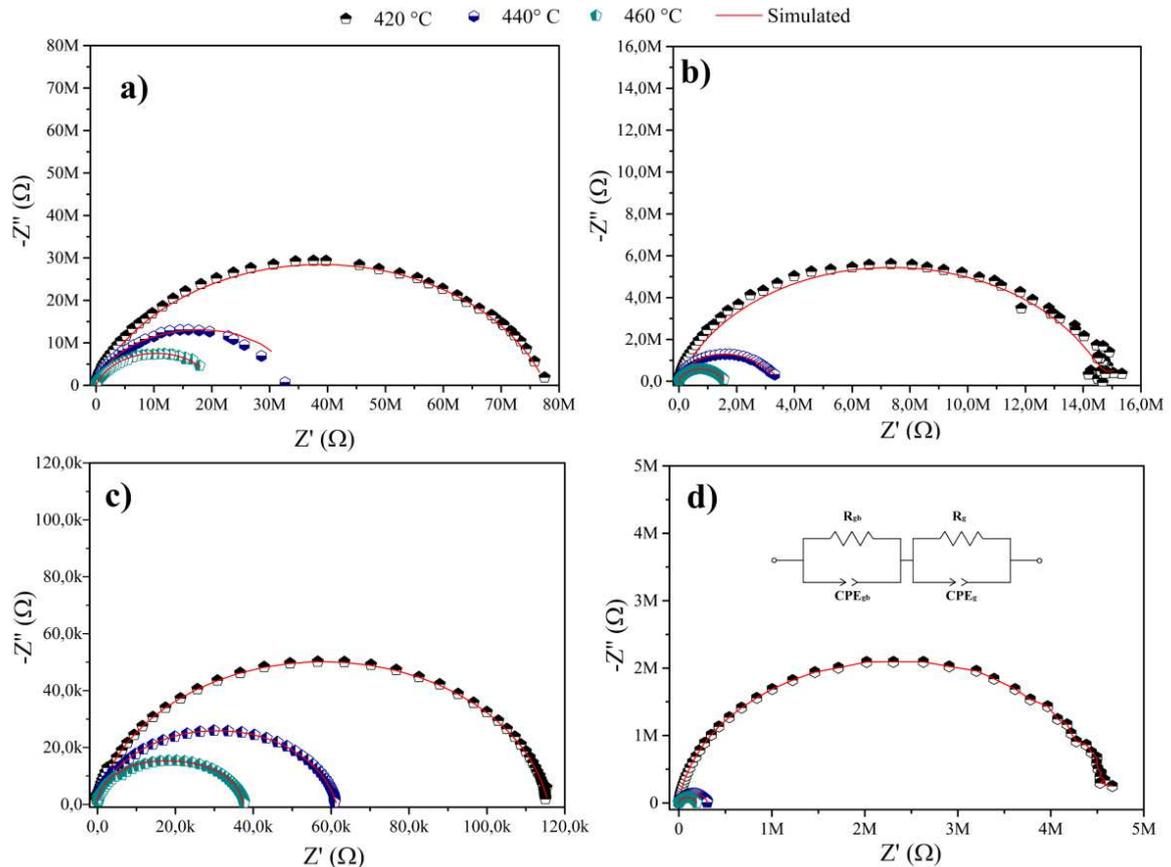
Tabela 5 - Dimensões, densidade relativa e E_a dos espectros de Z''_{max} para as amostras.

Amostra	\varnothing (mm)	Espessura (mm)	Densidade relativa (%)	E_a (eV)
CZS	12,47	1,14	94,68	1,77
0.15BaCZS	13,73	1,40	68,60	2,58
0.30BaCZS	14,18	1,39	65,72	2,21
0.45BaCZS	13,66	1,21	70,63	4,13

Fonte: Autor.

O processo de condução ocorre em todas as amostras sendo facilmente afetadas pela presença de íons de Ba^{2+} na estrutura da CZS: 1,77 eV para a CZS, enquanto que para as soluções sólidas os valores aumentaram (2,21 – 4,13 eV). Esses resultados indicaram uma redução na condutividade, o qual mostrou uma maior característica como isolante elétrico. Figura 30 (a – d) mostra o diagrama de Nyquist experimental e o *fit* do circuito equivalente simulado com o objetivo de descrever as contribuições da morfologia nas propriedades elétricas do material em estudo através dos parâmetros de grão e contorno de grão. Para essa análise, utilizou-se as medidas de impedância real (Z') e imaginária (Z'') com aumento de temperatura, que indicou uma boa confluência com as análises para as amostras de CZS e XBaCZS. Os dados da Tabela 5 indicaram a espessura e o diâmetro (\varnothing), cujos valores médios foram 1,28 mm e 13,51 mm respectivamente, para a obtenção de resultados com dados padronizados de volume das peças. Foi observada também uma diminuição na densidade relativa dos materiais das soluções sólidas com Ba, o que pode estar relacionado com o aumento de vacâncias provocadas possivelmente por liberação de gases no início do tratamento térmico.

Figura 30 - Diagrama de Nyquist obtido com variação da temperatura para as amostras (a) CZS, (b) 0.15BaCZS, (c) 0.30BaCZS e (d) 0.45BaCZS, com o Fit do circuito equivalente dos parâmetros de grão e contorno de grão.



Fonte: autor.

A faixa de temperatura analisada (Figura 30) foi de 420 - 460 °C e foi possível evidenciar no diagrama um perfil de semicírculo bem definido, bem como pôde-se destacar que os valores de $-Z''$ e Z' diminuem à medida que a temperatura aumenta o que pode estar relacionado com a diminuição da resistência do material para temperaturas elevadas. Os fenômenos de relaxação observadas no diagrama apresentaram perfil de não-Debye por não indicarem um semicírculo ideal (RAYSSI; KOSSI; JEMAI; KHIROUNI, 2018).

Há uma forte relação entre os diagramas de Nyquist com o aumento da temperatura (420 a 460 °C), todos os raios dos arcos semicírculos (de $-Z''$ x Z') diminuíram consideravelmente em todas as amostras. Essas características indicam uma diminuição na resistência do material em temperaturas mais altas. A inserção na Figura 30 (d) mostra o modelo de circuito equivalente para as soluções sólidas CZS e XBaCZS indicando dois circuitos capacitor-resistor (RC), onde R_g e CPE_g representam grãos e contribuições de

contorno de grãos R_{gb} e CPE_{gb} , o qual CPE (elemento de fase constante) foi usado em vez de capacitâncias devido ao aumento da condutividade das cerâmicas (ZHU; CAI; CAO; FU *et al.*, 2022). A Tabela 6 resume os dados de ajuste dos parâmetros do circuito equivalente das amostras CZS e XBaCZS.

Tabela 6 - Parâmetros ajustados do diagrama de Nyquist com variação de temperatura para o grão e contorno de grão das amostras.

Amostra	Contorno de grão				Grão		
	T (°C)	R_{gb} (Ω)	P_{gb}	N_{gb}	R_g (Ω)	P_g	N_g
CZS	420	$9,86 \cdot 10^7$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0,02	$7,77 \cdot 10^7$	$9,68 \cdot 10^{-11}$	0,80
	440	$1,23 \cdot 10^7$	$1,41 \cdot 10^{-10}$	1,00	$2,14 \cdot 10^7$	$8,05 \cdot 10^{-11}$	0,85
	460	$2,72 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	0,49	$2,07 \cdot 10^7$	$1,27 \cdot 10^{-10}$	0,80
0.15BaCZS	420	$1,00 \cdot 10^8$	$1,30 \cdot 10^{-8}$	0,62	$1,30 \cdot 10^7$	$7,24 \cdot 10^{-11}$	0,86
	440	$2,96 \cdot 10^6$	$6,39 \cdot 10^{-11}$	0,88	$6,35 \cdot 10^5$	$1,17 \cdot 10^{-8}$	0,70
	460	$7,11 \cdot 10^7$	$4,65 \cdot 10^{-7}$	0,49	$1,50 \cdot 10^6$	$1,12 \cdot 10^{-10}$	0,84
0.30BaCZS	420	$9,98 \cdot 10^7$	$1,72 \cdot 10^{-7}$	1,00	$1,16 \cdot 10^5$	$4,14 \cdot 10^{-11}$	0,91
	440	$1,00 \cdot 10^3$	$4,49 \cdot 10^{-5}$	0,49	$6,12 \cdot 10^4$	$5,50 \cdot 10^{-11}$	0,89
	460	$1,75 \cdot 10^4$	$7,94 \cdot 10^{-11}$	0,98	$1,98 \cdot 10^4$	$1,48 \cdot 10^{-11}$	1,00
0.45BaCZS	420	$4,41 \cdot 10^6$	$2,03 \cdot 10^{-11}$	0,98	$8,81 \cdot 10^6$	$1,13 \cdot 10^{-8}$	0,92
	440	$3,06 \cdot 10^6$	$4,27 \cdot 10^{-11}$	0,93	$9,99 \cdot 10^7$	$5,31 \cdot 10^{-6}$	0,54
	460	$9,23 \cdot 10^7$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	1,00	$1,91 \cdot 10^5$	$5,05 \cdot 10^{-12}$	0,92

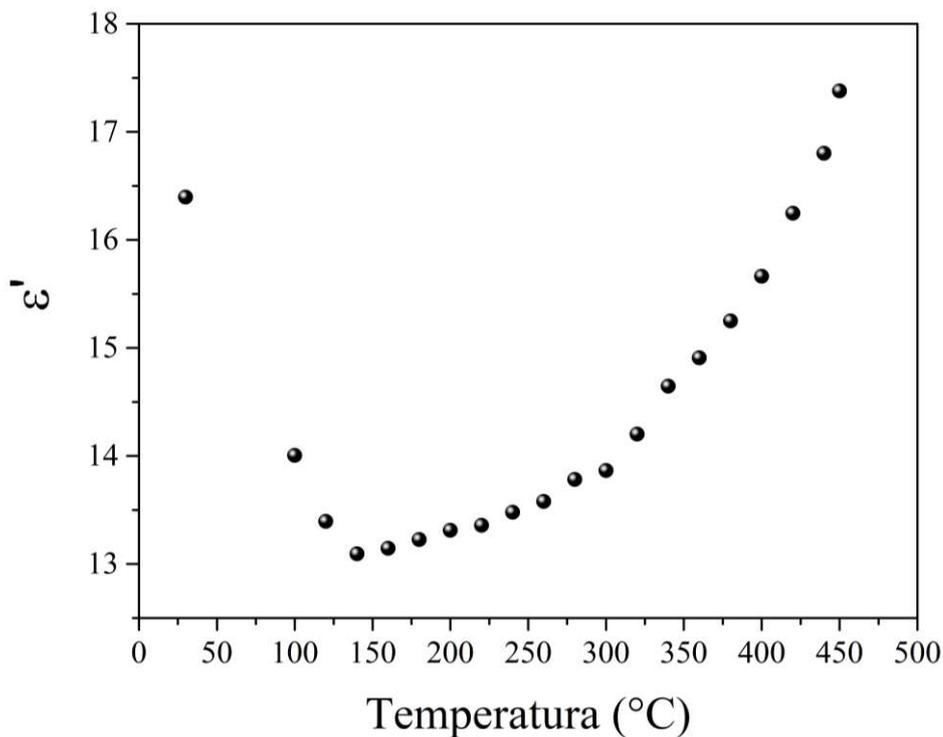
Fonte: Autor.

Os parâmetros R_g , P_g e N_g (grão), R_{gb} , P_{gb} e N_{gb} (contorno de grão) indicam valores diferentes com a temperatura. Neste caso, R_g e R_{gb} diminuem com o aumento da temperatura devido ao aumento da condutividade da amostra CZS. Porém, para as demais amostras, não foi possível verificar valores contínuos. A maioria dos valores de N (fator de idealidade de um capacitor) para o grão e contorno de grão são próximos de 1 para as amostras em diferentes temperaturas, excluindo as amostras CZS para temperaturas de 420° e 460 °C, 0.15BaCZS a 460 °C e 0.30BaCZS a 440 °C para N_{gb} . Isso indicou que o CPE apresentou um comportamento mais capacitivo, especialmente as amostras de 0.30BaCZS e 0.45BaCZS.

Os parâmetros da permissividade foram analisados novamente para avaliar uma possível influência da temperatura nas propriedades elétricas do material, como por exemplo, uma possível transição de fase, além do que fora anteriormente analisado com a impedância

real e imaginária. A Figura 31 permitiu observar uma queda da permissividade real a partir da temperatura ambiente e em seguida uma elevação acentuada para temperaturas acima de 130 °C até o limite de operação do equipamento.

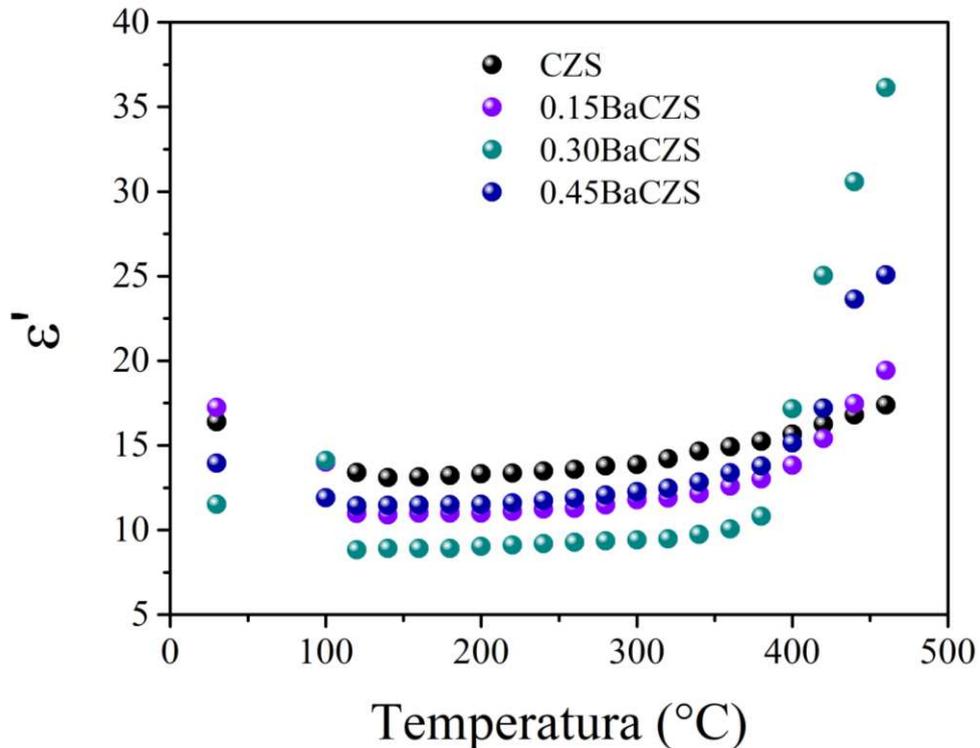
Figura 31 - Permissividade relativa em função da temperatura para a frequência em 10 kHz para a amostra de CZS.



Fonte: autor.

Uma das prováveis causas da diminuição da permissividade nas primeiras medidas de temperatura se deve a presença de umidade na amostra, o qual possivelmente possui certa característica higroscópica e com isso, a presença de moléculas de água pode ter afetado na medição da ϵ' . Após verificar a tendência crescente da permissividade, percebeu-se a característica da CZS de possuir valores de $\epsilon' > 10$ com o aumento da temperatura. Para avaliar a influência das soluções sólidas com adição de Ba, a Figura 32 explicita as variações da ϵ' com a temperatura das amostras de XBaCZS.

Figura 32 - Permissividade relativa em função da temperatura para a frequência em 10 kHz das amostras de XBaCZS.



Fonte: Autor.

Novamente pode-se observar uma tendência no aumento da permissividade com o aumento da temperatura par todas as amostras acima de 100 $^{\circ}\text{C}$. Com exceção da amostra 0.30BaCZS, todas atingiram valores acima de 10 para ϵ' com o aumento da temperatura, cujo patamar só é ultrapassado em temperaturas acima de 400 $^{\circ}\text{C}$ para essa amostra. Outra característica desse material quando se compara os dados da permissividade com o gráfico de Nyquist (Figura 30), foi também percebido na temperatura ambiente, onde teoricamente os valores de $-Z''$ e Z' nessa temperatura deveriam ser maiores quando comparado aos valores de 420 $^{\circ}$ a 460 $^{\circ}\text{C}$ que seguem um perfil decrescente. Dessa forma, foi possível verificar que não ocorreu nenhuma transição de fase da amostra durante o aquecimento, pois não foi observada a presença de picos máximos durante o aquecimento que poderia indicar a ocorrência desse fenômeno.

5.5 Medidas dielétricas em micro-ondas da amostra de CZS.

Para determinar as propriedades dielétricas do material na região de micro-ondas, foi utilizada a técnica desenvolvida por Hakki-Coleman da cavidade ressonante (HAKKI; COLEMAN, 1960), o qual se utilizou placas dispostas paralelamente entre si, com dimensões superiores ao corpo de prova para que seja possível desconsiderar o efeito de borda. O modo avaliado foi o TE_{011} , devido à camada de ar entre o dielétrico e a placa contribuir negativamente na análise, nesse caso, o modo em questão elimina tal contribuição do ar ao sofrer interferências mínimas quando ocorrem alterações na altura das placas (SEBASTIAN, 2010).

Os dados obtidos para esta técnica demonstraram que a permissividade experimental (ϵ_{exp}), cujo valor obtido em alcance de micro-ondas foi de $\epsilon_{exp} = 10,96$. O fator de qualidade $Q.f$ da amostra de CZS foi de 12.521,68 GHz e a $tg \delta = 8,28 \cdot 10^{-4}$. Esses valores indicam um grande potencial dessa cerâmica em aplicação de sistemas em micro-ondas.

A densidade relativa (ρ_{rel}) da peça cilíndrica de CZS, calculada através da comparação da densidade calculada pelo refinamento de difração de raios-X serviu de suporte para a correção da permissividade relativa (ϵ_r) do material considerando a porosidade (P) da cerâmica segundo a equação 16 (CHOI; KIM; YOON; HONG, 2007).

$$\epsilon_r = \epsilon_{exp} (1 + 1,5P) \quad (16)$$

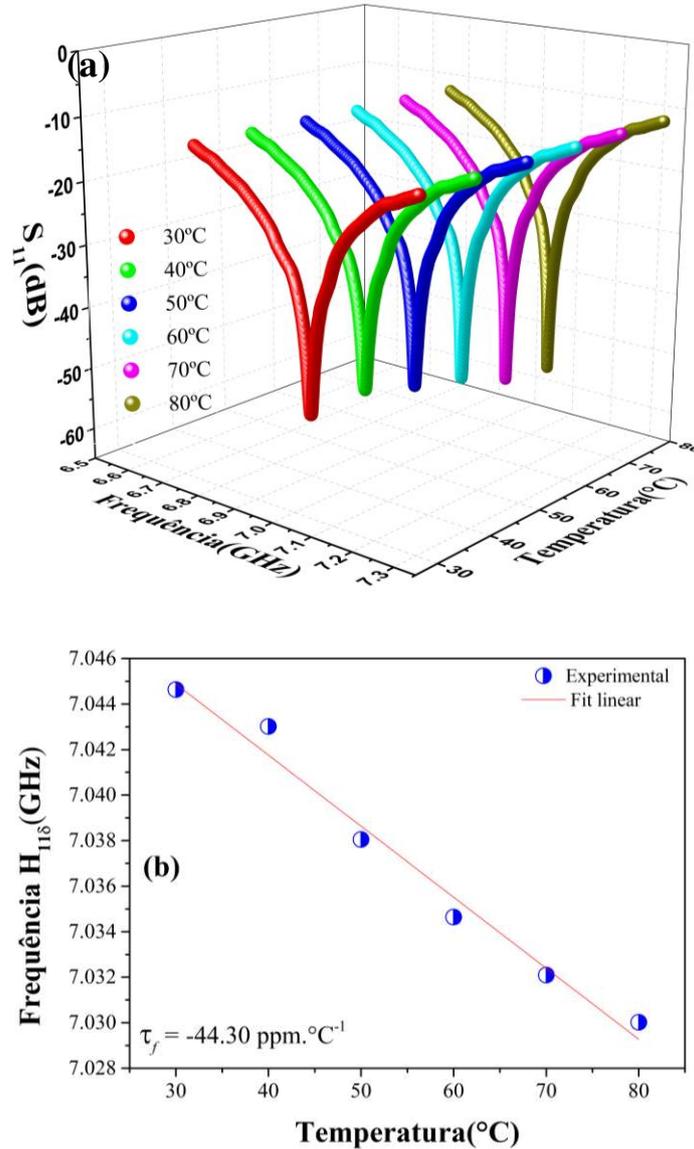
Sendo $P = 1 - \rho_{rel}$, e permissividade experimental ϵ_{exp} , logo, a permissividade realativa da amostra de CZS segundo a equação acima foi $\epsilon_r = 11,80$.

O coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) da CZS bem como a variação das propriedades dielétricas com aumento de temperatura foi obtido através do método Silva-Fernandes-Sombra (SFS) (SILVA; FERNANDES; SOMBRA, 2012) e estão descritos na Figura 34 (a) e (b). O τ_f calcula a variação da frequência do ressonador dielétrico pela variação da temperatura de análise, como mostra a equação 17. Foi possível observar que o modo $f_{TE_{11\delta}}$ se desloca com a frequência com o aumento da temperatura (Figura 33 (a)), ocorrendo também um aumento no sinal S_{11} quando a temperatura varia de 30° a 80 °C.

$$\tau_f = \frac{1}{f_0} * \frac{\Delta f}{\Delta T} * 10^6 \quad (17)$$

Sendo f_0 a frequência ressonante inicial, Δf a variação da frequência em Hz e ΔT a variação da temperatura em graus Celsius, o resultado obtido foi descrito na Figura 33 (b).

Figura 33 - (a) Deslocamento do modo $f_{TE_{11\delta}}$ com variação de temperatura e (b) coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) da CZS.



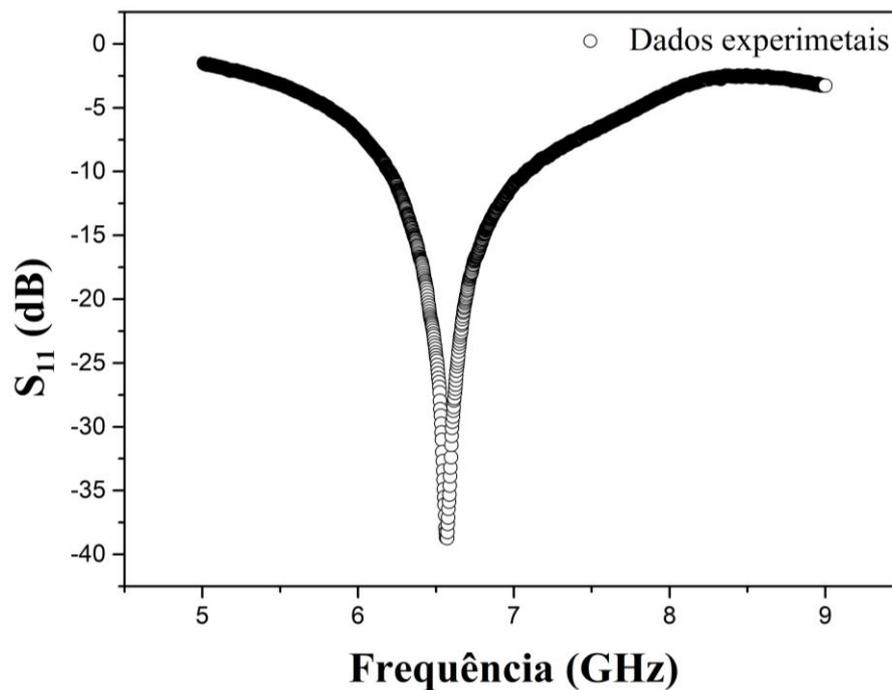
Fonte: Autor.

Os pontos experimentais foram utilizados para encontrar a equação da reta (*fit* linear) e com isso calcular o $\tau_f = -44,30 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ como mostra a Figura 33 (b). Em comparação com outros trabalhos publicados na literatura, o valor de τ_f apresentou-se semelhante aos materiais de mesma fase, $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ (grupo espacial $P2_1/c$), como descritos por Kan, Ogawa e Ohsato cujo valor calculado foi de $-76,80 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ (KAN, AKINORI;

OGAWA, HIROTAKE; OHSATO, HITOSHI, 2007), bem como silicatos usados como cerâmicas de baixa constante dielétrica. O dielétrico Mg_2SiO_4 apresentou $\tau_f = -67,0 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ (OHSATO; TSUNOOKA; SUGIYAMA; KAKIMOTO *et al.*, 2006), o $\text{Ca}_3\text{SnSi}_2\text{O}_9$ com $\tau_f = -44,90 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ e o $\text{Ca}_3\text{HfSi}_2\text{O}_9$ apresentou $\tau_f = -48,50 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$ (SONG; DU; ZHANG; LI *et al.*, 2018).

Para aplicação em micro-ondas o material usado como ressonador dielétrico foi previamente analisado em um sistema de antena (Figura 34). Para verificar o potencial uso da CZS como dispositivo de antena foi calculado o coeficiente de reflexão (S_{11}) e a largura da banda.

Figura 34 – Análise do coeficiente de reflexão (S_{11}) do material CZS.



Fonte: autor.

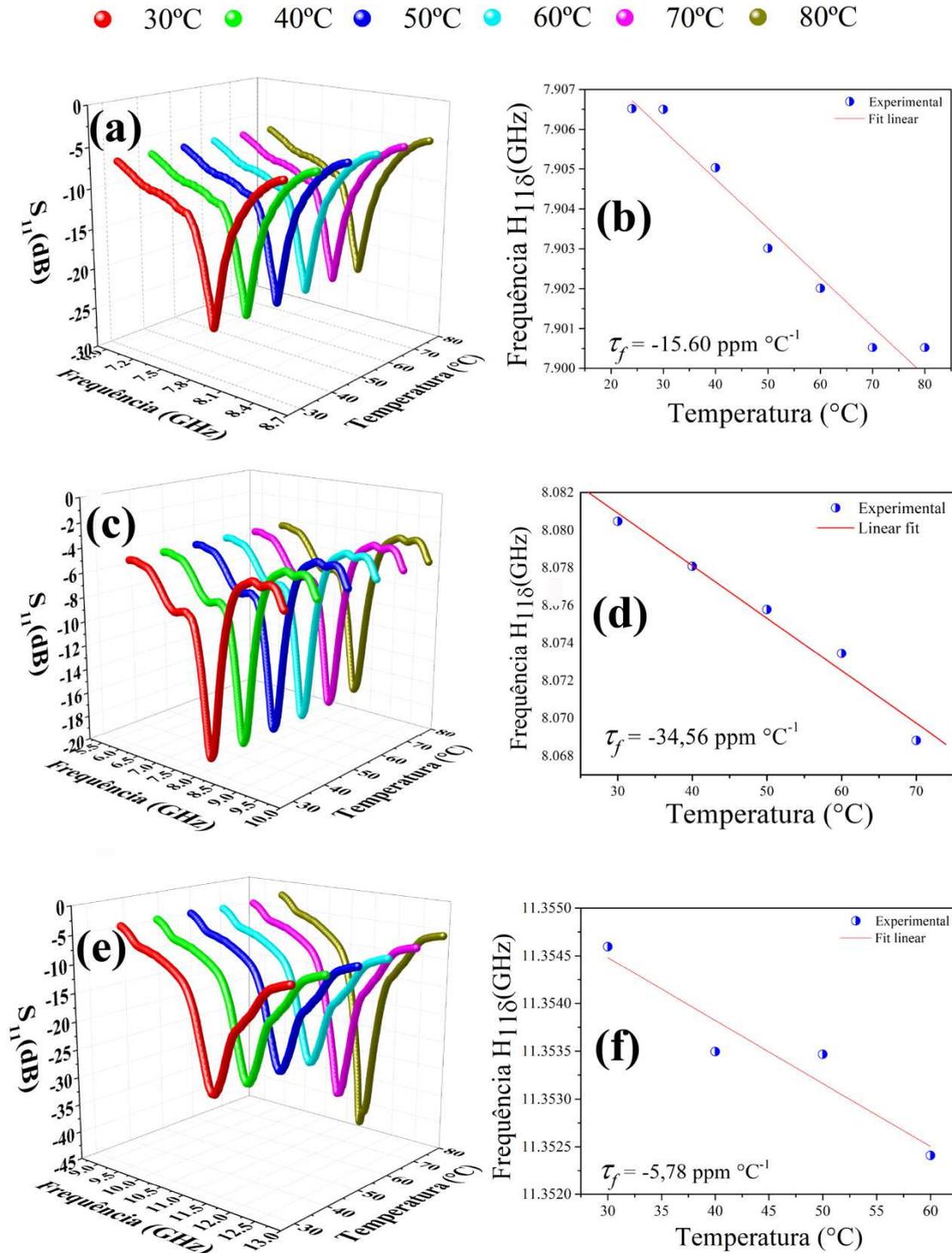
Em primeira análise, foi observado um coeficiente de reflexão de $-38,74 \text{ dB}$, abaixo de -10 dB , e frequência de operação ($f_{\text{TE}_{11\delta}}$) em $6,57 \text{ GHz}$ apresentando um bom acoplamento sugerindo a sua utilização como antena.

5.6 Análises das amostras com bário em micro-ondas.

A incorporação de certos átomos estranhos aos pertencentes da estrutura cristalina do material cerâmico pode ser chamada de adição de impurezas, o qual eventualmente poderá provocar alterações estruturais e nas propriedades elétricas desses compostos. O elemento químico bário (*Ba*) pertence aos metais alcalinos terrosos assim como o cálcio e sua adição foi avaliada no presente trabalho.

Para avaliar uma provável influência dos íons adicionados na estrutura de CZS, foram realizadas as medidas dielétricas pela técnica de SFS conforme a Figura 35 (a – f). Foi possível observar que o modo $f_{TE_{11\delta}}$ desloca a frequência com o aumento da temperatura para todas as amostras, ocorrendo uma variação no sinal S_{11} quando a temperatura varia de 30° a 80 °C.

Figura 35 - Deslocamento do modo $f_{TE11\delta}$ com variação de temperatura e coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) das amostras (a) e (b) 0.15BaCZS, (c) e (d) 0.30BaCZS e (e) e (f) 0.45BaCZS.



Fonte: autor.

Ainda de acordo com a Figura 35, observou-se um aumento na largura das bandas, principalmente na amostra de 0.45BaCZS. Além disso, foi possível calcular as medidas dielétricas dos materiais e os dados foram apresentados na Tabela 7.

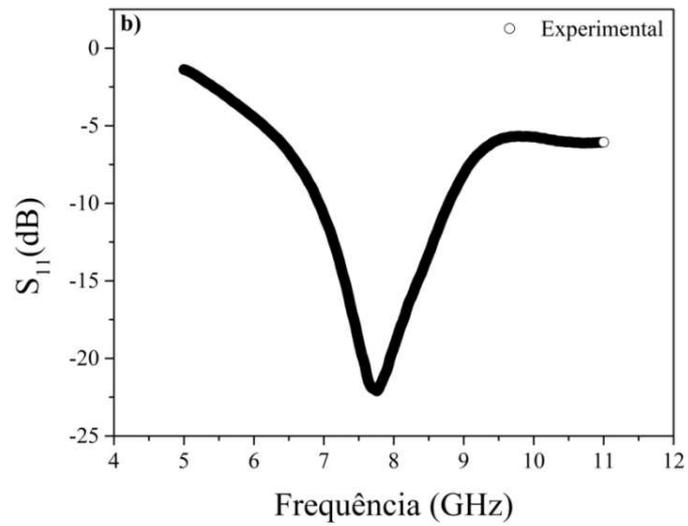
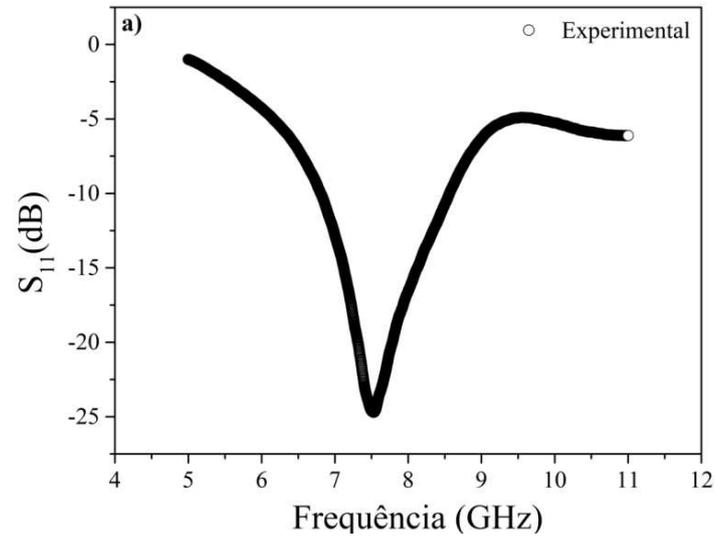
Tabela 7 - Medidas dielétricas das peças cerâmicas CZS, 0.15BaCZS, 0.30BaCZS e 0.45BaCZS em micro-ondas determinadas pela técnica Hakki-Coleman.

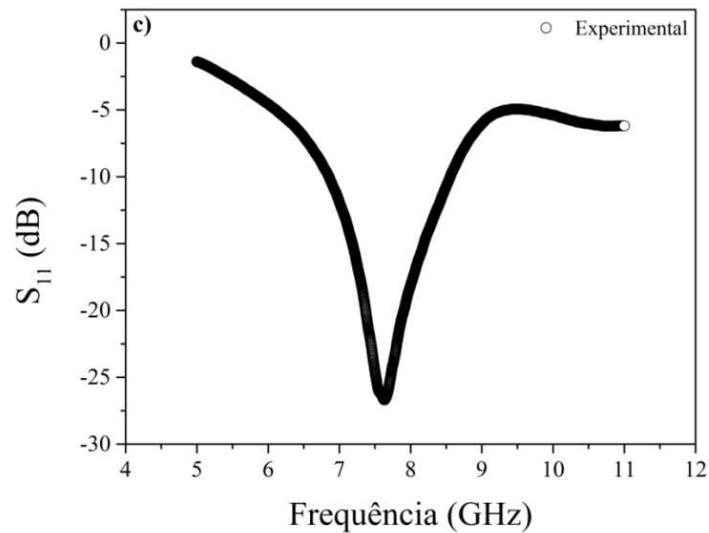
Amostra	Ø (mm)	Espessura (mm)	ϵ'	$tg \delta$ (10^{-3})	$Q \times f$ (10^3 GHz)	τ_f (ppm °C ⁻¹)
CZS	12,04	6,27	10,96	0,83	10,94	-44,30
0.15BaCZS	13,79	6,56	7,01	4,26	2,73	-15,60
0.30BaCZS	14,32	6,40	7,13	1,66	5,46	-34,56
0.45BaCZS	13,67	6,37	7,46	1,49	3,43	-5,78

Fonte: autor.

Uma análise comparativa mostrou que a presença de íons de Ba^{2+} alterou os valores de todos os parâmetros investigados. A permissividade diminuiu para todas as amostras, porém as que apresentam maiores porcentagens do íon de Ba^{2+} também indicaram valores relativamente maiores. O perfil inverso pode ser analisado ao se avaliar as perdas dielétricas, bem como os dados de τ_f , levando em consideração o valor fora do perfil decrescente da amostra de 0.30BaCZS. Esses resultados despertam o interesse em avaliar novos materiais com variações na composição química, que podem resultar em características atrativas na aplicação em sistemas que operam em micro-ondas. Por fim, os dados experimentais da perda de retorno em função da frequência foram obtidos, conforme a Figura 36, o qual foi possível observar um coeficiente de reflexão (S_{11}) de -24,70 dB para a amostra 0.15BaCZS, -22,09 dB para 0.30BaCZS e -26,70 dB para 0.45BaCZS.

Figura 35 – Dados experimentais do coeficiente de reflexão (S_{11}) das amostras de (a) 0.15BaCZS, (b) 0.30BaCZS e (c) 0.45BaCZS.





Fonte: autor.

Foi verificado que todas as medidas observadas para as amostras com bário (XBaCZS) se apresentaram abaixo de -10 dB, e frequência de operação ($f_{HE11\delta}$) variando entre 7,5 e 7,7 GHz apresentando um bom acoplamento sugerindo a sua utilização como antena.

Os valores de f_0 aumentam com a diminuição da permissividade relativa (ver Tabela 7), seguindo a relação descrita na equação 18:

$$f_0 = \frac{6,324c}{2\pi a\sqrt{\varepsilon_r+2}} \left[0,27 + 0,36 \left(\frac{a}{2h} \right) + 0,02 \left(\frac{a}{2h} \right)^2 \right] \quad (18)$$

$$Q_{HE11\delta} = 0,01007 \varepsilon_r^{1,3} \frac{a}{h} \left\{ 1 + 100 e^{-2,05 \left(\frac{a}{2h} - \frac{1}{80} \left(\frac{a}{h} \right)^2 \right)} \right\} \quad (19)$$

onde f_0 (GHz) é a medida da frequência de operação, c é a velocidade da luz, a é o raio do DRA cilíndrico, h é a altura do DRA cilíndrico e ε_r é a permissividade relativa do material. A equação 19 pode dar suporte a explicação do aumento da largura de banda (BW) nas amostras de XBaCZS em comparação com a CZS (ver Tabela 8), onde o fator de qualidade ($Q_{HE11\delta}$) é função de ε_r e geometria da cerâmica, sendo possível observar o inverso da relação entre ε_r e BW , que para valores maiores de constantes dielétricas, menores larguras de banda foram observadas.

Tabela 8 – Frequência de operação (f_0) em GHz e largura de banda (BW) em % das amostras como DRA.

Amostra	f_0 (GHz)	BW (%)
CZS	6,57	13,40
0.15BaCZS	7,53	23,37
0.30BaCZS	7,75	23,87
0.45BaCZS	7,63	22,28

Fonte: Autor.

Para o cálculo do BW , foi utilizada a variação da frequência em -10 dB (Δf) pela frequência central da banda (f_0). Este dado foi calculado em porcentagem, usando $BW = \Delta f / f_0$. Esses resultados indicam que essas cerâmicas podem ser usadas como uma antena que pode operar em dispositivos de banda C (PATHAK; SINGH KUSHWAH, 2021).

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse estudo mostraram que o material sintetizado, $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ (CZS), foi caracterizado com sucesso com a comprovação da formação da fase pretendida descrita pela técnica de difração de raios-X. As espectroscopias Raman e FTIR mostraram as bandas características das ligações da CZS, como também a microscopia eletrônica de varredura permitiu a realização do estudo morfológico da peça cerâmica sinterizada. As cerâmicas dielétricas à base de $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ foram produzidas pelo processo de estado sólido. As amostras dopadas com bário na estrutura do material foram caracterizadas, mostrando boa concordância com a fase monoclinica, sendo que as três amostras apresentaram fase secundária de BaZrO_3 com concentração percentual abaixo de 6,0. As principais bandas características das ligações das amostras por FTIR e Raman foram analisadas e apresentaram boa confluência com a literatura. Morfológicamente, as imagens de MEV mostraram uma superfície fundida dos materiais com alguma porosidade e tamanho médio de partícula de $1,64 \mu\text{m}$ para todas as amostras, com mudanças aparentes na superfície com a variação dos íons de bário.

Na faixa de RF, a forte influência da frequência sob a constante dielétrica causou uma diminuição nos valores de ϵ' com o aumento da frequência. Processos termoativados nas amostras foram observados através da análise da impedância imaginária Z'' em função da frequência com a variação da temperatura. Para as propriedades dielétricas na região MW, ϵ' das amostras apresentou valores elevados como CZS ($\epsilon' = 10,96$), 0.15BaCZS ($\epsilon' = 7,01$), 0.30BaCZS ($\epsilon' = 7,13$) e 0.45BaCZS ($\epsilon' = 7,46$). Valores de τ_f próximos de zero foram obtidos para 0.45BaCZS, o que indica um potencial para uso em dispositivos operando em regiões de micro-ondas. O coeficiente de reflexão (S_{11}), observado para todas as amostras, indicou valores abaixo de -10 dB e frequência de operação (f_{HE11}) de $6,57 \text{ GHz}$ (CZS), $7,5 \text{ GHz}$ (0.15BaCZS), $7,7 \text{ GHz}$ (0.30BaCZS) e $7,6 \text{ GHz}$ (0.45BaCZS), o que sugere seu uso em antenas que possam operar na banda C.

Por fim, os resultados apresentados no presente estudo auxiliaram na divulgação e nos estudos para o desenvolvimento de novos materiais com grandes potenciais de aplicação em dispositivos que operam na região de micro-ondas e radiofrequência.

REFERÊNCIAS

- A. FREIRE, F. N.; SANTOS, M.; PEREIRA, F.; SOHN, R. *et al.* Studies of the temperature coefficient of capacitance (TCC) of a new electroceramic composite: $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PFN)– $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ (CRFO). **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, 20, p. 149-156, 02/01 2009.
- AL-HERMEZI, H. M.; MCKIE, D.; HALL, A. J. Baghdadite, a new calcium zirconium silicate mineral from Iraq. **Mineralogical Magazine**, 50, n. 355, p. 119-123, 1986.
- ALI, A.; UDDIN, S.; LAL, M.; ZAMAN, A. *et al.* Structural, optical and microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{O}_9$, $0 \leq x \leq 0.7$ ceramics. **Scientific Reports**, 11, n. 1, p. 17889, 2021/09/09 2021.
- AYODE O., T.; UGOCHUKWU O., P.; CHEN, G.; LI, Y. *et al.* Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 85, p. 34-65, 2020/05/25/ 2020.
- BAEK, J.-S.; JO, N.-B.; KIM, E.-S. Microwave Dielectric Properties of β - CaSiO_3 Glass–Ceramics Prepared Using Two-Step Heat Treatment. **Processes**, 9, n. 12, p. 2180, 2021.
- BANAFAA, M.; SHAYEA, I.; DIN, J.; AZMI, M. H. *et al.* 6G mobile communication technology: Requirements, targets, applications, challenges, advantages, and opportunities. **Alexandria Engineering Journal**, 64, p. 245-274, 2023.
- BIAGIONI, C.; BONACCORCI, E.; PERCHIAZZI, N.; MERLINO, S. Single crystal refinement of the structure of baghdadite from Fuka (Okayama Prefecture, Japan). **Periodico di Mineralogia**, 79, p. 1-9, 12/01 2010.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition: Ninth Edition**. John Wiley and Sons, Incorporated, 2013. 9781118476543.
- CHAVES, A. V.; FREIRE, R. M.; FEITOSA, V. P.; RICARDO, N. M. P. S. *et al.* Hydroxyapatite-based magnetic bionanocomposite as pharmaceuticals carriers in chitosan scaffolds. **Journal of Composites Science**, 5, n. 2, p. 37, 2021.
- CHEN, H.; ZHANG, Y.; FU, Y.; MENG, J. *et al.* $(\text{Hf}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{C}$ ultra-high temperature ceramic solid solution nanowires. **Journal of Materials Science & Technology**, 147, p. 91-101, 2023/06/01/ 2023.
- CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G.; ALFARO, R. A. M.; HESSEL, R. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 30, p. 4504.4501-4504.4509, 2008.

CHO, Y.; DRISCOLL, C. T.; JOHNSON, C. E.; SICCAMI, T. G. Chemical changes in soil and soil solution after calcium silicate addition to a northern hardwood forest. **Biogeochemistry**, 100, p. 3-20, 2010.

CHOI, G.-K.; KIM, J.-R.; YOON, S. H.; HONG, K. S. Microwave dielectric properties of scheelite (A=Ca, Sr, Ba) and wolframite (A=Mg, Zn, Mn) $AMoO_4$ compounds. **Journal of the European Ceramic Society**, 27, n. 8, p. 3063-3067, 2007/01/01/ 2007.

CHOWDHURY, M. Z.; SHAHJALAL, M.; AHMED, S.; JANG, Y. M. 6G wireless communication systems: Applications, requirements, technologies, challenges, and research directions. **IEEE Open Journal of the Communications Society**, 1, p. 957-975, 2020.

COHN, S. B. Microwave Bandpass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators. **IEEE Transactions on Microwave Theory Techniques**, 16, p. 218, April 01, 1968 1968.

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

DAVIDSON, D. W. C., R. H. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. **The Journal of Chemical Physics**, 19, n. 12, p. 1484-1490, 1951.

DEBYE, P. Polar molecules. . **Journal of the Society of Chemical Industry**, 48, n. 43, p. 1036-1037, 1929.

DENG, F.; LIN, X.; HE, Y.; LI, S. *et al.* Quantitative Phase Analysis by the Rietveld Method for Forensic Science. **J Forensic Sci**, 60, n. 4, p. 1040-1045, Jul 2015.

DUL, K.; KOLEŻYŃSKI, A.; SITARZ, M.; MADEJ, D. Vibrational spectra of a baghdadite synthetic analogue. **Vibrational Spectroscopy**, 76, p. 1-5, 2015/01/01/ 2015.

FAHRENHOLTZ, W. G.; WUCHINA, E. J.; LEE, W. E.; ZHOU, Y. **Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications**. John Wiley & Sons, 2014. 111892441X.

FIEDZIUSZKO, S. J.; HUNTER, I. C.; ITOH, T.; KOBAYASHI, Y. *et al.* Dielectric materials, devices, and circuits. **IEEE Transactions on microwave theory and techniques**, 50, n. 3, p. 706-720, 2002.

GHOSH, I.; HILGERS, A.; SCHLENKER, T.; PORATH, R. Ceramic microwave antennas for mobile applications. **Journal of the European Ceramic Society**, 21, n. 15, p. 2621-2628, 2001.

GOSLING, W. Chapter 1 - Introduction. *In*: GOSLING, W. (Ed.). **Radio Antennas and Propagation**. Oxford: Newnes, 1998. p. 1-15.

GRADY, D. **Dynamic properties of ceramic materials**. Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States). 1995.

GUAN, Y.; ZHANG, J.; WANG, F.; LI, W. *et al.* Structural and microwave dielectric properties of high-permittivity $\text{Ca}_{0.245}\text{Li}_{0.325}\text{Nd}_{0.395}\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 34, n. 2, p. 150, 2023/01/17 2023.

GUO, W.; MA, Z.; LUO, Y.; CHEN, Y. *et al.* Structure, defects, and microwave dielectric properties of Al-doped and Al/Nd co-doped $\text{Ba}_4\text{Nd}_{9.33}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, 11, n. 4, p. 629-640, 2022/04/01 2022.

HAKKI, B. W.; COLEMAN, P. D. A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range. **IEEE Transactions on Microwave Theory Techniques**, 8, p. 402, July 01, 1960 1960.

HALLIDAY, D. R., R.; WALKER, J. . **Fundamentos de Física - Eletromagnetismo**. 10^a ed. Rio de Janeiro: 2016. 978-85-216-3208-5.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, 8, p. 161-210, 1967/01/01/ 1967.

JIA, R.; DENG, L.; YUN, F.; LI, H. *et al.* Effects of SiO_2/CaO ratio on viscosity, structure, and mechanical properties of blast furnace slag glass ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, 233, p. 155-162, 2019/05/15/ 2019.

KAN, A.; OGAWA, H.; OHSATO, H. Synthesis and Crystal Structure-Microwave Dielectric Property Relations in Sn-Substituted $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Si}_2\text{O}_9$ Solid Solutions with Cuspidine Structure. **Japanese Journal of Applied Physics**, 46, p. 7108-7111, 10/01 2007.

KAN, A.; OGAWA, H.; OHSATO, H. Synthesis and Crystal Structure–Microwave Dielectric Property Relations in Sn-Substituted $\text{Ca}_3(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Si}_2\text{O}_9$ Solid Solutions with Cuspidine Structure. **Japanese Journal of Applied Physics**, 46, n. 10B, p. 7108-7111, 2007/10/22 2007.

KERRIDGE, G.; SINCLAIR, D. C.; DEAN, J. S. Resource efficient exploration of ternary phase space to develop multi-layer ceramic capacitors. **Acta Materialia**, 207, p. 116690, 2021/04/01/ 2021.

KEYROUZ, S.; CARATELLI, D. Dielectric Resonator Antennas: Basic Concepts, Design Guidelines, and Recent Developments at Millimeter-Wave Frequencies. **International Journal of Antennas and Propagation**, 2016, p. 6075680, 2016/10/27 2016a.

KEYROUZ, S.; CARATELLI, D. Dielectric Resonator Antennas: Basic Concepts, Design Guidelines, and Recent Developments at Millimeter-Wave Frequencies. **International Journal of Antennas and Propagation**, 2016, p. 1-20, 01/01 2016b.

KHATRI, P.; BEHERA, B.; SRINIVAS, V.; CHOUDHARY, R. N. Complex Impedance Spectroscopic Properties of $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ Ceramics. **Research Letters in Materials Science**, 2008, 01/01 2008.

KHOSLA, D.; MALHI, K. S., 2021, Singapore. **Investigations on Various Designs of Dielectric Resonator Antennas (DRA) for C Band Applications**. Springer Singapore. 201-209.

KIM, S. W.; ZUO, Y.; MASUI, T.; IMANAKA, N. Synthesis of Red-Emitting Ca_{3-x}Eu_xZrSi₂O₉ Phosphors. **ECS Solid State Letters**, 2, p. R34-R36, 07/06 2013.

KINGERY, W. D.; UHLMANN, D. R.; BOWEN, H. K. **Introduction to Ceramics**. J. Wiley, 1991. 9789971510695.

L.H., V. V. **Princípios de ciência dos materiais**. Editora Edgard Blücher Ltda., 1970. 9788521201212.

LALBAKSH, A.; GHADERI, A.; MOHYUDDIN, W.; SIMORANGKIR, R. B. *et al.* A compact C-band bandpass filter with an adjustable dual-band suitable for satellite communication systems. **Electronics**, 9, n. 7, p. 1088, 2020.

LEUNG, K.; LUK, K.; LAI, K.; LIN, D. Theory and experiment of a coaxial probe fed hemispherical dielectric resonator antenna. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, 41, n. 10, p. 1390-1398, 1993.

LI, D.; ZENG, X.; LI, Z.; SHEN, Z.-Y. *et al.* Progress and perspectives in dielectric energy storage ceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, 10, p. 675-703, 2021.

LI, Q.; SUN, S.; SMITH, A. D.; LUNDGREN, P. *et al.* Compact and low loss electrochemical capacitors using a graphite/carbon nanotube hybrid material for miniaturized systems. **Journal of Power Sources**, 412, p. 374-383, 2019.

LIANG, Y.; XIE, Y.; JI, H.; HUANG, L. *et al.* Excellent stability of plasma-sprayed bioactive Ca₃ZrSi₂O₉ ceramic coating on Ti-6Al-4V. **Applied Surface Science**, 256, n. 14, p. 4677-4681, 2010/05/01/ 2010.

LIN, Q.; SONG, K.; LIU, B.; BAFROOEI, H. B. *et al.* Vibrational spectroscopy and microwave dielectric properties of AY₂Si₃O₁₀ (A=Sr, Ba) ceramics for 5G applications. **Ceramics International**, 46, n. 1, p. 1171-1177, 2020/01/01/ 2020.

LIU, J.; LI, Y.; TAN, N.; HU, Z. *et al.* Microstructure and properties of the solid solution ceramic coating by high speed laser cladding. **Optics & Laser Technology**, 158, p. 108792, 2023/02/01/ 2023.

MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. *In: Impedance Spectroscopy*, 2018. p. 1-20.

MACDONALD, J. R. J., W. B. Fundamentals of Impedance Spectroscopy. *In: Impedance Spectroscopy*, 2005. p. 1-20.

MARTINEZ, R.; HE, D. Chapter 23 - The Role of IEEE Standardization in Next-Generation Radio and Dynamic Spectrum Access Developments. *In: FETTE, B. A. (Ed.). Cognitive Radio Technology (Second Edition)*. Oxford: Academic Press, 2009. p. 743-775.

MATSUO, Y.; KIMURA, S. Evaluation theories and techniques for mechanical properties of refractories and ceramics. Part 4. Taikabutsu ceramics ni okeru kikaiteki seishitsu no hyoka riron/hyokaho. 4. **Taikabutsu (Refractories);(Japan)**, 45, n. 9, 1993.

MING, W.; JIA, H.; ZHANG, H.; ZHANG, Z. *et al.* A comprehensive review of electric discharge machining of advanced ceramics. **Ceramics International**, 46, n. 14, p. 21813-21838, 2020/10/01/ 2020.

MIRUSZEWSKI, T.; WINIARZ, P.; DZIERZGOWSKI, K.; WICIAK, K. *et al.* Synthesis, microstructure and electrical properties of nanocrystalline calcium doped lanthanum orthoniobate. **Journal of Solid State Chemistry**, 270, p. 601-607, 2019/02/01/ 2019.

MONTEDO, O. R. K.; RONSANI, P.; DE OLIVEIRA, A. P. N. Sinterabilidade de pós de precursor vitrocerâmico do sistema LZSA tratados por troca iônica. **Química Nova**, 35, p. 689-693, 2012.

NISSANOV, U.; SINGH, G. Grounded coplanar waveguide microstrip array antenna for 6G wireless networks. **Sensors International**, 4, p. 100228, 2023/01/01/ 2023.

OHSATO, H.; TSUNOOKA, T.; SUGIYAMA, T.; KAKIMOTO, K.-I. *et al.* Forsterite ceramics for millimeterwave dielectrics. **Journal of Electroceramics**, 17, n. 2, p. 445-450, 2006/12/01 2006.

PAIVA, D. V. M.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. Properties of the Sr₃MoO₆ electroceramic for RF/microwave devices. **Journal of Alloys and Compounds**, 748, p. 766-773, 2018/06/05/ 2018.

PATHAK, D.; SINGH KUSHWAH, V. Wide band hybrid dielectric resonator antenna for C band using FR-4 material. **Materials Today: Proceedings**, 47, p. 6719-6723, 2021/01/01/ 2021.

PERRICHON, A.; JEDVIK GRANHED, E.; ROMANELLI, G.; PIOVANO, A. *et al.* Unraveling the Ground-State Structure of BaZrO₃ by Neutron Scattering Experiments and First-Principles Calculations. **Chemistry of Materials**, 32, n. 7, p. 2824-2835, 2020/04/14 2020.

PETOSA, A. Dielectric Resonator Antenna Handbook. 2007.

PHAM, D. Q.; BERNDT, C. C.; GBURECK, U.; ZREIQAT, H. *et al.* Mechanical and chemical properties of Baghdadite coatings manufactured by atmospheric plasma spraying. **Surface and Coatings Technology**, 378, p. 124945, 2019/11/25/ 2019.

PICONI, C.; TAMPIERI, A. Oxide Ceramics for Biomedical Applications. *In*: POMEROY, M. (Ed.). **Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses**. Oxford: Elsevier, 2021. p. 511-525.

PINCKNEY, L. R. Glass Ceramics. *In*: BUSCHOW, K. H. J.; CAHN, R. W., *et al.* (Ed.). **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Oxford: Elsevier, 2001. p. 3535-3540.

PLAISTER, J. R.; JANSEN, J.; DE GRAAFF, R. A. G.; IJDO, D. J. W. Structure Determination of Ca₃HfSi₂O₉ and Ca₃ZrSi₂O₉ from Powder Diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, 115, n. 2, p. 464-468, 1995/03/01/ 1995.

POISEL, R. **Antenna systems and electronic warfare applications**. Artech House, 2012. 1608074846.

POZAR, D. M. **Microwave engineering**. John Wiley & Sons, 2011. 0470631554.

PU, Y.; CHEN, W.; CHEN, S.; LANGHAMMER, H. T. Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics. **Cerâmica**, 51, p. 214-218, 2005.

QIN, J.; LIU, Z.; MA, M.; LIU, F. *et al.* Structure and Microwave Dielectric Properties of Gillespite-Type ACuSi₄O₁₀ (A = Ca, Sr, Ba) Ceramics and Quantitative Prediction of the Q × f Value via Machine Learning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 13, n. 15, p. 17817-17826, 2021/04/21 2021.

QUAN, B.; LIANG, X.; JI, G.; CHENG, Y. *et al.* Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective. **Journal of Alloys and Compounds**, 728, p. 1065-1075, 2017/12/25/ 2017.

RAMASWAMY, Y.; WU, C.; VAN HUMMEL, A.; COMBES, V. *et al.* The responses of osteoblasts, osteoclasts and endothelial cells to zirconium modified calcium-silicate-based ceramic. **Biomaterials**, 29, n. 33, p. 4392-4402, 2008/11/01/ 2008.

RAND, B. Calcination. *In*: BROOK, R. J. (Ed.). **Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials**. Oxford: Pergamon, 1991. p. 49-51.

RANDVIIR, E.; BANKS, C. Electrochemical impedance spectroscopy: An overview of bioanalytical applications. **Analytical methods**, 5, p. 1098-1115, 01/09 2013.

RAO, S. S.; SINGH, A. K. Chapter 7 - Probing the upper atmosphere using GPS. *In*: PETROPOULOS, G. P. e SRIVASTAVA, P. K. (Ed.). **GPS and GNSS Technology in Geosciences**: Elsevier, 2021. p. 135-153.

RAYSSI, C.; KOSSI, S.; JEMAI, D.; KHIROUNI, K. Colossal dielectric constant and non-debye type relaxor in Ca_{0.85}Er_{0.1}Ti_{1-x}Co_{4x/3}O₃ (x=0.15 and 0.2) ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, 759, p. 93-99, 08/30 2018.

SADEGHZADE, S.; LIU, J.; WANG, H.; LI, X. *et al.* Recent advances on bioactive baghdadite ceramic for bone tissue engineering applications: 20 years of research and innovation (a review). **Materials Today Bio**, 17, p. 100473, 2022/12/15/ 2022.

SADEGHZADE, S.; SHAMORADI, F.; EMADI, R.; TAVANGARIAN, F. Fabrication and characterization of baghdadite nanostructured scaffolds by space holder method. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 68, p. 1-7, 2017/04/01/ 2017.

SANTOS, A. R.; MENEZES, D. B.; ELLENA, J.; ANDRADE, M. B. APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS PERTENCENTES A UMA GEOCOLEÇÃO. **Química Nova**, 42, p. 489-496, 2019.

SCHMIDT, W. **Materiais Elétricos - Isolantes e Magnéticos**. 3ª ed. 2010. 9788521205210.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. Elsevier Science, 2010. 9780080560502.

SEBASTIAN, M. T.; WANG, H.; JANTUNEN, H. Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 20, n. 3, p. 151-170, 2016/06/01/ 2016.

SHAMAN, H. N. New S-band bandpass filter (BPF) with wideband passband for wireless communication systems. **IEEE Microwave and Wireless Components Letters**, 22, n. 5, p. 242-244, 2012.

SHEHBAZ, M.; DU, C.; ZHOU, D.; XIA, S. *et al.* Recent progress in dielectric resonator antenna: Materials, designs, fabrications, and their performance. **Applied Physics Reviews**, 10, n. 2, 2023.

SILVA, A. G. P. D.; ALVES JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, 44, p. 225-232, 1998.

SILVA, M. A. S.; FERNANDES, T.; SOMBRA, S. An alternative method for the measurement of the microwave temperature coefficient of resonant frequency (τ_f). **Journal of Applied Physics**, 112, p. 07410, 12/20 2012.

SOMBRA, A.; ROMEU, M.; ARAÚJO, B.; MARIANO, R. *et al.* **Estudo das propriedades dielétricas em microondas da cerâmica BNO (BiNbO₄) com adição de ZnO**. 2012.

SOMIYA, S. **Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties**. Academic press, 2013. 0123854709.

SONG, X.-Q.; DU, K.; ZHANG, X.-Z.; LI, J. *et al.* Crystal structure, phase composition and microwave dielectric properties of Ca₃MSi₂O₉ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, 750, p. 996-1002, 2018/06/25/ 2018.

SU, Y. H.; JING, P. P.; LI, Y. X.; MA, D. L. *et al.* Influence of Cu doping on the biocompatibility of zirconia-toughened alumina ceramics for artificial joints. **Ceramics International**, 49, n. 3, p. 4109-4118, 2023/02/01/ 2023.

TANG, C.; LIU, Y.; YAN, X.; LIU, S. *et al.* Phase composition, crystal structure, and microwave dielectric properties of 0.8Mg₂SiO₄-0.2Ca_{0.9}Sm_{0.2/3}Al_{4x/3}Ti_{1-x}O₃ ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 33, n. 28, p. 22119-22126, 2022/10/01 2022.

TEN OEVER, N. 5G and the notion of network ideology, or: The limitations of sociotechnical imaginaries. **Telecommunications Policy**, p. 102442, 2022/10/22/ 2022.

TENA, M. A.; MENDOZA, R.; TROBAJO, C.; GARCÍA, J. R. *et al.* Green and blue materials for the ceramic industry from pink MgCoxNi_{1-x}SiO₄ (0 ≤ x ≤ 1) solid solutions. **Ceramics International**, 49, n. 8, p. 12021-12033, 2023/04/15/ 2023.

WANG, C.-H.; LIN, X.-C.; SA-SHA, Y.; SHU-QIN, L. I. U. *et al.* Evaluation of the thermal and rheological characteristics of minerals in coal using SiO₂-Al₂O₃-CaO-FeO_x quaternary

system. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 44, n. 9, p. 1025-1033, 2016/09/01/ 2016.

WANG, Y.; DING, S.; HOU, Z.; XIAO, J. *et al.* Structure and microwave dielectric properties of $\text{Li}(\text{Al}_{1-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_{4-x}$ ceramics. **Ceramics International**, 49, n. 3, p. 4290-4297, 2023/02/01/ 2023.

WANG, Y.; ZHANG, X.; SU, R.; CHEN, M. *et al.* 3D Printed Antennas for 5G Communication: Current Progress and Future Challenges. **Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers**, 2, n. 1, p. 100065, 2023/03/01/ 2023.

WU, J.; ZHANG, H.; MENG, N.; KOVAL, V. *et al.* Perovskite $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based materials for dielectric capacitors with ultrahigh thermal stability. **Materials & Design**, 198, p. 109344, 2021/01/15/ 2021.

YAKUB, I.; DU, J.; SOBOYEJO, W. Mechanical properties, modeling and design of porous clay ceramics. **Materials Science and Engineering: A**, 558, p. 21-29, 2012.

YANG, X.; LAI, Y.; ZENG, Y.; YANG, F. *et al.* Spinel-type solid solution ceramic $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ with excellent microwave dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, 898, p. 162905, 2022/03/25/ 2022.

ZHANG, T.; WU, M.; ZHANG, S.; WANG, J. *et al.* Influence of the various doping elements on the microwave dielectric loss of silica. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, n. 38, p. 9279-9283, 2011/09/22/ 2011.

ZHANG, X.; HAN, P.; JAIPRAKASH, A.; WU, C. *et al.* A stimulatory effect of $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ bioceramics on cementogenic/osteogenic differentiation of periodontal ligament cells. **Journal of Materials Chemistry B**, 2, n. 10, p. 1415-1423, 2014. 10.1039/C3TB21663B.

ZHONG, L.; HONG, J.-S.; ZHOU, H.-C. A novel pattern-reconfigurable cylindrical dielectric resonator antenna with enhanced gain. **IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters**, 15, p. 1253-1256, 2015.

ZHU, C.; CAI, Z.; CAO, X.; FU, Z. *et al.* High-dielectric-constant nanograin BaTiO_3 -based ceramics for ultra-thin layer multilayer ceramic capacitors via grain grading engineering. **Advanced Powder Materials**, 1, n. 3, p. 100029, 2022/07/01/ 2022.

ZHU, Z.; SUN, Z.; GUO, Z.; ZHANG, X. Luminescence of $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$: Ce^{3+} blue phosphor with good thermal stability. **Journal of Luminescence**, 207, 11/01 2018.

ZHU, Z.; SUN, Z.; GUO, Z.; ZHANG, X. Luminescence of $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$: Ce^{3+} blue phosphor with good thermal stability. **Journal of Luminescence**, 207, p. 430-434, 2019/03/01/ 2019.

ZOU, Z.-Y.; CHEN, Z.-H.; LAN, X.-K.; LU, W.-Z. *et al.* Weak ferroelectricity and low-permittivity microwave dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_{(1+x)}\text{Si}_2\text{O}_{(7+x)}$ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 37, n. 9, p. 3065-3071, 2017/08/01/ 2017.